



ISSN 2588-3941

نشریه علمی

علوم و مهندسی آب و فاضلاب

سال یازدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۵

نشریه علمی

علوم و مهندسی آب و فاضلاب

سال یازدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۵

انجمن آب و فاضلاب ایران

پیشگفتار

۲

ضرورت ارتقای تصفیه‌خانه‌های آب سطحی در چارچوب برنامه ایمنی آب به‌منظور کنترل و حذف آلاینده‌های نوظهور
افشین تکدستان

مقالات علمی

۴

مروری بر روش‌های عملیاتی به‌منظور پیش‌گیری از بروز رسوبات سیلیس در واحدهای تصفیه آب
کوروش اسفندیاری، اشکان اربابی، حامد صفاریان و رامین زارعی

۱۷

بهینه‌سازی گزینه‌های زیست‌پالایی در آبخوان‌های آلوده نفتی: مطالعه موردی پالایشگاه نفت شیراز
سروش امیراکبری و سعید علیمحمدی

۳۳

بهینه‌سازی فرآیند کاهش آنتی‌بیوتیک از پساب بیمارستان با استفاده از راکتور UASB
امیر علی عمادی خیاو، رویا مافی غلامی، اصغر داود، امیرحسین محوی و لیدا سلیمی

۴۷

ارزیابی روش‌های مدل‌سازی بردار متغیر تصمیم در طراحی بهینه چندفازی شبکه‌های توزیع آب
محمد مهدی ریاحی، امین ابراهیم بخشی پور، کارلو جودیچیان، علی حقیقی و انریکو کریاکو

۶۳

تأثیر نانومیله‌های اکسید تنگستن بر شار آب، دفع نمک و خاصیت ضدگرفتگی غشاهای پلی‌اتر سولفون
نازنین همنبرد، مریم درگاهی، عباس اکبرزاده و علیرضا ولی‌پور مرندي

۷۵

بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده
به‌روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)
سجاد شهسواری و محمد صالح شفیعیان

علوم و مهندسی آب و فاضلاب

سال ۱۱، شماره ۱، بهار ۱۴۰۵

این نشریه دارای مجوز کمیسیون بررسی نشریات علمی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، به شماره ۱۲۹/۳/۱۸/۲۹۰ مورخ ۱۳۹۵/۱۲/۱۶ و مجوز وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی به شماره ۸۶۰۹۲ مورخ ۱۳۹۸/۱۰/۳۰ است.

انجمن آب و فاضلاب ایران

دکتر مسعود تابش

دکتر علی حقیقی

صاحب امتیاز

مدیر مسئول

سر دبیر

اعضای

هیئت تحریریه



دکتر مسعود تابش: استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تهران
دکتر تیکو تانیمبو: دانشیار، دانشگاه ویت واتر سراند، ژوهانسبورگ، آفریقای جنوبی
دکتر علی ترابیان: استاد دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران
دکتر افشین تکدستان: استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز
دکتر محمدرضا جلیلی قاضی زاده: دانشیار دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی
دکتر عبدالله رشیدی مهرآبادی: دانشیار دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی
دکتر دراگان ساویچ: استاد، دانشگاه اگزتر، انگلستان
دکتر سید حسین سجادی فر: شرکت آب و فاضلاب تهران و استادیار دانشگاه آزاد اسلامی
دکتر محمدحسین صراف زاده: استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران و رئیس کرسی یونسکو در باز یافت آب

دکتر حمیدرضا صفوی: استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر ناصر طالب بیدختی: استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه شیراز
دکتر راضیه فرمانی: دانشیار، دانشگاه اگزتر، انگلستان
دکتر اورازیو گیوستولیسی: استاد، دانشگاه پلی تکنیک باری، ایتالیا
دکتر سارا نظیف: دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تهران
دکتر منوچهر وثوقی: استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر جعفر یزدی: دانشیار دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی

دکتر هاشم امینی: مدیرعامل شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور
مهندس علی اصغر قانع: رئیس کانون هماهنگی دانش، صنعت، بازار آب و فاضلاب، معاونت علمی ریاست جمهوری
مهندس مجید قنادی: مدیر دفتر تحقیقات، توسعه فناوری و ارتباط با صنعت، شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور
مهندس حمیدرضا هنری: عضو هیئت علمی بازنشسته دانشگاه علوم پزشکی تهران

شورای سیاستگذاری

صنعت آب و فاضلاب

ناهِید اختری

ناهِید اختری، دکتر سید احمدرضا شاهنگیان

انجمن آب و فاضلاب ایران

تهران، خیابان طالقانی، بین وصال و قدس، پلاک ۴۲۹، طبقه ۴، واحد ۷

۰۲۱-۸۸۹۵۶۰۹۷

۰۲۱-۸۸۳۹۱۳۹۰

2588-3941

2588-396X

info@jwvse.ir

کارشناس اجرایی:

طراح و صفحه آرا:

ناشر:

آدرس:

تلفن:

نمابر:

شاپا چاپی:

شاپا الکترونیکی:

ایمیل:

ضرورت ارتقای تصفیه‌خانه‌های آب سطحی در چارچوب برنامه ایمنی آب به منظور کنترل و حذف آلاینده‌های نوظهور.....۲
افشین تكدستان

مقالات علمی

مروری بر روش‌های عملیاتی به منظور پیش‌گیری از بروز رسوبات سیلیس در واحدهای تصفیه آب.....۴
کوروش اسفندیاری، اشکان اربابی، حامد صفاریان و رامین زارعی

بهینه‌سازی گزینه‌های زیست‌پالایی در آبخوان‌های آلوده نفتی: مطالعه موردی پالایشگاه نفت شیراز.....۱۷
سروش امیراکبری و سعید علیمحمدی

بهینه‌سازی فرآیند کاهش آنتی‌بیوتیک از پساب بیمارستان با استفاده از راکتور UASB.....۳۳
امیر علی عمادی خیاو، رویا مافی غلامی، اصغر داود، امیرحسین محوی و لیدا سلیمی

ارزیابی روش‌های مدل‌سازی بردار متغیر تصمیم در طراحی بهینه چندفازی شبکه‌های توزیع آب.....۴۷
محمد مهدی ریاحی، امین ابراهیم بخشی پور، کارلو جودیچانی، علی حقیقی و انریکو کریاکو

تأثیر نانومیله‌های اکسید تنگستن بر شار آب، دفع نمک و خاصیت ضد گرفتگی غشاهای پلی‌اتر سولفون.....۶۳
نازنین همنبرد، مریم درگاهی، عباس اکبرزاده و علیرضا ولی‌پور مرندی

بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده.....۷۵
به‌روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)
سجاد شهسواری و محمد صالح شفیعیان



ضرورت ارتقای تصفیه‌خانه‌های آب سطحی در چارچوب برنامه ایمنی آب به منظور کنترل و حذف آلاینده‌های نوظهور



دکتر افشین تکدستان

استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

نفوذ فاضلاب تصفیه‌نشده یا کم‌تصفیه، و شست‌وشوی سطحی ناشی از بارش‌ها به رودخانه‌ها صورت می‌گیرد. در بسیاری از حوضه‌های آبریز کشور، به‌ویژه در پایین‌دست شهرهای بزرگ و مناطق دارای کشاورزی فشرده، این آلاینده‌ها به دلیل کمبود تصفیه پیشرفته و رهاسازی پساب‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم وارد رودخانه‌ها شوند و کیفیت منابع آب را تحت تأثیر قرار دهند.

تصفیه‌خانه‌های متداول آب سطحی، که عمدتاً بر فرآیندهای متداول فیزیکی-شیمیایی متکی هستند، برای کنترل این آلاینده‌های نوظهور پیچیده طراحی نشده‌اند. در واقع، بسیاری از این آلاینده‌ها به راحتی می‌توانند از سد تصفیه‌خانه آب عبور کرده و به شبکه توزیع آب برسند. این وضعیت، لزوم بازنگری در تصفیه‌خانه‌های آب سطحی به‌ویژه رودخانه‌ها در طراحی زیرساخت‌ها را فریاد می‌زند. اما سوال این‌جا است: چگونه می‌توانیم یک استراتژی جامع برای مواجهه با این تهدیدات متغیر تعریف کنیم؟ پاسخ در پیوند میان «فناوری‌های پیشرفته تصفیه» و «مدیریت ریسک هوشمندانه» نهفته است.

برنامه ایمنی آب (WSP) قطب‌نمای گذار از انفعال به

پایداری: سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای پاسخ به چالش‌های پیچیده کیفیت آب، مدل برنامه ایمنی آب (Water Safety Plan - WSP) را معرفی کرده است. WSP برخلاف روش‌های متداول آب سطحی که تنها بر آزمایش‌های نهایی در خروجی تصفیه‌خانه تمرکز داشتند، رویکردی جامع (End-to-End) را از حوزه آبریز تا نقطه مصرف آب به‌دست مصرف‌کننده دنبال می‌کند. در مواجهه با آلاینده‌های نوظهور، WSP به ما کمک خواهد کرد که شناسایی خطرات باید بسیار فراتر از لیست‌های استاندارد باشد. این برنامه بر سه رکن اساسی زیر استوار است:

۱- **ارزیابی ریسک در منبع:** شناسایی کانون‌های ورود آلاینده‌های نوپدید (مانند پساب‌های شهری، بیمارستانی و کشاورزی) به منابع آب از جمله رودخانه‌ها؛

۲- **کنترل عملیاتی:** تعریف نقاط کنترلی حساس که فرآیندهای تصفیه آب باید در آن‌ها برای حذف آلاینده‌های نوظهور ارتقا یابند؛

۳- **پایش مستمر:** استفاده از داده‌های لحظه‌ای برای اطمینان از کارایی سدهای تصفیه.

در واقع، ارتقای تصفیه‌خانه‌ها برای حذف آلاینده‌های نوظهور، یک پروژه سلیقه‌ای نیست، بلکه یک «الزام عملیاتی» است که در استانداردهای WSP تعریف می‌شود. تصفیه‌خانه زمانی «ایمن» محسوب می‌شود که بتواند در برابر نوسانات کیفیت آب ورودی، به‌ویژه در حضور آلاینده‌های مدرن، پایداری یا ظهور خود را حفظ

آلاینده‌های نوظهور (Emerging Contaminants) مانند بقایای داروها، محصولات مراقبت شخصی، مواد شیمیایی صنعتی و میکروپلاستیک‌ها و غیره تهدیدی جدی برای سلامت عمومی و اکوسیستم‌های آبی هستند که تصفیه‌خانه‌های متداول آب سطحی قادر به حذف کامل آن‌ها نیستند.

بیداری در برابر تهدیدی نامرئی؛ پارادایم جدید در

سلامت آب: در دهه‌های گذشته، مدیریت منابع آب عمدتاً بر حذف آلاینده‌های میکروبی و ذرات معلق و کدورت آب متمرکز بود و موفقیت در این امر، سلامت عمومی را به سطح مطلوبی رساند. اما امروزه، به‌ویژه در دهه‌های اخیر منابع آبی ما به‌ویژه منابع آب سطحی با "آلاینده‌های نوظهور" درگیرند؛ ترکیباتی مانند بقایای داروها، هورمون‌ها، مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز و نانوذرات که حتی در غلظت‌های بسیار ناچیز (نانوگرم یا میکروگرم در لیتر)، می‌توانند اثرات بیولوژیکی پایداری بر جای بگذارند.

آلاینده‌های نوظهور در آب‌های سطحی و رودخانه‌های کشور ایران شامل طیف گسترده‌ای از بقایای دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌ها، مواد شوینده و سورفکتانت‌ها، آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌های کشاورزی، ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز، فلزات سنگین در مقیاس‌های خاص، میکروپلاستیک‌ها، نانوذرات و برخی ترکیبات صنعتی پایدار هستند که ورود آن‌ها عمدتاً از طریق پساب‌های شهری و خانگی، فاضلاب بیمارستان‌ها و مراکز درمانی، زه‌آب‌های کشاورزی، پساب صنایع غذایی و شیمیایی،

کند.

به سوی آینده؛ هم‌افزایی فناوری و استراتژی تصفیه‌خانه

آب: با توجه به افزایش تراکم جمعیت و تغییرات کاربری اراضی در اطراف حوضه‌های آبریز، ضرورت وجود فرآیندهای تکمیلی تصفیه در تصفیه‌خانه‌های آب این منطقه بسیار احساس می‌شود. برای ارتقای سطح ایمنی آب شرب در کشور، باید رویکردی ترکیبی اتخاذ شود که شامل افزودن مراحل جذب سطحی با کربن فعال (برای حذف بو، طعم و مواد آلی) و در صورت امکان، پیاده‌سازی سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) و غیره باشد تا بتوان از تهدیدات شیمیایی نامرئی پیشگیری کرد. در واقع، هدف باید از «تصفیه برای شفافیت و سلامت میکروبی» به سمت «تصفیه برای حذف کامل ترکیبات شیمیایی پیچیده نوظهور» حرکت کند تا استانداردهای جهانی سلامت آب به‌طور کامل محقق شود.

برای پیاده‌سازی موفق WSP و مقابله با آلاینده‌های نوظهور، ما نیازمند «ارتقای فناوری» تصفیه‌خانه‌های آب سطحی هستیم. بهره‌گیری از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، کربن فعال گرانوله (GAC) در ارتقای فیلتراسیون، کربن فعال پودری (PAC) در ارتقای فرایند انعقاد و لخته‌سازی و غشاهای نانوفیلتراسیون و یا اسمز معکوس و غیره دیگر یک تجمیع مهندسی نیست؛ بلکه ابزارهای اجرایی لازم برای تحقق اهداف WSP است. با این حال، کاربرد این تکنولوژی به تنهایی در افزایش پارامترهای کیفی آب شرب کافی نیست. ارتقای تصفیه‌خانه‌ها باید بخشی از یک اکوسیستم مدیریت ریسک باشد. ما باید بپذیریم که امنیت آبی در قرن بیست و یکم، نه فقط در «کمیت قطرات، بلکه در «کنترل آلاینده‌های نوظهور در آب» آن‌ها نهفته است. نوسازی زیرساخت‌ها با تکیه بر استانداردهای بین‌المللی WSP، به ما اجازه می‌دهد تا از مدیریت واکنشی (پس از وقوع آلودگی) به مدیریت پیشگیرانه حرکت کنیم.

این مسیر، هزینه‌های اولیه‌ای به همراه دارد، اما هزینه نادیده گرفتن این آلاینده‌های خطرناک نوپدید در آب، بسیار گزاف‌تر و غیرقابل جبران خواهد بود. وقت آن رسیده است که با بهره‌گیری از فناوری‌های نوین و چارچوب‌های جهانی، اطمینان یابیم که آب جاری در شریان‌های شهرهایمان، نه تنها مناسب، بلکه در برابر تهدیدات نامرئی آلاینده‌های نوظهور آینده نیز ایمن است. این مسئولیت اخلاقی و فنی ما در قبال نسل‌های آینده است. این پیشگفتار، تلاشی است برای ترسیم نقشه راهی که در آن فناوری‌های نوین تصفیه آب، در کنار سیاست‌گذاری‌های هوشمندانه، ضامن پایداری منابع آبی ما باشند. وقت آن رسیده

است که امنیت آبی را نه فقط در کمیت قطرات آب، بلکه در کنترل آلاینده‌های نوپدید در آب تعریف کنیم. نوآوری در تصفیه آب، تنها راه برای تضمین سلامت نسل‌های آینده در برابر این تهدیدات نامرئی محسوب می‌شود.

Review Paper

مقاله مروری

A Review of Operational Methods for Preventing Silica Scaling in Water Treatment Plants

مروری بر روش‌های عملیاتی به منظور پیش‌گیری از بروز رسوبات سیلیس در واحدهای تصفیه آب

Kourosh Esfandiari^{1*}, Ashkan Arbabi², Hamed Saffarian² and Ramin Zarei²

کوروش اسفندیاری^{۱*}، اشکان اربابی^۲، حامد صفاریان^۲ و رامین زارعی^۲

1- Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, Behshahr, Iran.

۱- استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، ایران.

2- Fanavar Eimen Lotus Co., Aq-Qala Industrial Estate, Gorgan, Iran.

۲- شرکت فناوری ایمن لوتوس، شهرک صنعتی آق‌قلا، گرگان، ایران.

*Corresponding Author Email: k.esfandiari@mazust.ac.ir

*نویسنده مسئول، ایمیل: k.esfandiari@mazust.ac.ir

Received: 27/05/2025

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۰۶

Revised: 21/09/2025

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۶/۳۰

Accepted: 27/09/2025

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۰۵

© IWWA

© انجمن آب و فاضلاب ایران

Abstract

چکیده

Water scarcity has driven the widespread adoption of Reverse Osmosis (RO) membrane processes for water purification. In reverse osmosis plants, water is pressurized and passes through a semi-permeable membrane and the impurities are separated and the pure water is generated. However, the formation of mineral scale on the membrane surface significantly reduces the technology's efficiency, shortens membrane lifespan, and increases operational costs. Silica, a common water impurity, precipitates due to the polymerization of silicic acid. Since silica scale removal is challenging and often requires strong, environmentally harmful chemical cleaners, preventing its formation is crucial. Preventive strategies include membrane surface modification, adjusting the pH and temperature of the feed water to increase silica solubility, reducing the concentration of other contributing minerals, pre-treating feed water to lower silica concentration, and using appropriate antiscalants to inhibit silica polymerization. This review article examines the latest operational research to compile practical solutions for experts managing reverse osmosis water treatment facilities.

با توجه به چالش‌های کمبود آب، فرآیندهای غشایی اسمز معکوس برای تصفیه آب گسترش یافته‌اند. در این روش، آب با فشار از غشای نیمه‌تراوا عبور کرده و ناخالصی‌ها جدا می‌شوند. با این حال، تشکیل رسوب املاح موجود در آب بر سطح غشا، کارایی این فناوری را کاهش داده، عمر مفید غشا را کم و هزینه‌ها را افزایش می‌دهد. سیلیس، از رایج‌ترین املاح آب، در اثر پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک رسوب می‌کند. از آنجایی که حذف رسوبات سیلیس دشوار و نیازمند شوینده‌های شیمیایی قوی و مضر برای محیط‌زیست است، پیش‌گیری از تشکیل رسوب سیلیس از اهمیت بالایی برخوردار است. راهکارهای پیش‌گیرانه شامل اصلاح سطح غشا، تنظیم pH و دمای آب ورودی برای افزایش انحلال‌پذیری سیلیس، کاهش غلظت سایر املاح موجود در آب که به تشکیل رسوب کمک می‌کنند، پیش‌تصفیه آب ورودی برای کاهش غلظت سیلیس و استفاده از آنتی‌اسکالانت‌های مناسب برای ممانعت از پلیمریزاسیون سیلیس است. لذا در این مقاله مروری، تلاش شده است ضمن بررسی آخرین پژوهش‌های موجود از دیدگاه عملیاتی، راهکارهای عملیاتی مناسب برای استفاده توسط کارشناسان واحدهای تصفیه آب به روش اسمز معکوس مورد جمع‌بندی قرار گیرد.

Keywords: Water Treatment, Membrane Separation, Reverse Osmosis, Silica Scaling, Antiscalant.

کلمات کلیدی: تصفیه آب، جداسازی غشایی، اسمز معکوس، رسوبات سیلیس، آنتی اسکالانت.

۱- مقدمه

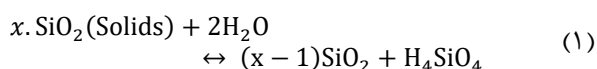
ممکن که با هدف صرفه‌جویی در هزینه‌های عملیاتی و کاهش میزان هدر رفت آب صورت‌می‌پذیرد، سیستم غشایی هرچه بیشتر به یک نقطه حدی در تشکیل رسوبات نزدیک می‌شود (Zhang et al., 2022). از جمله رسوبات مرسوم ایجاد شده بر روی سطح غشاهای اسمز معکوس می‌توان به سیلیس، رسوبات کربناتی (نظیر کربنات کلسیم و باریم)، رسوبات سولفاتی (نظیر سولفات کلسیم، باریم و استرانسیم)، هیدروکسیدهای فلزی (نظیر هیدروکسید آهن، آلومینیوم، منیزیم و منگنز) و همچنین فلوئورید کلسیم و فسفات کلسیم اشاره نمود. این رسوبات براساس غلظت املاح اصلی تشکیل‌دهنده آن‌ها در پساب خروجی و شرایط دما، pH و غلظت سایر املاح، بر روی سطح غشا رسوب می‌کنند. شکل ۱، نمایشی از شرایط تشکیل برخی از رسوبات مرسوم در حضور غلظت‌های مختلف املاح تشکیل‌دهنده آن‌ها و pH آب را نشان می‌دهد (Saltworks Technologies Inc, 2018). در این شکل، اعداد نوشته شده بر روی نام رسوبات نشان‌دهنده میزان انحلال‌پذیری آن رسوب در آب (برحسب میلی گرم بر لیتر) و اعداد نوشته شده در پایین نام رسوبات، حداقل غلظت هر یک از یون‌های تشکیل‌دهنده آن رسوب (برحسب میلی گرم بر لیتر) است. به‌عنوان مثال، در رابطه با رسوب کربنات کلسیم (CaCO_3)، حداکثر میزان انحلال‌پذیری این رسوب در آب برابر با ۶/۱۷ میلی گرم بر لیتر بوده و این رسوب در pH‌های بالاتر از ۵ و در شرایطی که غلظت یون‌های کربنات و کلسیم بیشتر از به ترتیب ۳/۷ و ۲/۵ میلی گرم بر لیتر باشد، تشکیل خواهد شد.

آب به‌عنوان یک منبع ضروری برای فعالیت‌های انسانی و سلامت اکوسیستم به‌شمار می‌آید. با این وجود در سال‌های اخیر جامعه جهانی به‌دلیل رشد سریع جمعیت و تغییرات اقلیمی با چالش‌های دوگانه آلودگی و کمبود آب مواجه شده است. از این‌رو، روش‌های مختلف شیرین‌سازی (تصفیه) آب به‌ویژه فرآیندهای غشایی مبتنی بر اسمز معکوس، توجه فراوانی را به خود جلب و امکان تصفیه آب از منابع غیرمعارف از جمله آب دریا، آب شور و فاضلاب را امکان‌پذیر نموده است. در تصفیه غشایی آب به‌روش اسمز معکوس، با ایجاد فشاری بیشتر از فشار اسمزی، آب از میان یک غشای نیمه‌تراوا عبور کرده و ناخالصی‌ها، مواد محلول و یون‌ها از آن جدا می‌شود. با توجه به این‌که عبور آب از میان غشا، منجر به تغلیظ فاز موجود در پشت غشا خواهد شد، عملکرد و کارایی فناوری‌های غشایی به‌طور قابل‌توجهی توسط تشکیل رسوب املاح بر روی سطح غشا محدود می‌شود (Rolf et al., 2022; Tong et al., 2019). تشکیل یا رسوب املاح بر روی سطح غشا علاوه بر کاهش نرخ بازیابی آب و افت کیفیت آب تولیدی، منجر به کاهش عمر مفید غشا به‌دلیل عملیات برنامه‌ریزی نشده و متعدد شستشوی غشا می‌شود. این درحالی است که در واحدهای صنعتی، با افزایش نرخ بازیابی آب تا حد

2550 سولفات کلسیم CaSO₄ Ca ²⁺ 751 SO ₄ ²⁻ 1799	120 سیلیس SiO₂ SiO ₂ 120 pH <10	15 فلوئورید کلسیم CaF₂ Ca ²⁺ 7.7 pH >2 F ⁻ 7.3	6.17 کربنات کلسیم CaCO₃ Ca ²⁺ 2.5 pH >5 CO ₃ ²⁻ 3.7	132 سولفات استرانسیم SrSO₄ Sr ²⁺ 63 SO ₄ ²⁻ 69	1.0 هیدروکسید آلومینیوم Al(OH)₃ Al ³⁺ 0.37 pH >3	9.6 هیدروکسید منیزیم Mg(OH)₂ Mg ²⁺ 4.0 pH >10
20 فسفات کلسیم Ca₃(PO₄)₂ Ca ²⁺ 7.8 pH >5 PO ₄ ³⁻ 12.2	24 کربنات باریم BaCO₃ Ba ²⁺ 17 pH >5 CO ₃ ²⁻ 7.3	2.45 سولفات باریم BaSO₄ Ba ²⁺ 1.4 SO ₄ ²⁻ 1.0	1.43 هیدروکسید آهن Fe(OH)₃ Fe ²⁺ 0.75 pH >3	1.43 هیدروکسید منگنز Mn(OH)₂ Mn ²⁺ 2.0 pH >3		

شکل ۱- شرایط تشکیل انواع رسوبات بر روی غشای اسمز معکوس (Saltworks Technologies Inc, 2018)

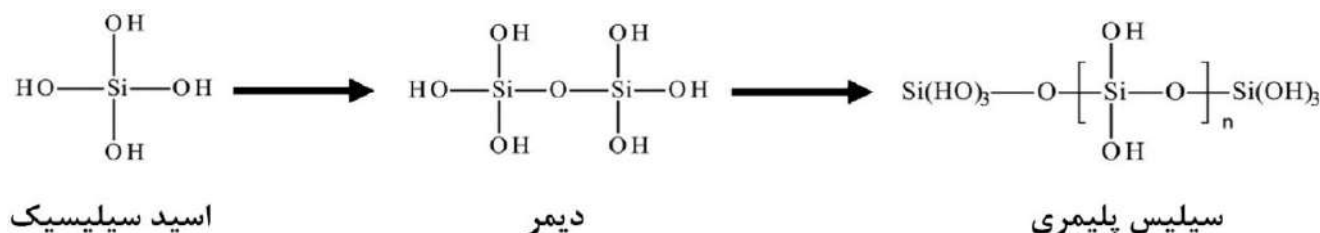
(واکنش ۱) شامل هیدرولیز پیوندهای $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ است که منجر به تولید اسیدسیلیسیک (H_4SiO_4) می‌شود (Park et al., 2020).



سیلیس یکی از رایج‌ترین املاح موجود در آب‌های طبیعی بوده که معمولاً در غلظتی بین ۱ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر، به دو صورت کریستالی یا آمورف وجود دارد (Tong et al., 2017; Park et al., 2020). سیلیس موجود در آب‌های طبیعی از انحلال سنگ‌ها و مواد معدنی به‌دست می‌آید. واکنش اصلی انحلال

اسیدسیلیسیک محلول که سیلیس واکنش‌پذیر نیز نامیده می‌شود، یک اسید چهار ظرفیتی ضعیف بوده که تا زمانی که غلظت آن کمتر از ۲ میلی‌مولار باشد در حالت مونومر باقی می‌ماند (Sheikholeslami and Tan, 1999). هنگامی که غلظت اسیدسیلیسیک به یک آستانه غلظتی خاص می‌رسد، رسوب‌گذاری سیلیس به‌واسطه پلیمریزاسیون مونومرهای اسیدسیلیسیک که پیوندهای $Si-O-Si$ را از طریق آب‌زدایی تشکیل داده‌اند صورت می‌پذیرد (شکل ۲) (Milne et al., 2014;).

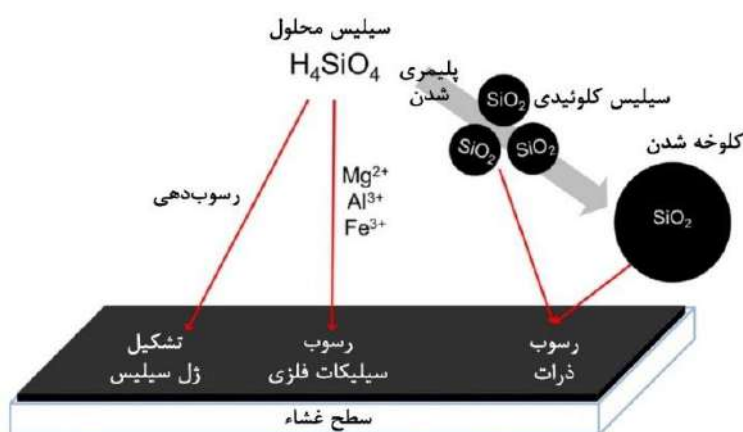
اسیدسیلیسیک محلول که سیلیس واکنش‌پذیر نیز نامیده می‌شود، یک اسید چهار ظرفیتی ضعیف بوده که تا زمانی که غلظت آن کمتر از ۲ میلی‌مولار باشد در حالت مونومر باقی می‌ماند (Sheikholeslami and Tan, 1999). هنگامی که غلظت اسیدسیلیسیک به یک آستانه غلظتی خاص می‌رسد، رسوب‌گذاری سیلیس به‌واسطه پلیمریزاسیون مونومرهای اسیدسیلیسیک که پیوندهای $Si-O-Si$ را از طریق آب‌زدایی تشکیل داده‌اند صورت می‌پذیرد (شکل ۲) (Milne et al., 2014;).



شکل ۲- پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک (Park et al., 2020)

(et al., 2024). اگرچه هسته‌زایی ناهمگن ناشی از پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک به‌عنوان مکانیسم اصلی رسوب سیلیس پیشنهاد شده است (Mi and Elimelech, 2013; Xie and Gray, 2017)، با این حال ته‌نشینی سیلیس کلئیدی نیز ممکن است نقش مهمی در بروز گرفتگی غشایی در سیستم‌های اسمز معکوس ایفا نماید (Milne et al., 2014; Semiat et al., 2003).

هنگامی که غلظت سیلیس موجود در پساب خروجی از واحدهای اسمز معکوس، بیش از میزان حلالیت سیلیس (معمولاً ۱۸۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH محدوده خنثی) (Tong et al., 1979; Iler, 2017) شود، واکنش شیمیایی بین گروه‌های عاملی سیلانول ($Si-OH$) و گروه‌های کربوکسیل ($COOH$) موجود بر روی سطح غشا، منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی، هسته‌زایی ناهمگن و رسوب مونوسیلیکات بر روی سطح غشا می‌شود (Sun)



شکل ۳- انواع حالات تشکیل رسوبات سیلیس بر روی سطح غشا (Park et al., 2020)

رسوبات سیلیس بر روی سطح غشا در آن واحدها زیاد است، از راه کارهای پیش‌گیرانه که در ادامه مورد بررسی و جمع‌بندی قرار می‌گیرند، بهره‌گیرند. لذا در این پژوهش، روش‌های پیش‌گیری از بروز رسوب سیلیس بر روی سطح غشای اسمز معکوس و تحقیقات اخیر در این زمینه بررسی خواهد شد.

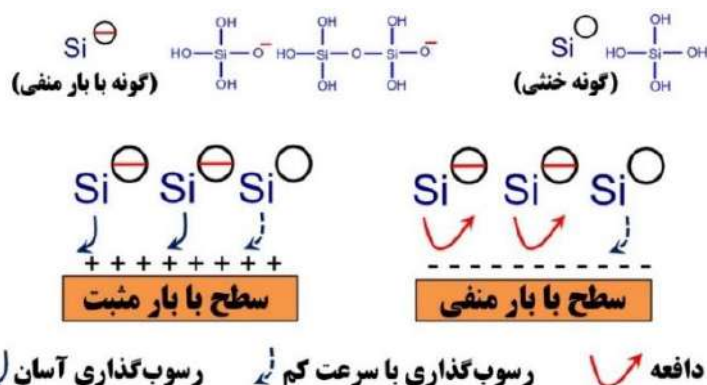
با توجه به این که حذف رسوبات سیلیس از سطح غشا عمدتاً بسیار سخت و بعضاً غیرممکن بوده (Zhang et al., 2022) و نیازمند استفاده از شوینده‌های شیمیایی قوی (نظیر آمونیوم بی‌فلوئوراید و هیدروژن فلئوئوراید) با چالش‌های محیط‌زیستی فراوانی است (Amjad, 2016)، لذا بهتر است که کارشناسان فنی واحدهای تصفیه آب به روش اسمز معکوس که احتمال تشکیل

۲- روش جستجو و انتخاب منابع

در این پژوهش با استفاده از آخرین یافته‌های علمی موجود در قالب مقالات، کتب و اختراعات معتبر، تصویری جامع از راه کارهای موجود در مواجهه با تشکیل رسوبات سیلیس بر روی سطح غشاهای اسمز معکوس ارائه می‌شود. در جستجوهای صورت گرفته منابع علمی مربوط به ۵ سال اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته و در کنار آن به متون معتبر علمی قدیمی‌تر نیز برای درک و انتقال بهتر مبانی علمی توجه شده است. همچنین در انتخاب پایگاه‌های علمی محدودیتی لحاظ نشده و کیفیت و اعتبار متن علمی و تعداد بالای استناد به آن‌ها، در اولویت انتخاب آن متن قرار داشته است. به علاوه به منظور جستجوی متون علمی از واژگان کلیدی متعدد نظیر "Silica Chemistry of Silica Scale"، "Formation Mechanism Mechanisms of Action for Silica Scale"، "Prevention Strategies for Silica Scaling"، "Prevention Effect of Surface Charges on Silica Scale Formation" و "Types of Antiscalant Chemicals for Silica Scale" استفاده شده است. به منظور جستجوی متون علمی، علاوه بر موتورهای جستجوی مرسوم نظیر www.scholar.google.com، از سایت‌های مجهز به ابزارهای هوش مصنوعی نظیر سایت www.scispace.com نیز استفاده شده است.

۳- راه کارهای پیش‌گیری از تشکیل رسوبات سیلیس

طی دو دهه اخیر، راه کارهای متعددی نظیر اصلاح بار سطحی



شکل ۴- تأثیر بار سطحی غشا بر شدت رسوب گذاری سیلیس (Tong et al., 2017)

بار منفی به ترتیب کربوکسیل (COOH) و هیدروکسیل (OH) بر روی سطح غشا برخورد دارند (شکل ۵)، با این وجود همچنان بروز رسوبات سیلیس بر روی سطح این غشاها مشهود است.

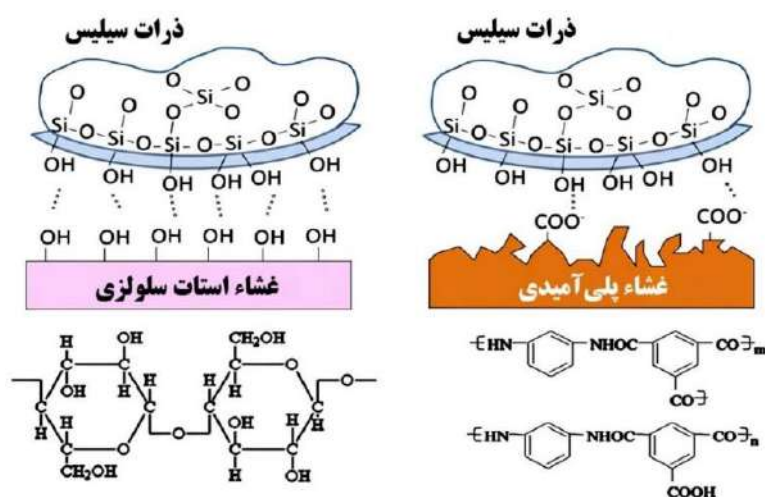
ذکر این نکته حائز اهمیت است که اگرچه غشاهای مرسوم مورد استفاده در سیستم‌های اسمز معکوس، یعنی غشاهای پلی‌آمیدی (PA) و استات سلولزی (CA)، از گروه‌های عاملی با

غشا، افزایش انحلال پذیری سیلیس با تنظیم pH و دمای آب، کنترل رسوب سیلیس مبتنی بر کاهش سایر املاح موجود در آب، کاهش غلظت سیلیس محلول از طریق فرآیندهای پیش تصفیه و استفاده از آنتی اسکالانت‌های مناسب برای ممانعت از پلیمریزاسیون سیلیس و پراکندگی آن، برای کنترل رسوبات سیلیس در سیستم‌های تصفیه آب‌های صنعتی توسعه و اجرا شده‌اند (Iler, 1979) که در ادامه بررسی دقیق‌تر هر یک از آن‌ها انجام خواهد شد.

۳-۱- بررسی تأثیر بار سطحی غشا (انتخاب غشای مناسب)

Tong et al. (2017) ارتباط بین خصوصیات سطحی غشای اسمز معکوس و میزان رسوب گذاری سیلیس را بررسی کرده و نشان دادند که غشاهای دارای لایه‌ای از بهبود دهنده‌های سطحی با بار مثبت (نظیر پلی اتیلن ایمین، PEM)، گونه‌های سیلیس با بار منفی را جذب کرده و منجر به افزایش تشکیل رسوبات سیلیس می‌شوند. این در حالی است که غشاهای با لایه‌ای از بهبود دهنده‌های سطحی با بار منفی (نظیر پلی آکریلیک اسید، PAA) آن‌ها را دفع نموده و از تشکیل رسوب پیش‌گیری می‌کنند. این موضوع به دلیل بار منفی گونه‌های سیلیس شامل مونومرها، دیمرها، تریمرها، دگرشکل‌ها و ساختارهای سیلیس پلیمری است (شکل ۴). در همین راستا، Rathinam et al. (2019) نشان دادند که سطوح دارای گروه‌های عاملی با بار منفی یا خنثی نظیر گروه‌های آمین (NH₂)، هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل (COOH)، متیل (CH₃) و ترکیبی از آن‌ها، دارای تمایل کمتری به جذب سیلیس هستند.

نظیر پوشش‌های زوئیترونیک، پلی‌اتیلن گلیکولاته یا ترکیبات اکسید گرافن نیز با هدف افزایش مقاومت در برابر آلودگی و بهبود عملکرد جداسازی در فرآیندهای فیلتراسیون غشایی (به‌ویژه در تصفیه آب و پساب)، به‌عنوان روش‌هایی نوین موردتوجه قرار گرفته است. این ساختارهای کامپوزیتی با استفاده از روش‌های مختلفی نظیر تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از منظر ساختاری و با استفاده از آزمون‌هایی نظیر تغییر شار عبوری، وزن‌سنجی قبل و بعد از رسوب‌گذاری، شستشوی برگشتی و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، از منظر میزان چسبندگی املاح به سطح، مورد ارزیابی قرار می‌گیرند (He et al., 2016; Ziemann et al., 2024; Yang et al., 2022; Hu et al., 2023; Mahdavi and Rahimi, 2018).



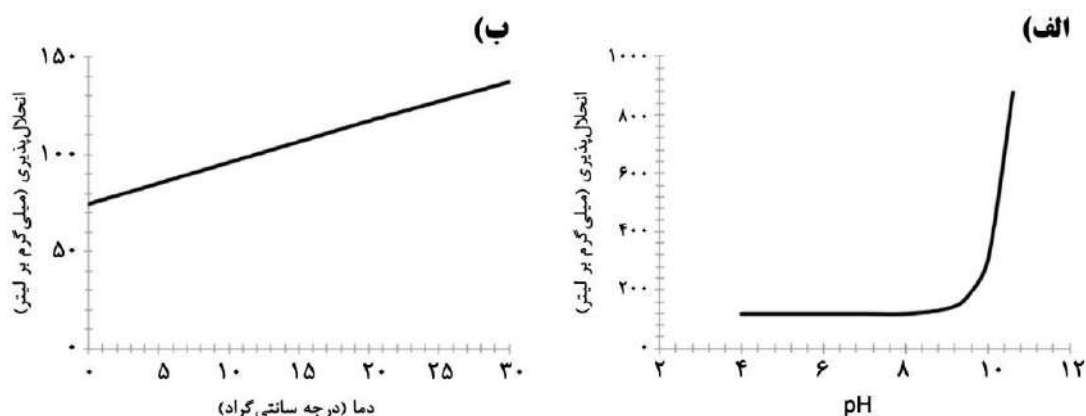
شکل ۵- گروه‌های عاملی موجود بر سطح غشاهای پلی‌آمیدی و استات سلولزی (Mi and Elimelech, 2013)

pH بالای خوراک ممکن است با تشکیل رسوبات ناشی از سختی آب و یون‌های فلزی مانند آهن، آلومینیوم و منگنز همراه باشد. از این‌رو پیشنهاد می‌شود به‌منظور افزایش pH آب برای کنترل رسوبات سیلیس، از سیستم‌های پیش‌تصفیه مناسب برای حذف سختی آب و یون‌های فلزی استفاده شود (Subramani et al., 2011). به‌عنوان نمونه، در فناوری اسمز معکوس با راندمان بالا (HERO™)، از تزریق هیدروکسید سدیم برای افزایش pH آب تا محدوده ۱۰-۱۱ پیش از ورود آن به واحد RO استفاده می‌شود. همچنین برای عملکرد بهتر واحد غشایی در این فناوری، از تعدادی واحدهای پیش‌تصفیه آب شامل نرم‌سازی به‌منظور حذف سختی آب، تبادل یونی با اسید ضعیف برای حذف قلیائیت، اسیدی‌سازی برای تبدیل باقی‌مانده قلیائیت به دی‌اکسیدکربن و گاززدایی برای حذف دی‌اکسید کربن محلول استفاده می‌شود (شکل ۷).

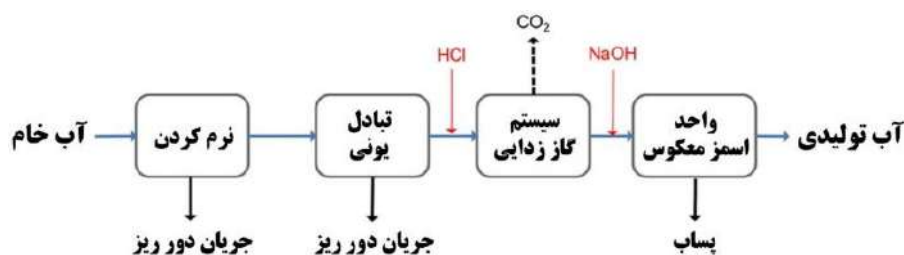
علاوه بر این، براساس بررسی‌های انجام‌شده توسط (Mi and Elimelech, 2013)، مشخص شده است با وجود برهم‌کنش قوی‌تر ذرات سیلیس با سطح غشاهای استات سلولزی در مقایسه با غشاهای پلی‌آمیدی (به‌دلیل پیوندهای هیدروژنی)، عملاً به‌دلیل سطح ناهموار غشاهای پلی‌آمیدی در مقایسه با غشاهای استات سلولزی (Mi and Elimelech, 2010)، شدت تشکیل رسوبات سیلیس بر روی سطح غشاهای پلی‌آمیدی بیشتر است. لذا می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که در حضور غلظت بالایی از املاح سیلیس و با بررسی دقیق سایر پارامترهای فنی آب ورودی و پساب خروجی و توان تحمل غشاهای مورد استفاده، استفاده از غشاهای استات سلولزی می‌تواند گزینه‌ی مناسب‌تری به‌شمار آید. علاوه بر موارد اشاره‌شده در بالا، اصلاح سطح غشا توسط پوشش‌دهی و ایجاد ساختارهای کامپوزیتی با مواد آب‌دوستی

۲-۳- تنظیم pH و دمای آب

یکی از رویکردهای قابل اجرا در مقیاس صنعتی برای بهبود عملکرد سیستم و کاهش دفع پساب در حضور غلظت‌های بالای سیلیس در خوراک ورودی، تنظیم pH خوراک است. میزان pH خوراک از دو دیدگاه می‌تواند منجر به جلوگیری از رسوب سیلیس بر روی غشا شود. همان‌طور که در شکل ۶-الف مشخص است، افزایش pH منجر به افزایش شدید انحلال‌پذیری سیلیس خواهد شد. لذا عملیات اسمز معکوس در pH بالا می‌تواند به باقی‌ماندن سیلیس در جریان پساب و جلوگیری از پلیمریزاسیون آن منجر شود (Lunevich et al., 2017; Tong et al., 2017; Kherfan, 2014; Loganathan et al., 2015). علاوه بر این، مقادیر بالای pH هم‌چنین می‌تواند به‌طور مؤثر رسوبات بیولوژیکی، آلی و ذرات رسوب‌زا را کنترل نماید (Park et al., 2020). با این‌وجود،



شکل ۶- تأثیر پارامترهای عملیاتی بر رسوبات سیلیس: الف) تأثیر pH؛ و ب) تأثیر دما (Park et al., 2020)



شکل ۷- نمودار بلوکی فناوری اسمز معکوس با راندمان بالا (HERO™) (Park et al., 2020)

میلی گرم بر لیتر) جلوگیری کرد. لازم به اشاره است که انتخاب محدوده مناسب برای تنظیم pH با توجه به امکانات عملیاتی، نوع واحدهای پیش تصفیه موجود و غلظت سایر املاح موجود در آب خام ورودی (به ویژه املاح سختی آب) صورت می پذیرد.

از منظر تأثیر دما بر انحلال پذیری سیلیس، همان طور که در شکل ۶-ب مشاهده می شود، افزایش دما با افزایش انحلال پذیری سیلیس آمورف همراه است. این در حالی است که، انحلال پذیری سیلیکات های فلزی برخلاف این روند بوده و با دما رابطه عکس دارد (Amjad, 2016). ذکر این نکته حائز اهمیت است که با وجود نتایج آزمایشگاهی به دست آمده پیرامون تأثیر دما بر شدت رسوب گذاری سیلیس، عملاً تنظیم دمای آب خوراک در واحدهای تصفیه آب مقیاس متوسط و مقیاس کوچک، کاری پیچیده و نیازمند تجهیزات حرارتی ویژه خواهد بود و لذا استفاده از امکان تنظیم دما در چنین واحدهایی عملاً غیرمحمول خواهد بود.

۳-۳- کاهش املاح موجود در آب

حضور املاحی نظیر یون های فلزی چند ظرفیتی می تواند منجر به بروز رسوبات سیلیکات فلزی نامحلول شود. این فرآیند در pH های نزدیک به pK_a اسیدسیلیسیک (یعنی ۹/۸) رخ می دهد که در آن هم یون های سیلیکات و هم سیلیس پلیمری می توانند با یون های فلزی چند ظرفیتی واکنش داده و منجر به تشکیل رسوب سیلیکات های فلزی نامحلول شوند (Gabelich et al., 2005). در ارتباط با یون های منجر به سختی آب (یعنی

در طرف مقابل، کاهش pH آب ورودی با عدم تجزیه اسیدسیلیسیک به آنیون سیلیکات همراه است (Park et al., 2020) که منجر به کاهش سرعت پلیمریزاسیون سیلیس و در نتیجه کاهش تشکیل رسوب سیلیس بر روی سطح غشا می شود (Wang et al., 2017). کارکرد واحدهای غشایی اسمز معکوس در pH های پایین هم چنین می تواند منجر به کاهش رسوب گذاری املاح سختی آب نظیر کلسیم و منیزیم شود.

برخلاف نتایج موجود در ارتباط با محدوده pH که در بالا به آن اشاره شد، چنین گزارش شده است که در شرایط عدم وجود سیستم های پیش تصفیه و در حضور انبوهی از املاح، تنظیم pH در محدوده ۵ تا ۷ منجر به کاهش تشکیل رسوبات سیلیس و افزایش آب تولیدی خواهد شد (Alazmi et al., 2020). این مشاهده توسط (2013) Kempter et al. نیز گزارش شده است که در pH برابر با ۷ هیچ رسوبی از سیلیس پس از گذشت زمان طولانی مشاهده نشد.

اگرچه مکانیسم تشکیل رسوبات سیلیس در pH های بالا و پایین متفاوت است (در pH های بالا به دلیل افزایش انحلال پذیری و در pH های پایین به دلیل کاهش در سرعت پلیمریزاسیون)، با این وجود به عنوان یک قانون کلی، توصیه می شود واحدهای عملیاتی در مواجهه با آب های حاوی مقادیر بالای سیلیس، حتی الامکان pH آب ورودی را یا در مقادیر بالا (بین ۱۰ تا ۱۱) و یا در مقادیر پایین (برای مثال ۴ تا ۴/۵) تنظیم نمایند. در چنین pH هایی می توان از تشکیل رسوب سیلیس تا غلظت هایی چندین برابر حالت اشباع در پساب خروجی (یعنی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰

کلسیم و منیزیم که در اکثر آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارند، می‌تواند منجر به کاهش احتمال بروز رسوبات سیلیس بر روی سطح غشای RO شود.

۳-۴- استفاده از سیستم‌های پیش تصفیه

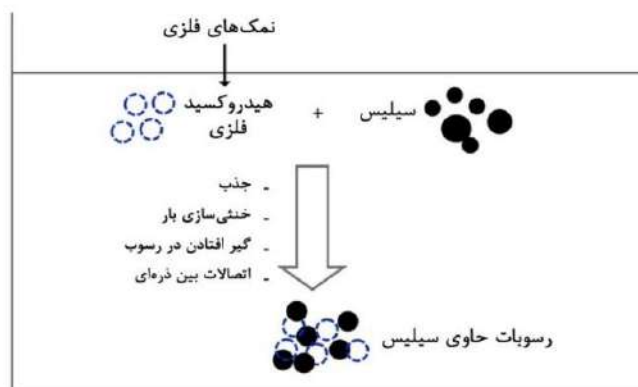
از جمله روش‌های پرکاربرد پیش تصفیه آب برای رسیدن به غلظت‌های پایین سیلیس، روش‌های نرم کردن، انعقاد شیمیایی، لخته‌سازی و اولترافیلتراسیون / نانوفیلتراسیون است (Park et al., 2020). فرآیند نرم کردن، براساس جذب سیلیس توسط کربنات کلسیم یا هیدروکسید منیزیم صورت می‌پذیرد و این درحالی است که براساس مطالعات انجام شده، مشخص شده که تأثیر هیدروکسید منیزیم بر جذب سیلیس بیش از کربنات کلسیم است (Li et al., 2020; Sheikholeslami and Tan, 1999). ذکر این نکته حائز اهمیت است که فرآیند نرم کردن به pH محلول بستگی داشته و pH مناسب برای حذف سیلیس توسط هیدروکسید منیزیم در محدوده ۱۰ تا ۱۱ است (Sheikholeslami et al., 2001). هم‌چنین افزودن مواد شیمیایی مازاد نظیر آلومینات سدیم ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) می‌تواند به حذف سیلیس به این روش کمک کند. این ترکیب با افزایش سختی منیزیمی (بدون تغییر در سختی کلسیمی) و هم‌چنین تشکیل هیدروکسید آلومینیم، منجر به بهبود حذف سیلیس از آب می‌شود (Al-Rehaili, 2003).

در روش انعقاد شیمیایی، حذف سیلیس براساس فعل‌وانفعالات سیلیس موجود در آب با آهن، آلومینیم و روی صورت می‌گیرد که این فرآیند نیز هم‌چون فرآیند نرم کردن به pH وابسته است و در pH در محدوده ۵/۵ تا ۱۰/۵ افزایش می‌یابد (Latour et al., 2016). شکل ۸ فرآیند حذف سیلیس به کمک فرآیند انعقاد شیمیایی را نمایش می‌دهد که طی چهار مرحله جذب، خنثی‌سازی بار، گیر افتادن ذرات در رسوب و اتصالات بین ذره‌ای ذره‌ای صورت می‌گیرد.

کلسیم و منیزیم، مشخص شده است که حضور این یون‌ها علاوه بر تأثیرگذاری بر رسوب مستقیم سیلیس مونومری، تشکیل سیلیس کلئیدی را نیز تسهیل می‌کند (Sheikholeslami and Haidari et al., 2022). این درحالی است که (Zhou, 2000) نشان دادند که در شرایط عدم تزریق مواد بازدارنده از تشکیل رسوب و عدم حضور یون‌های چند ظرفیتی کلسیم و منیزیم، سیستم غشایی می‌تواند تا غلظت‌های بالایی از سیلیس در پساب خروجی (یعنی ۲۸۰ میلی گرم بر لیتر)، بدون کاهش در نفوذپذیری غشا به عملیات ادامه دهد.

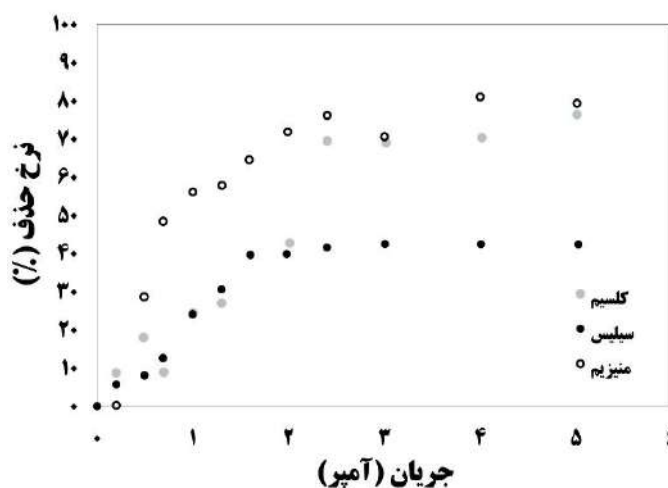
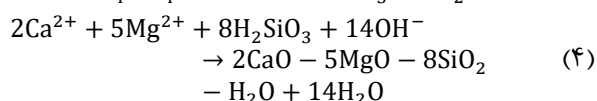
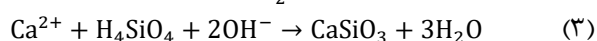
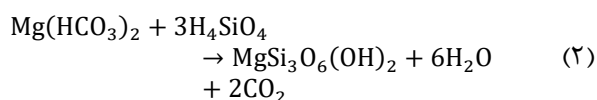
یون‌های آلومینیوم و آهن، دو کاتیون فلزی دیگر بوده که حضور آن‌ها در پساب خروجی می‌تواند منجر به بروز رسوبات سیلیکاتی شود. به عنوان مثال، در شرایطی که از روش انعقاد شیمیایی با استفاده از آلوم (سولفات آلومینیوم، $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) پیش از ورود آب به واحد RO استفاده شود، تشکیل رسوبات کائولینیت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) بر روی سطح غشا محتمل خواهد بود (Gabelich et al., 2005). هم‌چنین مشخص شده که حضور هم‌زمان یون‌های آلومینیوم و آهن در غلظت‌های بیش از ۰/۵ میلی گرم بر لیتر در آب ورودی به RO، حتی در شرایطی که غلظت سیلیس کمتر از حد اشباع باشد نیز می‌تواند عملکرد پایدار سیستم RO را با چالش مواجه کند (Al-Ahmad et al., 2000).

در ارتباط با حضور مقادیر متوسط تا زیاد از NaCl در آب (غلظت حدود ۱ مولار) و در pH برابر با ۳، Lunevich (2016) et al. نشان دادند که انحلال‌پذیری سیلیس از مقدار اولیه ۱۳۰-۱۲۰ میلی گرم بر لیتر تا حدود ۸۱-۸۴ میلی گرم بر لیتر کاهش خواهد یافت. با این وجود، با تشکیل رسوبات سیلیکات سدیم در غیاب کاتیون‌های چندظرفیتی (نظیر کلسیم، منیزیم، آهن، آلومینیم و باریوم)، یون‌های سدیم به صورت یک مانع بین سیلیس و سطح غشا عمل کرده و منجر به عدم رسوب سیلیس بر روی سطح غشا می‌شوند. به عنوان یک جمع‌بندی، مشخص است که کاهش حضور سایر املاح در آب خام ورودی به واحدهای RO به ویژه کاتیون‌های فلزی به خصوص یون‌های



شکل ۸- پیش تصفیه برای حذف سیلیس به روش انعقاد شیمیایی (Park et al., 2020)

توسط عبور یک جریان الکتریکی از میان دو صفحه‌ی موازی از جنس آهن یا آلومینیوم براساس روابط (۲) تا (۴) انجام شود (Sano and Yamaguchi, 2019). این روش هم‌چنین می‌تواند به‌منظور حذف هم‌زمان یون‌های کلسیم و سیلیس در شرایطی که خوراک آب ورودی به واحد RO دارای غلظت بالایی از کلسیم و سیلیس باشد، مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۹).



شکل ۹- میزان حذف املاح به‌صورت تابعی از مقدار الکتریسیته در طول فرآیند پیوسته (Sano and Yamaguchi, 2019)

پراکنده‌کننده و یا ترکیبی از آن‌ها باشند. مواد بازدارنده از تشکیل رسوب عمدتاً شامل ترکیبات پایه فسفوناتی نظیر آمینو تریس متیلن فسفونیک اسید (ATMP)، دی‌اتیلن تری‌آمین پنتا متیلن فسفونیک اسید (DTPMP)، هیدروکسی اتیل دی فسفونیک اسید (HEDP) و مواد پراکنده‌کننده می‌تواند شامل مواد پلیمری نظیر پلیمرهای آکریلیک اسید سولفوناته، کوپلیمرهای سولفوناته/سولفات و یا ترپلیمرهایی با جرم مولکولی ۱۰/۰۰۰ تا ۳۰/۰۰۰ (گرم بر مول) باشند (Zhang et al., 2022). امروزه آنتی‌اسکالانت‌های مبتنی بر ترکیبات فسفوناتی و اسیدهای کربوکسیلیک به‌طور مؤثری برای پیش‌گیری از رسوبات کربنات کلسیم و سولفات کلسیم توسعه یافته‌اند (Chaussemier et al., 2022; Reiss et al., 2020; Yin et al., 2022). اگرچه در برخی منابع مطالعاتی نظیر پژوهش صورت‌گرفته توسط Zhang et al. (2022)، نشان داده شده است که حضور هم‌زمان مواد بازدارنده از تشکیل رسوب

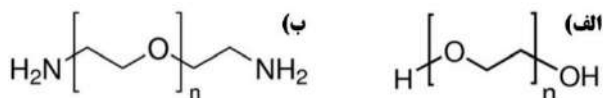
در روش لخته‌سازی، افزودن ذرات سیلیکاژل یا کلئیدهای آمورف به محلول فوق‌اشباع از سیلیس، منجر به افزایش غلظت اسیدسیلیسیک در اطراف ذرات شده و پلیمریزاسیون آغاز می‌شود (Sugita et al., 2003; Liu et al., 2019). با این روش، محلول فوق‌اشباع به محلول اشباع تغییر شکل داده و محتوای سیلیس موجود در آن کاهش می‌یابد. در این روش، مشخصات ذرات نظیر اندازه ذره و مساحت سطح آن‌ها، نرخ حذف سیلیس را تعیین می‌کند (Park et al., 2020). علاوه بر این، استفاده از نانو ذرات مغناطیسی و استفاده از یک میدان مغناطیسی برای جداسازی ذرات به‌هم چسبیده، راه‌کار مؤثر دیگری برای بهبود فرآیند لخته‌سازی برای حذف سیلیس به‌شمار می‌آید (Chin et al., 2006). هم‌چنین حذف سیلیس می‌تواند به روش لخته‌سازی الکتریکی و به واسطه انجام واکنش اسیدسیلیسیک با کاتیون‌های فلزی چند ظرفیتی و یون‌های هیدروکسید تولیدشده

در نهایت، استفاده از یک سیستم پیش‌تصفیه مبتنی بر غشاهای نانوفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون، یکی دیگر از روش‌های ممکن برای حذف املاح سیلیس از خوراک آب ورودی به‌شمار می‌آید که می‌تواند منجر به حذف بیش از ۹۰٪ از سیلیس کلئیدی موجود در آب شود (Yang and Li, 2007; Park et al., 2016). ذکر این نکته حائز اهمیت است که استفاده از سیستم‌های فیلتراسیونی، علاوه بر حذف سیلیس کلئیدی، می‌تواند منجر به کاهش کدورت آب تغذیه به RO بدون تغییر در هدایت الکتریکی یا pH آب شود (Park et al., 2020).

۳-۵- استفاده از آنتی‌اسکالانت مناسب

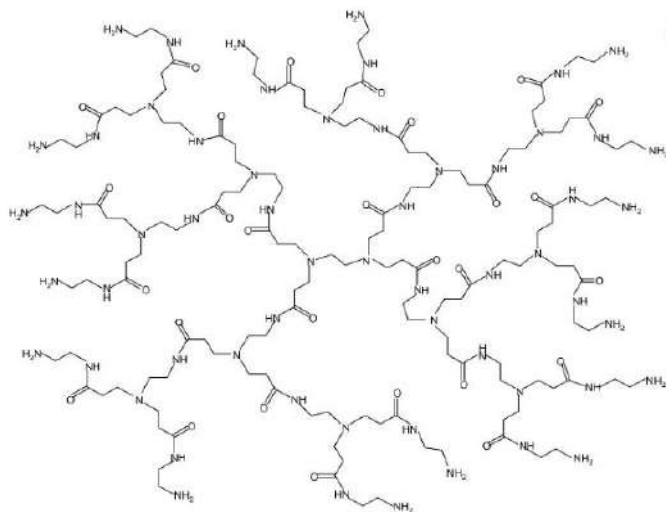
مواد شیمیایی تزریقی مورد استفاده برای پیش‌گیری از تشکیل رسوبات مرسوم می‌توانند شامل مواد بازدارنده از تشکیل رسوب، مواد

و در نتیجه کارایی ممانعت از پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک را تغییر می‌دهد.



شکل ۱۰- الف) پلی‌اتیلن گلیکول؛ و ب) پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آمین و گروه‌های عاملی آن‌ها

(Neofotistou and Demadis, 2004) در مطالعه خود در مورد ارزیابی دندریمرهای PAMAM به‌عنوان بازدارنده‌های سیلیس برای کاربردهای آب خنک‌کننده گزارش کردند که عملکرد پلیمرها به‌عنوان بازدارنده‌های پلیمریزاسیون سیلیس به‌شدت به شاخه‌بندی موجود در دندریمر بستگی دارد. آن‌ها همچنین با بررسی گونه‌های مختلف دندریمر PAMAM دارای گروه‌های پایانی کربوکسیل (COOH) و گروه‌های پایانی آمین (NH₂)، نشان دادند که دندریمرهای دارای گروه‌های پایانی آمینی، عملکرد بازدارندگی بسیار بهتری در مقابل رسوبات سیلیس دارند. شکل ۱۱، نمایش دهنده دو نسخه از پلیمر PAMAM (دارای گروه‌های آمینی) است که بار سطحی مثبت آن‌ها ناشی از پروتون‌زایی گروه‌های پایانی آمینی است.



شکل ۱۱- دندریمرهای پلی‌آمیدو آمین با گروه‌های پایانی آمینی: الف) PAMAM-1؛ و ب) PAMAM-2 (Demadis, 2008)

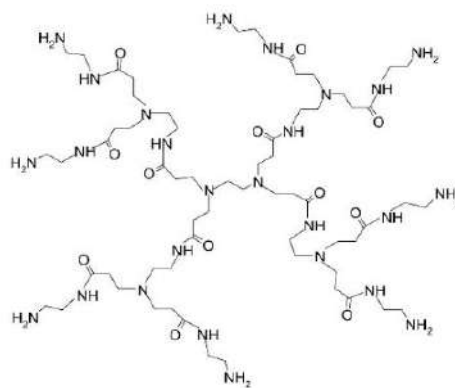
آمینی و ترکیبات آمیدی خنثی در زنجیره پلیمری، تأثیری هم‌زمان بر عملکرد بازدارندگی از رسوب سیلیس می‌گذارد. علاوه بر این ترکیب پراکنده‌کننده‌های پلیمری با مواد کلاته‌کننده نظیر اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) یا دی‌اتیلن تری آمین پنتا استات (DTPA) نیز به‌عنوان ترکیبی مؤثر برای پیش‌گیری از تشکیل رسوب سیلیس مورد توجه قرار گرفته است (Deo et al., 2024).

و مواد پراکنده‌کننده رسوب، باعث به تعویق افتادن تشکیل رسوبات سیلیس در حضور غلظت بالای سیلیس (۳۵۰ میلی گرم بر لیتر) و بدون فرآیند تنظیم pH آب ورودی (با اضافه کردن اسید) خواهد شد. با این حال، در مقایسه با رسوبات مرسوم (نظیر کربنات کلسیم و سولفات کلسیم)، رسوبات سیلیس عمدتاً به دلیل ماهیت آمورف آن‌ها، چالش‌برانگیزتر هستند.

Yao et al. (2023) آنتی‌اسکالانت‌های مختلف با گروه‌های عاملی متفاوت را بررسی کرده و نشان دادند که آنتی‌اسکالانت‌های غنی‌شده با گیرنده‌های هیدروژن (نظیر پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آمین که دارای گروه‌های آمین است (شکل ۱۰) و آنتی‌اسکالانت‌های حاوی اهداکننده‌های هیدروژن (نظیر دندریمر پلی‌آمیدو آمین، PAMAM)، هر دو به‌طور مؤثری قادر به جلوگیری از پلیمریزاسیون اسیدسیلیسیک هستند. علاوه بر این، در شرایط جرم مولکولی برابر، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آمین رفتار بازدارندگی از تشکیل سیلیس بهتری نسبت به پلی‌اتیلن گلیکول از خود به نمایش گذاشت. Yao et al. (2023) بیان کردند که حضور گروه‌های انتهایی از آمین به‌جای گروه‌های هیدروکسیل، احتمالاً میزان قرارگرفتن اکسیژن‌های در معرض اسیدسیلیسیک

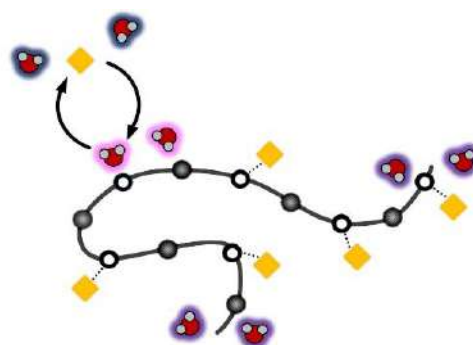
(ب)

(الف)



در همین راستا، Kaneda et al. (2023) نشان دادند که ساختار پلیمری حاوی گروه‌های عاملی آمینی و آمیدی (شکل ۱۲) از نزدیکی گونه‌های مونومری سیلیس جلوگیری کرده و با اتصال به پیش‌سازهای اسیدسیلیسیک یونیزه‌شده، از تشکیل رسوبات سیلیس پیش‌گیری می‌کنند. آن‌ها بیان داشتند که بهبود عملکرد بازدارندگی از سیلیس توسط پلیمرها، نمی‌تواند به تنهایی به‌دلیل میزان پروتون‌زایی و غلظت مولی ترکیبات آمینی باشد، بلکه حضور هم‌زمان ترکیبات پروتون‌زای

است که پلیمرهای غیریونی نظیر پلی-۲-اتیل-۲-اگزازولین (PEOX) و پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) تحت شرایط آزمایشگاهی مشابه، عملکرد بسیار خوبی در مهار واکنش پلیمریزاسیون سیلیس نشان می‌دهند (Amjad and Zuhl, 2010; Neofotistou and Demadis, 2004). اگرچه بازدارندگی از بروز رسوبات سیلیس به نسبت سایر املاح موجود در آب دارای پیچیدگی بیشتری است، با این وجود شرکت‌های بین‌المللی معتبر محصولاتی را در راستای جلوگیری از تشکیل رسوبات سیلیس در آب‌های حاوی غلظت‌های بالاتر از اشباع از سیلیس ارائه کرده‌اند. جدول ۱ نمایش‌دهنده برخی از محصولات تجاری موجود تولیدشده توسط تولیدکنندگان معتبر بین‌المللی بوده که با هدف آگاهی بخشی به کارشناسان واحدهای شیرین‌سازی آب، ارائه شده است. لازم به ذکر است که در این پژوهش، تنها چند نمونه از محصولات شناخته شده‌تر بیان شده و بدیهی است که انتخاب نهایی نام تجاری، نام محصول و دوز مصرفی مناسب با توجه به مشخصات خوراک آب ورودی به واحد درخواست‌کننده و در مشورت با کارشناسان فنی تولید کننده/تأمین کننده این گروه از محصولات امکان‌پذیر خواهد بود.



شکل ۱۲- تصویری از جایگزین شدن اسیدسیلیسیک به جای مولکول‌های آب بر روی ساختار پلیمری حاوی گروه‌های عاملی آمینی/آمیدی (Kaneda et al., 2023)

در طرف مقابل، پلیمرهای آنیونی نظیر پلی‌آکریلیک اسید (PAA)، پلی‌مالئیک اسید (PMA) و پلی‌آسپارتیک اسید (PAS)، که دارای گروه‌های عاملی با بار منفی نظیر گروه‌های کربوکسیل (COOH) و سولفونیک (SO₃H) هستند، به دلیل برهم‌کنش ضعیف با گروه‌های Si-OH موجود در اسیدسیلیسیک، به عنوان بازدارنده‌های پلیمریزاسیون سیلیس مؤثر نیستند. این درحالی

جدول ۱- برخی از آنتی‌اسکالانت‌های تجاری مناسب برای پیش‌گیری از رسوبات سیلیس و مشخصات آن‌ها

شرکت سازنده	نام تجاری	نام محصول	حداکثر غلظت سیلیس (میلی گرم بر لیتر)	محدوده مصرف (میلی گرم بر لیتر)	pH محصول
NALCO (ECOLAB)	Permatreat®	PC-510t	(@ pH=7.5, ۲۳۰ 30°C)	۱۰ - ۶	۱۰/۲ - ۹/۲
GENESYS International Ltd.	GENESYS	SI	---	۵ - ۲	۱۰/۸ - ۹/۸
AVISTA technologies	VITEC™	4000	۲ تا ۲/۸ برابر غلظت اشباع	۵ - ۲	۶/۵ - ۴/۵
General Electric	Hypersperse™	MSI 310	۲۴۰ (@ 30°C)	۶ - ۳ (< ۱۰)	۴/۷
Chemtex Speciality Ltd.	MAXTREAT®	9002	۳۰۰	---	۲/۵ ± ۰/۵
DOW	ACUMER™	5000	۳۰۰	۲۵ - ۲	۲/۵

ممکن برای جلوگیری از بروز رسوبات سیلیس بر روی سطح غشا در شرایطی است که خوراک ورودی دارای غلظت‌های بیش از اشباع از سیلیس محلول باشد. بدیهی است که انتخاب هر یک و یا ترکیبی از روش‌های فوق برای واحد تصفیه آب اسمز معکوس، به ویژگی‌های آب خام ورودی و محدودیت‌های عملیاتی بستگی داشته و براساس نظر کارشناسان واحد انجام خواهد شد. جدول ۲ خلاصه‌ای از اصلی‌ترین فناوری‌های ممکن برای حذف سیلیس در واحدهای صنعتی را نشان می‌دهد. این جدول به دو بخش روش‌های مبتنی بر پیش‌تصفیه آب خام ورودی و روش‌های مبتنی بر عملکرد واحد RO تحت غلظت‌های بالای سیلیس تفکیک و در هر بخش روش‌های مختلف ممکن ارائه شده است.

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مطالعه مروری، روش‌های مختلف پیش‌گیری از تشکیل رسوب سیلیس موردبررسی قرارگرفت. براساس مرور منابع مطالعاتی صورت‌پذیرفته چنین نتیجه‌گیری می‌شود که انتخاب غشای مناسب حاوی گروه‌های عاملی با بار منفی، تنظیم pH آب ورودی در محدوده اسیدی (برای مثال ۴ تا ۴/۵) یا قلیایی (برای مثال ۱۰ تا ۱۱)، حذف املاح موجود در آب ورودی به‌ویژه حذف یون‌های کلسیم و منیزیم از طریق نرم‌کردن آب، کاهش غلظت سیلیس به‌روش‌های ممکن و استفاده از مواد آنتی‌اسکالانت شاخه‌دار با گروه‌های پایانی آمین، از جمله بهترین روش‌های

جدول ۲- خلاصه‌ای از فناوری‌های حذف سیلیس در واحدهای صنعتی

رویکرد	عنوان فناوری	روش جداسازی	چالش‌های پیش روی فناوری	مشخصات فرآیندی
پیش‌تصفیه آب خام ورودی	نرم‌سازی / انعقاد شیمیایی	رسوب‌دهی با اضافه کردن نمک‌های فلزی و تنظیم pH	- تولید لجن شیمیایی - افزایش هدایت الکتریکی، pH و فلزات باقی‌مانده در پساب RO	- بازدهی جداسازی: بیشتر از ۹۰٪ - pH: قلیایی (۱۰-۱۱)
	رسوب‌گذاری / تجمع هسته‌ای	تجمع ذرات هسته / تجمع سیلیس در شرایط اشباع	- قابل استفاده در شرایط اشباع سیلیس - خصوصیات هسته اولیه رسوب	- کاهش سیلیس از ۷۰۰ به ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر
	فیلتراسیون	جداسازی سیلیس کلونیدی با غشاهای تجاری	- قابل استفاده برای سیلیس کلونیدی - تمیز کردن غشاء	- بازدهی جداسازی: بیشتر از ۹۰٪
	تبادل یونی	تبادل سیلیس با یون هیدروکسید	تداخل با سایر آنیون‌ها	تنها در رزین‌های آنیونی قوی موثر هستند
عملکرد واحد تحت RO غلظت بالای سیلیس	جذب سطحی	جذب سطحی سیلیس بر روی جاذب‌هایی مثل آلومینای فعال	تداخل با گونه‌های یونی دیگر	- pH بهینه: ۸ تا ۸/۵ - بازدهی جداسازی: بیشتر از ۹۰٪
	مواد ضد رسوب	پیش‌گیری از پلیمریزاسیون سیلیس یا جلوگیری از تجمع ذرات رسوب	- کنترل دقیق میزان تزریق - قوانین محیط‌زیستی برای سیلیس و آنتی‌اسکالانت	- میزان تزریق: ۴ تا ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر - بازدهی جداسازی: ۵۰ تا ۷۵٪
	تنظیم pH در محدوده قلیایی	افزایش انحلال‌پذیری سیلیس در پساب خروجی	نیاز به پیش‌تصفیه برای حذف سختی آب	- محدوده pH: ۱۰ تا ۱۱ - بازدهی جداسازی: ۸۵٪
	تنظیم pH در محدوده اسیدی	کاهش سرعت پلیمریزاسیون سیلیس	کاهش در نرخ پس‌زدن سیلیس	- محدوده pH: ۴ تا ۴/۵ - بازدهی جداسازی: ۸۴ تا ۹۶٪

۵- اظهارنامه

در این پژوهش از ابزارهای هوش مصنوعی نظیر سایت www.scispace.com صرفاً به منظور بهبود جستجوی آخرین منابع مطالعاتی استفاده شده است.

۶- مراجع

- Chaussemier, M., Pourmohtasham, E., Gelus, D., Pecoul, N., Perrot, H., Ledion, J., Cheap-Charpentier, H., and Horner, O., (2015) "State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article", *Desalination*, 356, 47-55, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.014>.
- Chin, C.-J.M., Chen, P.-W., and Wang, L.-J. (2006), "Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation", *Chemosphere*, 63, 1809-1813, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.035>.
- Demadis, K.D. (2008), *Silica scale inhibition relevant to desalination technologies: progress and recent developments*, Nova Science Publishers, Inc., New York, ISBN: 978-1-60456-567-6.
- Deo, P., Simon, M., Akhade, P., Abramo, G.P., Young, K.L. and Mehta, S.C., Dow Global Technologies LLC, Rohm and Haas Co., (2024), "Inhibition of silica scale using a chelating agent blended with acid and alkylene oxide derived polymer dispersants", U.S. Patent 12,146,099, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gabekich, C.J., Chen, W.R., Yun, T.I., and Coffey, B.M., (2005), "The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes", *Desalination*, 180, 307-319, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.009>.
- Haidari, A., Witkamp, G.J., and Heijman, S., (2022), "High silica concentration in RO concentrate", *Water Resources and Industry*, 27, 100171, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100171>.
- He, M., Gao, K., Zhou, L., Jiao, Z., Wu, M., Cao, J., You, X., Cai, Z., Su, Y., and Jiang, Z., (2016), "Zwitterionic materials for antifouling membrane surface construction", *Acta Biomaterialia*, 40, 142-152, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.038>.

- Al-Ahmad, M., Aleem, F.A., Mutiri, A., and Ubaisy, A., (2000), "Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control", *Desalination*, 132, 173-179, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00146-6).
- Al-Rehaili, A.M. (2003), "Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed", *Desalination*, 159, 21-31, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)90042-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)90042-7).
- Alazmi, R., Alazemi, M., Alanezi, A.A., and Alhazza, A., (2020), "Effect of silica fouling on RO membranes used for the desalination of Kuwait brackish water", *Desalination and Water Treatment*, 204, 33-39, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26246>.
- Amjad, Z., (2016), "Maleic acid-based copolymers as silica scale control agents for aqueous systems", *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 5, 1-11, <http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-1-1>.
- Amjad, Z., and Zuhl, R., (2010), "The role of water chemistry on preventing silica fouling in industrial water systems", In *CORROSION 2010*, (pp. 1-14), Association for Materials Protection and Performance, <https://doi.org/10.5006/C2010-10048>.

- fouling performance for reverse osmosis", *Desalination*, 433, 94-107, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.031>.
- Makrides, A.C., Turner, M., and Slaughter, J., (1980), "Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 73, 345-367, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90081-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90081-8).
- Mi, B., and Elimelech, M., (2010), "Gypsum scaling and cleaning in forward osmosis: measurements and mechanisms", *Environmental Science and Technology*, 44, 2022-2028, <https://doi.org/10.1021/es903623r>.
- Mi, B., and Elimelech, M., (2013), "Silica scaling and scaling reversibility in forward osmosis", *Desalination*, 312, 75-81, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.034>.
- Milne, N.A., O'reilly, T., Sanciolo, P., Ostarcevic, E., Blighton, M., Taylor, K., Mullett, M., Tarquin, A.J., and Gray, S.R., (2014), "Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations", *Water Research*, 65, 107-133, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.010>.
- Neofotistou, E., and Demadis, K.D., (2004), "Use of antiscalants for mitigation of silica (SiO₂) fouling and deposition: Fundamentals and applications in desalination systems", *Desalination*, 167, 257-272, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.135>.
- Park, M., Park, J., Lee, E., Khim, J., and Cho, J., (2016), "Application of nanofiltration pretreatment to remove divalent ions for economical seawater reverse osmosis desalination", *Desalination and Water Treatment*, 57, 20661-20670, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1111807>.
- Park, Y.-M., Yeon, K.-M., and Park, C.-H., (2020), "Silica treatment technologies in reverse osmosis for industrial desalination: A review", *Environmental Engineering Research*, 25, 819-829, <https://doi.org/10.4491/eer.2019.353>.
- Rathinam, K., Abraham, S., Oren, Y., Schwahn, D., Petry, W., Kaufman, Y., and Kasher, R., (2019), "Surface-induced silica scaling during brackish water desalination: The role of surface charge and specific chemical groups", *Environmental Science and Technology*, 53, 5202-5211, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06154>.
- Reiss, A.G., Gavrieli, I., and Ganor, J., (2020), "The effect of phosphonate-based antiscalant on gypsum precipitation kinetics and habit in hyper-saline solutions: An experimental and modeling approach to the planned Red Sea-Dead Sea Project", *Desalination*, 496, 114638, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114638>.
- Rolf, J., Cao, T., Huang, X., Boo, C., Li, Q., and Elimelech, M., (2022), "Inorganic scaling in membrane desalination: Models, mechanisms, and characterization methods", *Environmental Science and Technology*, 56, 7484-7511, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01858>.
- Saltworks Technologies INC., (2018), *Periodic table of*
- Hu, Q., Yuan, Y., Wu, Z., Lu, H., Li, N., and Zhang, H., (2023), "The effect of surficial function groups on the anti-fouling and anti-scaling performance of thin-film composite reverse osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, 668, 121276, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121276>.
- Iler, R.K., (1979), *The chemistry of silica, solubility, polymerization*, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, ISBN: 978-0-471-02404-0.
- Kaneda, M., Dong, D., Chen, Y., Zhang, X., Xue, Y., Bryantsev, V.S., Elimelech, M., and Zhong, M., (2023), "Molecular design of functional polymers for silica scale inhibition", *Environmental Science and Technology*, 58, 871-882, <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06504>.
- Kempter, A., Gaedt, T., Boyko, V., Nied, S., and Hirsch, K., (2013), "New insights into silica scaling on RO-membranes", *Desalination and Water Treatment*, 51, 899-907, <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.715237>.
- Kherfan, S., (2014), "Investigation of fouling of membranes of a reverse osmosis unit by silica", *Open Access Library Journal*, 1, 1-7, <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100485>.
- Latour, I., Miranda, R., Carceller, R., and Blanco, A., (2016), "Efficiency of polyaluminum nitrate sulfate-polyamine hybrid coagulants for silica removal", *Desalination and Water Treatment*, 57, 17973-17984, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1091992>.
- Li, Y., Li, M., Xiao, K., and Huang, X., (2020), "Reverse osmosis membrane autopsy in coal chemical wastewater treatment: Evidences of spatially heterogeneous fouling and organic-inorganic synergistic effect", *Journal of Cleaner Production*, 246, 118964, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118964>.
- Liu, Q., Xu, G.-R., and Das, R., (2019), "Inorganic scaling in reverse osmosis (RO) desalination: Mechanisms, monitoring, and inhibition strategies", *Desalination*, 468, 114065, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.005>.
- Loganathan, K., Chelme-Ayala, P., and El-Din, M.G., (2015), "Pilot-scale study on the reverse osmosis treatment of oil sands tailings pond water: Impact of pretreatment on process performance", *Desalination*, 360, 52-60, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.045>.
- Lunevich, L., Sanciolo, P., Dumee, L., and Gray, S., (2016), "Silica fouling in high salinity waters in reverse osmosis desalination (sodium-silica system)", *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2, 539-548, <https://doi.org/10.1039/C6EW00065G>.
- Lunevich, L., Sanciolo, P., Milne, N., and Gray, S., (2017), "Silica fouling in coal seam gas water reverse osmosis desalination", *Environmental Science: Water Research and Technology*, 3, 911-921, <https://doi.org/10.1039/C7EW00128B>.
- Mahdavi, H., and Rahimi, A., (2018), "Zwitterion functionalized graphene oxide/polyamide thin film nanocomposite membrane: Towards improved anti-

- Xie, M., and Gray, S.R., (2017), "Silica scaling in forward osmosis: From solution to membrane interface", *Water Research*, 108, 232-239, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.082>.
- Yang, G.C., and Li, C.-J., (2007), "Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes", *Separation and Purification Technology*, 58, 159-165, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.019>.
- Yang, W., Zhao, Z., Pan, M., Gong, L., Wu, F., Huang, C., Wang, X., Wang, J., and Zeng, H., (2022), "Mussel-inspired polyethylene glycol coating for constructing antifouling membrane for water purification", *Journal of Colloid and Interface Science*, 625, 628-63, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.038>.
- Yao, Y., Ge, X., Yin, Y., Minjarez, R., and Tong, T., (2023), "Antiscalants for mitigating silica scaling in membrane desalination: Effects of molecular structure and membrane process", *Water Research*, 246, 120701, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120701>.
- Yin, Y., Kalam, S., Livingston, J.L., Minjarez, R., Lee, J., Lin, S., and Tong, T., (2022), "The use of anti-scalants in gypsum scaling mitigation: Comparison with membrane surface modification and efficiency in combined reverse osmosis and membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 643, 120077, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120077>.
- Zhang, X., Dongying, Y., Melzer, J., Caroline, S., Qiantao, C., and Sharma, M., (2022), "Silica antiscalant composition and method for silica scaling inhibition in membrane applications", U.S. Patent Application 17/640,521.
- Ziemann, E., Coves, T., Oren, Y.S., Maman, N., Sharon-Gojman, R., Neklyudov, V., Freger, V., Ramon, G. Z., and Bernstein, R., (2024), "Pseudo-bottle-brush decorated thin-film composite desalination membranes with ultrahigh mineral scale resistance", *Science Advances*, 10(21), eadm7668, <https://doi.org/10.1126/sciadv.adm7668>.
- scaling compounds, Saltworks Technologies Inc. Available Online at: <https://www.saltworkstech.com/brochures/periodic-table-of-scaling-compounds.pdf>.
- Sano, Y., and Yamaguchi, M., (2019), "Preventing silica scale formation using hydroxide ions generated by water electrolysis", *Membranes*, 9, 154, <https://doi.org/10.3390/membranes9110154>.
- Semiat, R., Sutzkover, I., and Hasson, D., (2003), "Scaling of RO membranes from silica supersaturated solutions", *Desalination*, 157, 169-191, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00398-9).
- Sheikholeslami, R., Al-Mutaz, I., Koo, T., and Young, A., (2001), "Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling", *Desalination*, 139, 83-95, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00297-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00297-1).
- Sheikholeslami, R., and Tan, S., (1999), "Effects of water quality on silica fouling of desalination plants", *Desalination*, 126, 267-280, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00182-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00182-4).
- Sheikholeslami, R., and Zhou, S., (2000), "Performance of RO membranes in silica bearing waters", *Desalination*, 132, 337-344, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00169-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00169-7).
- Subramani, A., Schlicher, R., Long, J., Yu, J., Lehman, S., and Jacangelo, J.G., (2011), "Recovery optimization of membrane processes for treatment of produced water with high silica content", *Desalination and Water Treatment*, 36, 297-309, <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2604>.
- Sugita, H., Matsunaga, I., Yamaguchi, T., Kato, K., and Ueda, A., (2003), "Silica removal performance of seed from geothermal fluids", *Geothermics*, 32, 171-185, [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(03\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(03)00013-0).
- Sun, X., Duan, L., Liu, Z., Gao, Q., Liu, J., and Zhang, D., (2024), "The mechanism of silica and transparent exopolymer particles (TEP) on reverse osmosis membranes fouling", *Journal of Environmental Management*, 349, 119634, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119634>.
- Ralf K. Iler, (1979), *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry of silica*, John Wiley and Sons, Chichester, <https://doi.org/10.1002/ange.19800920433>.
- Tong, T., Wallace, A.F., Zhao, S., and Wang, Z., (2019), "Mineral scaling in membrane desalination: Mechanisms, mitigation strategies, and feasibility of scaling-resistant membranes", *Journal of Membrane Science*, 579, 52-69, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.049>.
- Tong, T., Zhao, S., Boo, C., Hashmi, S.M., and Elimelech, M., (2017), "Relating silica scaling in reverse osmosis to membrane surface properties", *Environmental Science and Technology*, 51, 4396-4406, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06411>.
- Wang, Y.-N., Li, X., and Wang, R., (2017), "Silica scaling and scaling control in pressure retarded osmosis processes", *Journal of Membrane Science*, 541, 73-84, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.088>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

Research Paper

مقاله پژوهشی

Optimization of Bioremediation Alternatives in Petroleum-Contaminated Aquifers: A Case Study of Shiraz Oil Refinery

Soroush Amirakbari¹ and Saeed Alimohammadi^{2*}

1- Ph.D. Student, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

*Corresponding author, Email:
s_alimohammadi@mail.sbu.ac.ir

Received: 30/11/2024

Revised: 28/04/2025

Accepted: 26/05/2025

© IWWA

Abstract

In this study, a simulation-optimization model was developed to minimize the cost of bioremediation in a petroleum-contaminated aquifer. Groundwater flow and contaminant transport were simulated using MODFLOW6 and MT3D-USGS, while bioremediation optimization was performed using the differential evolution algorithm. The accuracy of the modeling approach was verified through a benchmark test. Subsequently, the Shiraz Oil Refinery was selected as a case study, and the remediation of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene) contamination resulting from a potential spill was evaluated under four scenarios. The results of Scenario 1 indicated that natural bioremediation alone could not reduce benzene concentrations to the regulatory limit. The other three scenarios were defined based on the location, number of bioremediation wells, and remediation duration. In all three cases, the contaminant concentration was reduced below the regulatory standard by the end of the ten-year period. Optimization results showed that Scenario 2 (with two injection wells and two extraction wells over four years) had the lowest total cost of \$157,634, making it 12.1% cheaper than Scenario 3 and 9.5% cheaper than Scenario 4. In contrast, Scenario 3 exhibited the fastest remediation rate. In summary, Scenario 2 was the most cost-effective option due to its lower bioremediation cost and lower pumping and injection rates over a longer duration, whereas Scenario 3 was more effective in achieving rapid remediation.

Keywords: Groundwater remediation, BTEX, Bioremediation, Shiraz refinery, Differential evolution algorithm, MODFLOW6, MT3D-USGS

بهینه‌سازی گزینه‌های زیست‌پالایی در آبخوان‌های آلوده نفتی: مطالعه موردی پالایشگاه نفت شیراز

سروش امیراکبری^۱ و سعید علیمحمدی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: s_alimohammadi@mail.sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۳

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

در این پژوهش، یک مدل شبیه‌سازی-بهینه‌سازی با هدف حداقل‌سازی هزینه زیست‌پالایی در یک آبخوان آلوده نفتی، ارائه شده است. شبیه‌سازی جریان و آلودگی با مدل‌های MODFLOW6، MT3D-USGS و بهینه‌سازی زیست‌پالایی با الگوریتم تکامل تفاضلی انجام شد و صحت مدل‌سازی با یک مسئله آزمون کنترل شد. در ادامه پالایشگاه شیراز به عنوان مطالعه موردی انتخاب و پاکسازی آلودگی BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلن)، حاصل از نشت محتمل در چهار گزینه بررسی شد. نتایج گزینه ۱ نشان داد که زیست‌پالایی طبیعی قادر به کاهش غلظت آلاینده بنزن تا مقدار مجاز نیست. سه گزینه دیگر براساس موقعیت، تعداد چاه‌های زیست‌پالایی و مدت زمان اجرا تعریف شدند و در هر سه گزینه، غلظت آلاینده در انتهای دوره ده ساله، به کمتر غلظت استاندارد رسید. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که سناریوی دوم (با ۲ چاه تزریق و ۲ چاه پمپاژ، طی ۴ سال) با هزینه کل ۱۵۷۶۳۴ دلار، ۱۲٪/۱ ارزان‌تر از گزینه سوم و ۹/۵ درصد ارزان‌تر از گزینه چهارم است. در مقابل، گزینه سوم سریع‌ترین نرخ پاکسازی را داشت. به‌طور خلاصه، گزینه دوم هزینه پاکسازی کمتری داشته و به‌علت طولانی‌تر بودن اجرا، نرخ پمپاژ و تغذیه کمتری نیز دارد، و گزینه سوم دارای اثربخشی پاکسازی سریع‌تری است.

کلمات کلیدی: پاکسازی آب زیرزمینی، BTEX، زیست‌پالایی، پالایشگاه شیراز، الگوریتم تکامل تفاضلی، MODFLOW6، MT3D-USGS

۱- مقدمه

سلامت انسان فراتر می‌رود. بنابراین اگر این آلاینده‌ها وارد خاک و آب زیرزمینی شوند منبع آلاینده خطرناکی برای مدت‌زمان طولانی خواهند بود. این آلاینده‌ها براساس چگالی خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: LNAPL ها که سبک‌تر و DNAPL ها که سنگین‌تر از آب هستند (Sethi and Di Molfetta, 2019). در میان LNAPL ها، گروهی از مواد هیدروکربنی معطر تک‌حلقه‌ای با عنوان BTEX شناخته می‌شوند که مخفف چهار ترکیب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن است. این مواد به دلیل اثرات محیط‌زیستی و سمیت بالا، بیش از سایر آلاینده‌های نفتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. جدول ۱ برخی از مهم‌ترین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات BTEX و جدول ۲ مهمترین اثرات و پیامدهای بهداشتی و محیط‌زیستی این ترکیبات را نمایش می‌دهد.

برخلاف آب‌های سطحی، آلودگی در آب‌های زیرزمینی مدت طولانی‌تری باقی مانده و در اغلب حالات به‌خودی‌خود از بین نمی‌رود (Todd and Mays, 2005). ازاین‌رو، شناخت انواع آلاینده‌های آب زیرزمینی و تلاش برای حذف آنها به کمک روش‌های مختلف پاک‌سازی ضروری است (Mayer and Endres, 2007). پاک‌سازی آبخوان‌ها، می‌تواند یک فرآیند پرهزینه باشد اما در دراز مدت در مقایسه با هزینه‌های بالقوه مرتبط با اثرات آلودگی آب‌های زیرزمینی مقرون به صرفه است.

یک دسته مهم از آلاینده‌های آب زیرزمینی LNAPL ها هستند که آلاینده‌های مایع آلی نامحلول یا بسیار کم محلول در آب هستند، اما همین مقدار کم گاهی از استانداردهای لازم برای

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات BTEX (U.S. EPA, 2012a-d)

ترکیب	فرمول شیمیایی	توصیف فیزیکی	فشار بخار (mmHg در ۲۵ °C)	حلالیت در آب (mg/L)	نقطه جوش (°C)
بنزن (B)	C ₆ H ₆	مایع بی‌رنگ یا زرد کم‌رنگ با بوی شیرین و معطر	۹۵/۲	۱/۷۸۰	۸۰/۱
تولوئن (T)	C ₆ H ₅ CH ₃	مایع بی‌رنگ با بوی ملایم و شیرین	۲۸/۴	۵۳۴/۸	۱۱۰/۶
اتیل‌بنزن (E)	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	مایع بی‌رنگ با بوی مشابه بنزن	۹/۵۳	۱۶۱	۱۳۶/۲
زایلن (X)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	مایع بی‌رنگ و معطر	۸/۷ - ۶/۶	۱۹۸-۱۳۰	۱۴۴-۱۳۸

جدول ۲- اثرات بهداشتی و محیط‌زیستی ترکیبات BTEX (U.S. EPA, 2012a-d)

ترکیب	اثرات محیط‌زیستی	اثرات بهداشتی
بنزن (B)	تبخیر سریع آن موجب آلودگی هوا می‌شود؛ آب و خاک را آلوده می‌کند و برای حیات آبریان مضر است	تماس طولانی‌مدت باعث بروز لوسمی و اختلالات خونی می‌شود؛ تماس حاد باعث سرگیجه، سردرد و حالت تهوع می‌شود.
تولوئن (T)	موجب تشکیل ازن سطحی می‌شود؛ می‌تواند منابع آبی را آلوده کند و به اکوسیستم‌های آبی آسیب بزند	ایجاد اختلال سیستم عصبی مرکزی مانند سرگیجه، سردرد، تهوع و خستگی؛ تماس طولانی‌مدت می‌تواند باعث آسیب به کبد و کلیه‌ها می‌شود.
اتیل‌بنزن (E)	مشابه بنزن و تولوئن، می‌تواند منابع آب و خاک را آلوده کرده و برای حیات آبریان خطرناک باشد	تحریک چشم‌ها، پوست و سیستم تنفسی. تماس طولانی‌مدت ممکن است به سیستم عصبی آسیب بزند.
زایلن (X)	تبخیر سریع آن باعث آلودگی هوا می‌شود؛ آب و خاک را آلوده کرده و به اکوسیستم‌های آبی آسیب می‌زند	سرگیجه، سردرد و مشکلات تنفسی و در تماس طولانی‌مدت می‌تواند منجر به آسیب به کبد و کلیه‌ها شود.

سریع‌تر آلاینده‌ها را نسبت به سیستم‌های بی‌هوازی فراهم می‌کنند (U.S. EPA, 2014).

زیست‌پالایی طبیعی یا تخریب زیستی به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن آلاینده‌ها به‌طور طبیعی توسط میکروارگانیسم‌ها بدون دخالت انسان کاهش می‌یابند. برای تکمیل و تسریع این فرآیند، زیست‌پالایی پیشرفته به‌کار می‌رود که با تغییر شرایط محیطی و تحریک میکروارگانیسم‌ها، سرعت تجزیه آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. زیست‌پالایی پیشرفته شامل

سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا، مقادیر مجاز برای اجزای تشکیل‌دهنده BTEX و سایر آلاینده‌های شیمیایی در آب را به‌دقت تعیین کرده است. این مقادیر، تحت‌عنوان حداکثر سطح غلظت آلاینده‌ها (MCL) شناخته شده‌اند که برای بنزن ۰/۰۰۰۰۰۵، برای تولوئن ۰/۰۰۱، برای اتیل بنزن ۰/۰۰۰۰۰۷ و برای زایلن ۰/۰۰۱ کیلوگرم بر مترمکعب تعیین شده است (U.S. EPA, 2015). ذکر این نکته مهم است که اغلب با تزریق اکسیژن، سیستم‌های اکسیداسیون هوازی بهبودیافته، امکان تجزیه زیستی

2019).

در پژوهشی دیگر واعظی‌هیر و همکاران (۱۳۹۹)، پتانسیل نشت آلاینده‌های هیدروکربنی از پالایشگاه شازند و مجتمع پتروشیمی شازند به‌عنوان دو مجتمع عظیم که با آلاینده‌های خطرناک سروکار دارند، را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، وضعیت آبخوان منطقه برای تجزیه زیستی آلاینده‌های هیدروکربنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شرایط آبخوان برای زیست‌پالایی آلاینده‌های نفتی به‌روشنی مساعد است و باکتری‌های موجود در آبخوان قادر به پاک‌سازی طبیعی آلاینده‌ها خواهند بود. جنت‌رستمی و همکاران (۱۳۹۹)، یک مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی فرآیند زیست‌پالایی آلودگی‌های نفتی (BTEX) در مقیاس آزمایشگاهی در آب زیرزمینی انجام دادند. به‌منظور شبیه‌سازی رفتار میکروارگانیسم‌ها در تجزیه زیستی آلاینده‌ها از مدل RT3D استفاده شد. نتایج نشان داد که مدل‌سازی ریاضی و شرایط آزمایشگاهی همخوانی دارند و این مدل قابلیت شبیه‌سازی دقیق فرآیندهای زیستی را دارد.

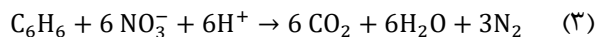
هدف این پژوهش، توسعه یک مدل شبیه‌سازی-بهینه‌سازی پاک‌سازی آبخوان‌های آلوده به مواد نفتی سبک (LNAPL) به‌روش زیست‌پالایی است؛ به‌گونه‌ای که هزینه کل توسعه و بهره‌برداری سیستم حداقل شود. شایان ذکر است که بهینه‌سازی پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی، مستلزم به حداکثر رساندن کارایی و اثربخشی فرآیند است. در اغلب مطالعات پیشین، از مدل BIOPLUME به‌منظور شبیه‌سازی انتقال جریان و آلاینده و فرآیند زیست‌پالایی استفاده شده است. مدل مذکور اگرچه به‌دلیل شبیه‌سازی هم‌زمان سه فرایند مذکور دارای مزیت است، اما دارای محدودیت‌هایی است؛ از جمله این‌که یک مدل دوبعدی بوده و به‌دلیل به‌روز نشدن، مشکلاتی در سازگاری نرم‌افزاری دارد. به‌همین دلیل در این مطالعه از دو مدل جامع و جدید سه‌بعدی MODFLOW6 و MT3D-USGS به‌ترتیب برای شبیه‌سازی جریان، و انتقال آلاینده و فرآیند زیست‌پالایی، همراه با الگوریتم بهینه‌سازی تکامل تفاضلی (DE) برای توسعه یک مدل شبیه‌سازی-بهینه-سازی غیرمماندار استفاده شده است که هر دو، مدل‌های جدیدتری هستند. شایان ذکر است که در اکثر مطالعات پیشین، از مثال فرضی (Shieh and Peralta (2005) استفاده شده است. در پژوهش حاضر، علاوه بر شبیه‌سازی این مثال، مدل‌سازی جریان و پیشروی آلاینده‌های BTEX در یک مثال واقعی، یعنی فاز جدید پالایشگاه نفت شیراز، انجام شده است. همچنین در مطالعات پیشین، مدل شبیه‌سازی-بهینه‌سازی از ترکیب سه مدل یعنی MODFLOW6، MT3D-USGS و DE برای بهینه‌سازی فرایند

تقویت زیستی (افزودن میکروارگانیسم های انتخابی خاص)، تحریک زیستی (تامین مواد مغذی و گیرنده‌های الکترون)، و هوادهی زیستی (تامین اکسیژن) می‌شود (U.S. EPA, 2013). از آنجایی که زیست‌پالایی پیشرفته سرعت واکنش تجزیه زیستی را تسریع می‌کند، به زمان کمتری نیز نسبت به زیست‌پالایی ذاتی نیاز دارد (NRC, 1993). در نتیجه ادغام روش‌های پیشرفته می‌تواند کارایی و سرعت پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد.

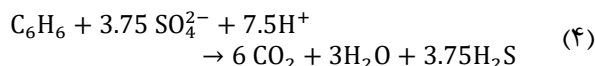
(Shieh and Peralta (2005) از یک مدل شبیه‌سازی-بهینه‌سازی برای سیستم زیست‌پالایی درجا استفاده کردند. آن‌ها از مدل BIOPLUMEII برای شبیه‌سازی جریان و فرآیند زیست‌پالایی آبخوان و از الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی استفاده کردند؛ هدف مدل، به حداقل رساندن هزینه کل اجرایی سیستم و جانمایی چاه‌ها براساس یک مدل بهینه در حالت ماندگار است. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که به‌کارگیری استراتژی پمپاژ متغیر با زمان در مقایسه با مدل ماندگار، هزینه پمپاژ را ۳۱٪ کاهش می‌دهد. (Rezaei et al. (2020) مدل بهینه‌سازی-شبیه‌سازی چندهدفه‌ای برای سیستم‌های زیست‌پالایی درجا ارائه کردند که هدف آن به حداقل رساندن هزینه‌ها و به حداکثر رساندن قابلیت اطمینان سیستم بود. در این مدل از نرم‌افزار BIOPLUMEII برای شبیه‌سازی فرآیند زیست‌پالایی و از الگوریتم ژنتیک (NSGA-II) برای بهینه‌سازی استفاده شد. این مدل نشان داد که زیست‌پالایی درجا می‌تواند زمان مورد نیاز برای کاهش بنزن را به‌طور قابل توجهی کاهش دهد (Rezaei et al., 2020).

(Raei et al. (2017) یک مدل شبیه‌سازی چندهدفه به‌منظور بهینه‌سازی پاک‌سازی آب زیرزمینی به‌روش زیست‌پالایی درجا را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه، مدل شبیه‌سازی BIOPLUMEIII با الگوریتم ژنتیک (NSGA-II) برای طراحی بهینه سیستم زیست‌پالایی درجا آب زیرزمینی، توسعه داده شده است. نتایج نشان داد که مکان‌یابی بهینه چاه‌ها می‌تواند هزینه‌ها را ۲۰ تا ۴۰٪ کاهش داده و پراکندگی هاله آلاینده را نیز کاهش دهد. (Taravatroy et al. (2019) از یک مدل بهینه‌سازی چندهدفه با منطق فازی برای زیست‌پالایی درجا استفاده کردند. در این پژوهش نیز همان مسئله (Shieh and Peralta (2005) BIOPLUMEIII برای شبیه‌سازی جریان و انتقال آلاینده استفاده شد. نتایج نشان داد که مکان‌یابی چاه‌های زیست‌پالایی در سطح مطالعه می‌تواند تأثیر قابل توجهی در پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی داشته باشد (Taravatroy et al., 2019).

زیست‌پالایی استفاده نشده است.



هم‌چنین، گوگرد (SO_4^{2-}) مصرف می‌شود که منجر به تولید سولفید هیدروژن (H_2S) می‌شود (رابطه (۴)).



۲-۲- مدل‌سازی جریان و انتقال آلاینده در آب زیرزمینی
در این پژوهش، مدل‌های MT3D-USGS و MODFLOW6 که آخرین نسخه‌های این نرم‌افزارها هستند به ترتیب برای شبیه‌سازی جریان و انتقال آلاینده‌ها در آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته است (Hughes et al., 2017; Bedekar et al., 2016). هر دو این مدل‌ها معادلات دیفرانسیلی جریان و انتقال آلاینده در آب زیر زمینی (معادلات ۵ و ۶) را به روش تفاضل محدود حل نموده و به گونه‌ای تهیه شده‌اند که با هم سازگاری داشته باشند. معادله دیفرانسیلی حاکم بر جریان آب زیرزمینی که در مدل MODFLOW از رابطه (۵) به دست می‌آید.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + Q'_s = S_s \frac{dh}{dt} \quad (5)$$

که Q'_s : شار حجمی تغذیه یا تخلیه در واحد حجم در واحد زمان، S_s : ذخیره ویژه مواد متخلخل (L^{-1}) و t : زمان (T) است. هم‌چنین K : بردار هدایت هیدرولیکی (L/T)؛ K_x ، K_y و K_z : مقادیر هدایت هیدرولیکی در امتداد محورهای مختصات x ، y و z هستند که موازی با محورهای اصلی هدایت هیدرولیکی (L/T) فرض می‌شوند و h : بار آبی یا هد جریان (L) است.

معادله دیفرانسیلی انتقال آلاینده آب زیرزمینی در مدل MT3D-USGS براساس رابطه (۶) است.

$$\theta \frac{\partial C^k}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{C}^k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \theta v_i C^k + q_s C_s^k - q'_s C^k - \lambda_1 \theta C^k - \lambda_2 \rho_b \bar{C}^k \quad (6)$$

که θ : تخلخل، C^k : غلظت محلول گونه k برحسب واحد جرم در حجم (M/L^3)، t : زمان (T)، ρ_b : چگالی بالک مصالح آبخوان (M/L^2)، C^k : غلظت گونه k جذب‌شده به مصالح (M/M) و x_i و x_j : فاصله در امتداد محورهای مختصات مربوطه (L)، D_{ij} : تانوسر ضریب پخشیدگی (L^2/T)، v_i : سرعت منفذی آب (L/T)، q_s : مقدار

۲- مواد و روش‌ها

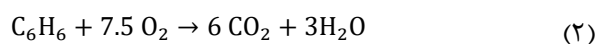
۲-۱- معادلات حاکم در زیست‌پالایی

زیست‌پالایی، فرآیندی است که طی آن، آلاینده‌ها توسط میکروارگانیسم‌ها به‌طور طبیعی و بدون دخالت انسان (زیست‌پالایی طبیعی) و یا با ورود عوامل خارجی و تسریع فرآیند تحریک میکروارگانیسم‌ها (زیست‌پالایی پیشرفته)، تجزیه می‌شوند (U.S. EPA, 2013). رابطه (۱) یک فرم کلی برای نرخ تغییر در غلظت یک گیرنده الکترون را توصیف می‌کند (Bedekar et al., 2016).

$$\frac{\partial EA_n}{\partial t} = Y_{EA_n} \times ED \times \frac{1}{R_{EA_n}} \times k_{EA_n} \left(\frac{EA_n}{K_{EA_n} + EA_n} \right) \times \left(\frac{Ki_{EA_{n-1}}}{Ki_{EA_{n-1}} + EA_{n-1}} \right) \quad (1)$$

که ED : غلظت اهداکننده الکترون (M/L^3)، EA : غلظت پذیرنده الکترون (M/L^3)، n_{EA} : تعداد کل گیرندگان الکترون، R_{ED} : نرخ تأخیر ED ، k_{EA_n} : نرخ فروپاشی مرتبه اول EA مصرف شده توسط ED ، ki_{EA_n} : ثابت بازدارندگی برای EA ، K_{EA_n} : ثابت نیمه اشباع برای EA ، Y_{EA_n} : ضریب بازده EA_n از طریق تخریب ED است. علامت ! نشان می‌دهد که عبارات در پرانتز قبلی یک سری هستند.

شایان ذکر است که ترکیبات BTEX در این واکنش‌ها نقش اهدا کننده الکترون را دارند. این ترکیبات طی واکنش با مواد مغذی (گیرنده الکترون) به ترکیبات بی‌خطر یا کم‌خطر تبدیل می‌شود. واکنش‌های تجزیه برای اجزای مختلف بنزن، با استفاده از گیرنده‌های الکترون خاص، از روشی پیروی می‌کنند که توسط Lu et al. (1999) توضیح داده شده است. به‌عنوان مثال، در ادامه مشاهده می‌شود که چگونه بنزن (C_6H_6) تجزیه می‌شود (Bedekar et al., 2016). در تنفس هوازی، اکسیژن (O_2) مصرف می‌شود و دی اکسید کربن (CO_2) تولید می‌شود (رابطه (۲)).



در حین نیترات‌زدایی هم‌زمان نیترات (NO_2) مصرف و گاز نیتروژن (N_2) تولید می‌شود (رابطه (۳)).

تزریق بین دومقدار ظرفیت طراحی CD_q و CD_{q-1} باشد است (مقادیر D_q مطابق شکل ۱ تعریف شده است). M^Q : تعداد کل ظرفیت‌های تزریق طراحی جایگزین و $E(\sum_{e=1}^{M^e} p(e, t))$: هزینه سرمایه‌گذاری تاسیسات تصفیه، که تابعی از نرخ کل پمپاژ است و مطابق رابطه (۹) تعریف می‌شود.

$$\begin{aligned} E\left(\sum_{e=1}^{M^e} p(e)\right) &= 0 \quad \text{if} \quad \sum_{e=1}^{M^e} p(e) = 0 \\ E\left(\sum_{e=1}^{M^e} p(e)\right) &= E_q \quad \text{if} \quad CE_{q-1} < \sum_{e=1}^{M^e} p(e) \\ &\leq CE_q, \quad q = 1, 2, \dots, M^R \end{aligned} \quad (9)$$

که E_q : تابع هزینه سرمایه تاسیسات تصفیه است، زمانی که نرخ کل پمپاژ بین دو مقدار ظرفیت تصفیه طراحی CE_q ، CE_{q-1} باشد و M^R : تعداد کل ظرفیت‌های تصفیه طراحی جایگزین است.

شکل ۱ توابع هزینه مورد استفاده برای برآورد هزینه‌های سیستم را نشان می‌دهد که در آن ضریب تزریق براساس مواد مغذی، اکسیژن، و هزینه‌های عملیات پمپاژ است. ضریب هزینه پمپاژ، هزینه‌های مربوط به تصفیه و پمپاژ آب زیرزمینی آلوده را نیز در نظر می‌گیرد (Shieh and Peralta, 2005).

قیود مدل بهینه‌سازی به شرح زیر است:

- حدود بالا و پایین نرخ تزریق و پمپاژ هر چاه، که در این‌جا محدوده ۰ الی ۲۰۰ مترمکعب بر روز، در نظر گرفته شده‌اند.
- حدود بالا و پایین هد هیدرولیکی آبخوان در چاه‌های تزریق و پمپاژ که بیانگر آن است که سطح آب زیرزمینی در عملیات زیست‌پالایی پیشرفته پس از پمپاژ و تزریق، از یک محدوده‌ای کمتر یا بیشتر نشود. این شرط با جستجو در نتایج و فایل‌های خروجی‌های MODFLOW6 کنترل می‌شود.
- حد بالای غلظت نهایی آلاینده در مرحله موردنظر برای دستیابی به استانداردهای پاکسازی (رابطه (۱۰)).

$$C_{k,Te} \leq C_{CL}, \quad \forall k \in \psi \quad (10)$$

که $C_{k,Te}$: غلظت آلاینده در نقطه k در پایان پاکسازی (M/L^3)، Te : زمان پایان پاکسازی، C_{CL} : غلظت مجاز و استاندارد آلاینده و ψ : مجموعه مکان‌هایی که غلظت استاندارد پاکسازی در آن‌ها اجرا می‌شود هستند. در این مطالعه، ψ شامل تمام نقاط منطقه مطالعه در نظر گرفته شده است.

دبی جریان در واحد حجم و نشان‌دهنده منابع (T) ، C_s^k : منبع یا غلظت سینک گونه k (M/L^2)، q_s' : تغییرات ذخیره آب در واحد حجم $(1/T)$ ، λ_1 : سرعت واکنش مرتبه اول برای فاز محلول $(1/T)$ و λ_r : سرعت واکنش مرتبه اول برای فاز جذب شده (جامد) $(1/T)$ متغیر هستند.

۳-۲- مدل بهینه‌سازی

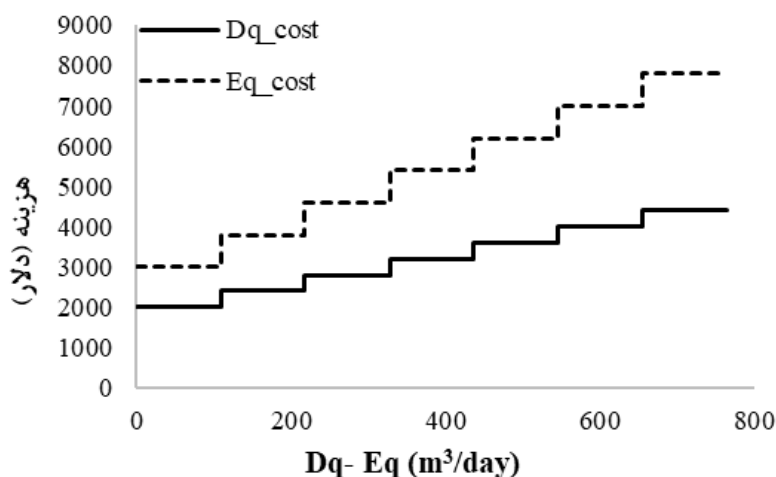
به‌منظور بهینه‌سازی سیستم زیست‌پالایی، در این مطالعه از روش به‌کار رفته توسط Shieh and Peralta (2005) استفاده شده است. تابع هدف مدل بهینه‌سازی سیستم زیست‌پالایی، به حداقل رساندن هزینه کل سیستم است (رابطه (۷)) که ضرایب آن در جدول ۳ ارائه شده است.

$$\begin{aligned} \text{Minimize } U &= \sum_{t=1}^{M^n} \left(\frac{1}{(1+i_r)^{ty_p}} \sum_{e=1}^{M^p} C^p(e) p(e, t) \right) \\ &+ \text{Max} \left\{ D \left(\sum_{e=1}^{M^i} p(e, t) \right) \right\}_{t=1}^{M^n} \\ &+ \text{Max} \left\{ E \left(\sum_{e=1}^{M^e} p(e, t) \right) \right\}_{t=1}^{M^n} \end{aligned} \quad (7)$$

که U : مجموع ارزش فعلی هزینه پمپاژ و هزینه‌های سرمایه‌ای تاسیسات، $p(e, t)$: نرخ تزریق یا پمپاژ در محل e برای دوره تنش t ، $C^p(e)$: ضریب هزینه برای تزریق (شامل اکسیژن، مواد مغذی) و یا پمپاژ (شامل تصفیه و هزینه‌های عملیاتی پمپاژ)، y_p : طول یک‌دوره زمانی، i_r : نرخ بهره، M^n : تعداد کل دوره‌های مدل‌سازی، y_p : طول دوره استرس، M^p : تعداد کل چاه‌های پمپاژ و تزریق (M^p)، $(= M^i + M^e)$: تعداد کل چاه‌های تصفیه، M^e : تعداد کل چاه‌های پمپاژ، $D(\sum_{e=1}^{M^i} p(e, t))$: تابع هزینه سرمایه‌گذاری تاسیسات تزریق اکسیژن و مواد مغذی است که با رابطه (۸) تعریف می‌شود.

$$\begin{aligned} D \left(\sum_{e=1}^{M^i} p(e) \right) &= 0 \quad \text{if} \quad \sum_{e=1}^{M^i} p(e) = 0 \\ D \left(\sum_{e=1}^{M^i} p(e) \right) &= D_q \quad \text{if} \quad CD_{q-1} < \sum_{e=1}^{M^i} p(e) \\ &\leq CD_q, \quad q = 1, 2, \dots, M^Q \end{aligned} \quad (8)$$

که D_q : هزینه سرمایه‌گذاری تاسیسات تزریق، زمانی که نرخ کل



شکل ۱- نمودار هزینه‌های سرمایه‌گذاری تاسیسات پمپاژ و تزریق

از فضای جستجو است. مراحل حل مدل شامل اجرای مکرر مدل‌های شبیه‌سازی جریان و انتقال آلاینده در الگوریتم DE است. بدین منظور یک کد در محیط نرم‌افزار متلب توسعه داده شده است. شایان ذکر است در پژوهش از کدهای اصلی دو نرم‌افزار شبیه‌سازی (MT3D-USGS, MODFLOW6) در یک ساختار کلی شبیه‌سازی/بهینه‌سازی مطابق شکل ۲ استفاده شده است.

۲-۴- مدل‌سازی مسئله آزمایشی

با توجه به این که مسئله فرضی (Shieh and Peralta, 2005) به عنوان یک مسئله آزمون توسط بسیاری از مطالعات پس از ایشان مورد استفاده قرار گرفته است، در این پژوهش نیز ابتدا برای کنترل درستی مدل توسعه یافته و ارزیابی عملکرد آن از این مسئله استفاده شده است. آن‌ها شبیه‌سازی جریان آبخوان و انتقال و انتشار هاله آلودگی موجود در محدوده مطالعه را ابتدا برای مدت پنج سال، در حالت زیست‌پالایی طبیعی و سپس به مدت سه سال برای حالت زیست‌پالایی پیشرفته، با استفاده از مدل BIOPLUMEII انجام داده و در ادامه زیست‌پالایی پیشرفته را توسط الگوریتم ترکیبی GA-SA (الگوریتم ژنتیک-شبیه سازی تبرید) بهینه‌سازی کردند. مدل‌سازی زیست‌پالایی طبیعی مطابق شکل ۳ تغییر و تحول هاله آلودگی را پس از ۲۰ سال نشان می‌دهد.

تفاوت مطالعه حاضر در این است، که مدل‌سازی جریان آب‌برزمینی توسط MODFLOW6 و مدل‌سازی انتقال آلاینده و فرایند زیست‌پالایی توسط MT3D-USGS و نهایتاً بهینه‌سازی توسط الگوریتم تکامل تفاضلی (DE) انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است نتایج شبیه‌سازی برای حالت مدیریت نشده مشابه شکل ۳ است. غلظت حداکثر از ۴۰ میلی گرم بر لیتر پس از ۵ سال به مقدار ۲۰/۳ میلی گرم بر لیتر رسیده است

جدول ۳- مقادیر ضرایب موجود در تابع هدف

(Shieh and Peralta, 2005)

ضریب	واحد	مقدار
i_r (ضریب تنزیل)	-	۰/۰۵
C^p (ضریب هزینه تزریق)	\$/ (m³/day)	۲۷/۵۳
C^p (ضریب هزینه پمپاژ)	\$/ (m³/day)	۹۱/۷۲
C^{IP} (هزینه نصب هر چاه)	دلار (\$)	۱۲۰۰۰

- حداکثر غلظت در مکان‌های خاص از منطقه برای اطمینان از محدود شدن آلودگی در عملیات زیست‌پالایی (جلوگیری از جابجایی غیر قابل قبول آلاینده) (رابطه (۱۱)).

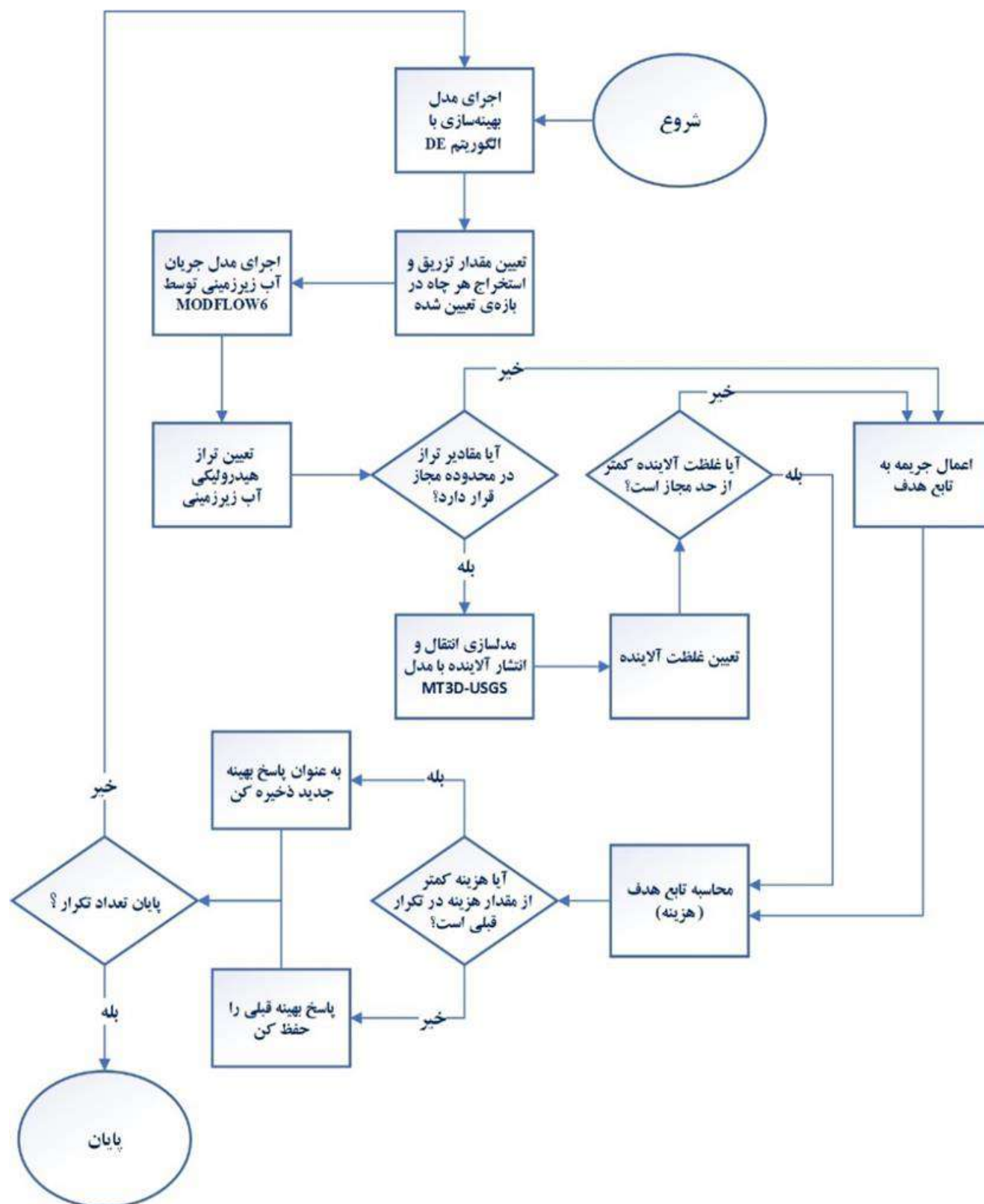
$$C_{o,t} \leq C_{Ca}, \quad \forall k \in U \quad (11)$$

که $C_{o,t}$: غلظت آلاینده در نقطه O و در پایان دوره زمانی t (M/L^3). C_{Ca} : حداکثر غلظت مجاز تعریف شده برای آلاینده (M/L^3). این مقدار برای بنزن در پایان دوره مدل‌سازی در تمام ستون‌هایی که نزدیک‌ترین چاه شرب در آن قرار دارد برابر با ۰/۰۰۰۰۰۱۷ فرض شد تا از تسخیر و عدم انتقال و انتشار آلاینده به نقاط دورتر حتی با غلظت کم، اطمینان حاصل شود و این شرط نیز با جستجو در نتایج نهایی مدل MT3D-USGS کنترل می‌شود. U : نیز مجموعه نقاط نظارتی است که کنترل روی آن‌ها انجام می‌شود.

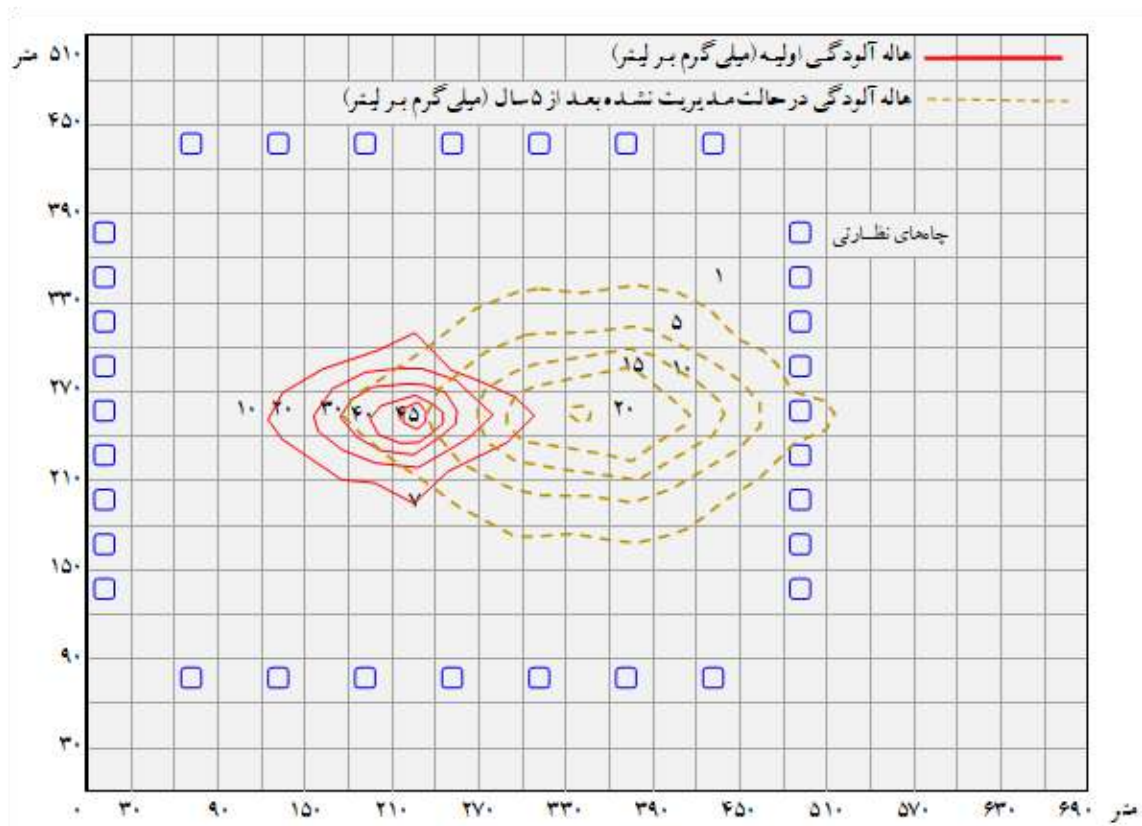
مدل بهینه‌سازی با الگوریتم تکامل تفاضلی یا DE حل شده است. الگوریتم تکامل تفاضلی و یا به اختصار DE از خانواده الگوریتم‌های تکاملی است و (Storn and Price, 1997) معرفی شد و به طور گسترده در حل مسائل مختلف بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. DE یک الگوریتم بهینه‌سازی تکاملی هوشمند و مبتنی بر جمعیت است که نحوه عملکرد آن، حفظ جمعیتی از پاسخ‌های کاندید و بهبود مکرر آنها از طریق کاوش و بهره‌برداری

پیشروی داشته است، اما در مدل Shieh and Peralta (2005) این پیشروی حدود ۱۴۰ متر است. دلیل اختلاف نتایج این است که از مدل‌های شبیه‌سازی متفاوتی در دو مطالعه استفاده شده است.

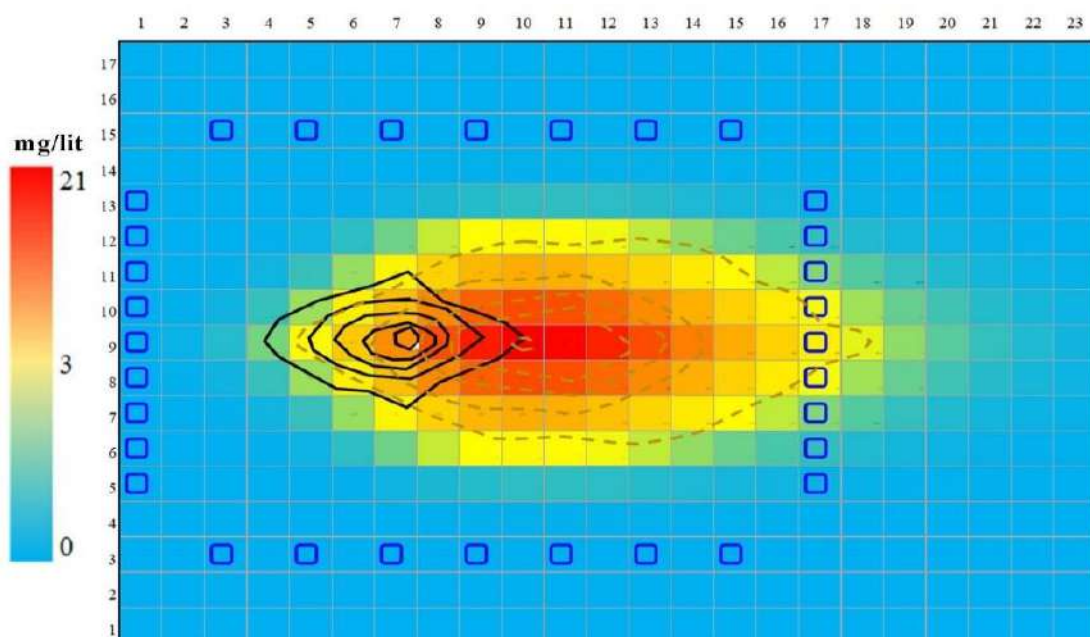
که با خروجی‌های (Shieh and Peralta (2005 که در آن به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است هماهنگی دارد. همچنین، حداکثر غلظت آلاینده در مدل‌سازی MT3D-USGS حدود ۱۲۰ متر



شکل ۲- ساختار کلی مدل شبیه‌سازی - بهینه‌سازی فرایند زیست‌پالایی در این مطالعه



شکل ۳- غلظت اولیه هاله آلودگی و تغییرات آن در مدت ۵ سال در شرایط زیست پالایی طبیعی (Shieh and Peralta, 2005)



شکل ۴- تغییرات مکانی هاله آلودگی و منحنی‌های هم‌غلظت اولیه و نهایی پس از پنج سال در شرایط زیست پالایی طبیعی غلظت

۳- مطالعه موردی

پالایشگاه، بخشی از آبخوان دشت زرقان است که به صورت باریکه‌ای در جنوب شرق این دشت واقع شده است و از نوع آزاد است. رسوبات کواترنری محدوده پالایشگاه، با ضخامت متوسط ۴۰ متر عمدتاً از کنگلومرای سست و ماسه‌سنگ با لایه‌های مارن تشکیل شده است. عمق متوسط سطح ایستایی، ۵ تا ۷ متر بوده

پالایشگاه شیراز یا شرکت پالایش نفت شیراز، در ۲۲ کیلومتری شهر شیراز و در محدوده شهرستان زرقان واقع شده است. شکل ۵ موقعیت پالایشگاه شیراز را نمایش می‌دهد. آبخوان موجود در

تا ۷ متر است، تأثیر ناحیه غیراشباع بر توزیع مکانی آلاینده‌ها ناچیز است. نتایج مطالعه (Aliabad and Alimohammadi (2025) نیز این مسئله را تایید می‌کند. بنابراین، در این تحقیق به دلیل اثر محدود ناحیه غیراشباع، مدل‌سازی این ناحیه در نظر گرفته نشده است. از سوی دیگر، تأثیر ویژگی‌های فیزیکی خاک مانند عمق بستر و جنس خاک به صورت غیرمستقیم از طریق ضرایب انتقال و واکنش در مدل لحاظ شده است.



شکل ۵- عکس ماهواره‌ای پالایشگاه شیراز در محدوده شهرستان زرقان (Google Earth, 2024)

و متوسط گرادیان هیدرولیکی آبخوان منطقه ۰/۰۱۷ است. تعداد ۵ چاه آب شرب در منطقه قرار دارد و نزدیک‌ترین چاه بهره‌برداری ۱۲۰ متر از محل نشت فرضی آلودگی فاصله دارد (Vaezihir et al., 2012). غلظت ورودی آلاینده بنزن $1/7 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ ، تولوئن $0/53 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ ، اتیل بنزن $0/152 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ و زایلن $0/152 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ در نظر گرفته شده‌اند. با توجه به این که عمق سطح ایستابی در منطقه مورد مطالعه به طور متوسط بین ۵

۴- گزینه‌های بهینه‌سازی زیست‌پالایی

گزینه دوم: در این گزینه پس از ورود آلاینده در سال اول مطابق شکل ۷-الف دو چاه تزریق در بالادست و داخل هاله آلودگی و دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و در محدوده پالایشگاه احداث شده و به مدت ۴ سال (۸ دوره) عملیات زیست‌پالایی ادامه یافته و پس از آن به مدت ۵ سال، فقط زیست‌پالایی طبیعی انجام می‌شود.

گزینه سوم: در این گزینه پس از ورود آلاینده در سال اول، مطابق شکل ۷-ب سه چاه تزریق در بالادست و داخل هاله آلودگی و دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و در محدوده پالایشگاه احداث شده و به مدت ۳ سال عملیات پاکسازی ادامه یافته و پس از آن به مدت ۶ سال، فقط زیست‌پالایی طبیعی انجام می‌شود.

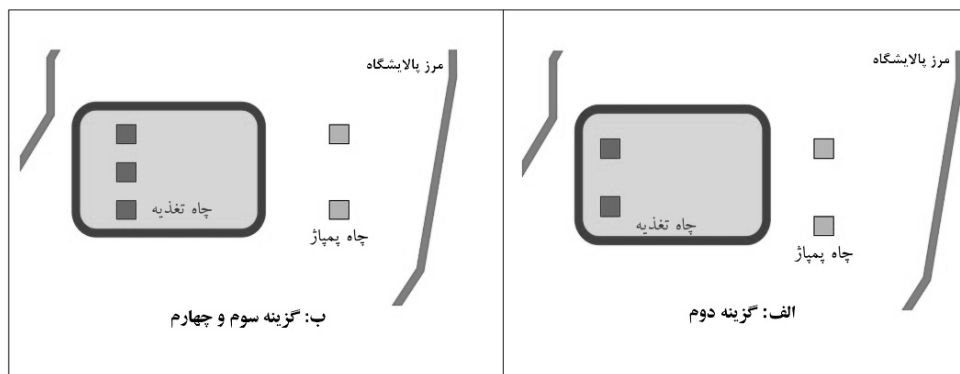
گزینه چهارم: در این گزینه پس از یک سال ورود آلاینده، مطابق شکل ۷-ب سه چاه تزریق در بالادست و داخل هاله آلودگی و دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و در محدوده پالایشگاه احداث شده و به مدت ۴ سال عملیات پاکسازی ادامه خواهد داشت و پس از آن به مدت ۵ سال، فقط زیست‌پالایی طبیعی انجام می‌شود.

محدوده مدل‌سازی مطابق شکل ۶، بخش تازه تاسیس پالایشگاه نفت شیراز است، که با توجه به وجود سابقه نشت مواد نفتی از مخازن در سایت قدیمی، یک آلودگی محتمل فرضی در سایت جدید در نظر گرفته شده است. با ایجاد تغییر در تعداد چاه‌ها و مدت زمان انجام زیست‌پالایی پیشرفته، گزینه‌ها تعیین و کارایی هر کدام مشخص شده است. مدل‌سازی جریان آب زیرزمینی و انتقال-انتشار آلاینده در یک شبکه ۳۶ در ۶۴ سلولی انجام شده است. در هر چهار گزینه، یک سال (دو دوره زمانی) برای ورود آلودگی به آبخوان در نظر گرفته شده و در تمامی دوره‌ها، زیست‌پالایی طبیعی لحاظ شده است. حد بالای پمپاژ ۲۰۰ مترمکعب بر روز و حد پایین آن صفر است. در ادامه گزینه‌ها تشریح شده‌اند.

گزینه اول: در این گزینه پس از آن ورود آلاینده در سال اول، اقدامی برای پاکسازی آبخوان انجام نشده و تا ۱۰ سال (۲۰ دوره)، تنها تجزیه زیستی یا زیست‌پالایی طبیعی در آبخوان انجام می‌شود.



شکل ۶- نمایش منطقه مدل سازی شده، فاز جدید پالایشگاه نفت شیراز و جانمایی هاله آلاینده و چاه های آب شرب



شکل ۷- جانمایی چاه های تزریق و پمپاژ در گزینه های دوم، سوم و چهارم

مدل سازی انتقال و انتشار آلاینده توسط کد MT3D-USGS انجام شده و نتایج تغییر و تحول آلاینده بنزن طی ۱۰ سال فرایند مدل سازی مطابق شکل ۸ حاصل شد. با توجه به این که بنزن بیشترین مقدار غلظت (۱/۷ کیلوگرم بر مترمکعب) و بیشترین خطر را برای سلامت مصرف کنندگان دارد و مقدار مجاز آن نیز از سایر آلاینده های تشکیل دهنده BTEX کمتر است (۰/۰۰۰۰۵ کیلوگرم بر مترمکعب)، نتایج و خروجی مدل سازی انتقال این آلاینده به عنوان آلاینده بحرانی بررسی و نمایش داده شده است.

شبیه سازی مشخص کرد که زیست پالایی طبیعی توانایی به پاکسازی این حجم از آلاینده را ندارد. همان طور که در شکل ۸ مشخص است، غلظت آلاینده در انتهای سال اول به مرز چاه های آشامیدنی رسیده و در انتهای سال دوم، یکی از چاه ها را کاملاً در برگرفته و تا انتهای مدل سازی (سال دهم) این دو چاه کاملاً در ناحیه آلود قرار دارند و پلوم آلودگی هم چنان نیز در حال پیشروی

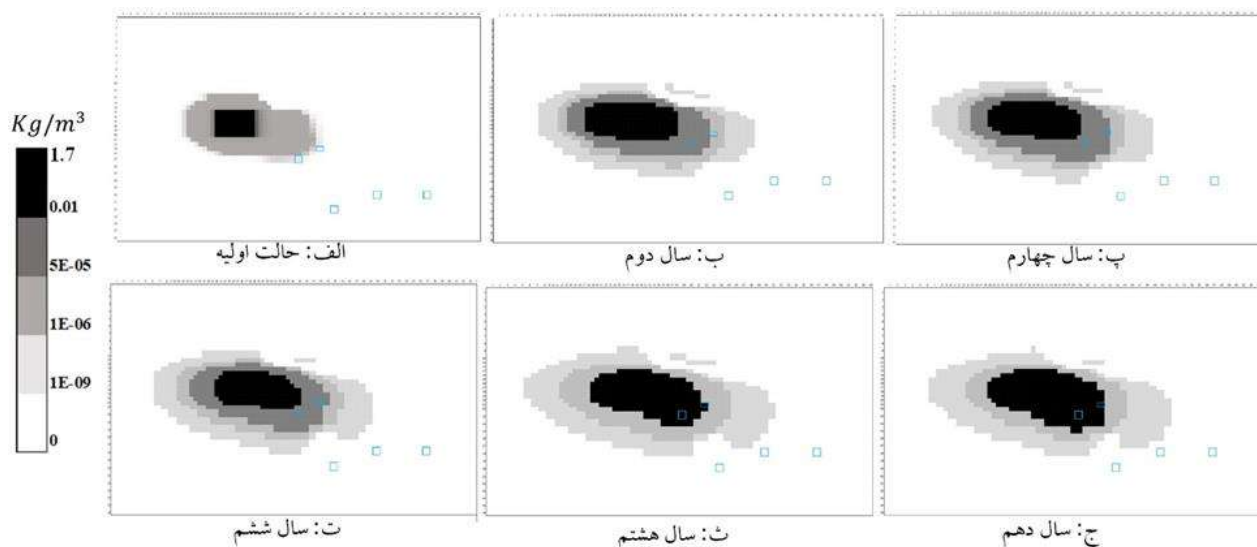
۴-۱- گزینه اول: تجزیه زیستی (زیست پالایی طبیعی)

این گزینه توانایی بالقوه و طبیعی آبخوان و طبیعت در تجزیه و پاکسازی آلاینده ها را نشان می دهد. به طور طبیعی برخی ترکیبات مثل اکسیژن، نیترات، سولفات، و آهن در خاک یا آب زیرزمینی وجود دارند و با ترکیبات آلاینده تبادل الکترون و واکنش شیمیایی انجام می دهند و با گرفتن الکترون از مواد آلاینده باعث تجزیه زیستی می شوند. در این گزینه با توجه به این که سه گیرنده الکترون شامل اکسیژن، سولفات و نیترات به طور طبیعی در سایت آلوده وجود دارد، با فرض این که هیچ اقدام مدیریتی و مهندسی شده ای در آبخوان انجام نگیرد، شبیه سازی جریان آب زیرزمینی و انتقال آلاینده انجام شد.

مدل سازی جریان آب زیرزمینی توسط کد MODFLOW6 انجام و برای این محدوده مطالعه در دو سمت شرق و غرب هد ثابت تعریف و مشخص شد جریان آب زیرزمینی به دلیل وجود چاه های بهره برداری به سمت جنوب شرق گرایش بیشتری دارد.

است. حداکثر غلظت آلاینده از مقدار اولیه ۱/۷ به ۰/۰۲۵ کیلوگرم بر مترمکعب رسیده است که بسیار فراتر از غلظت مجاز بنزن است.

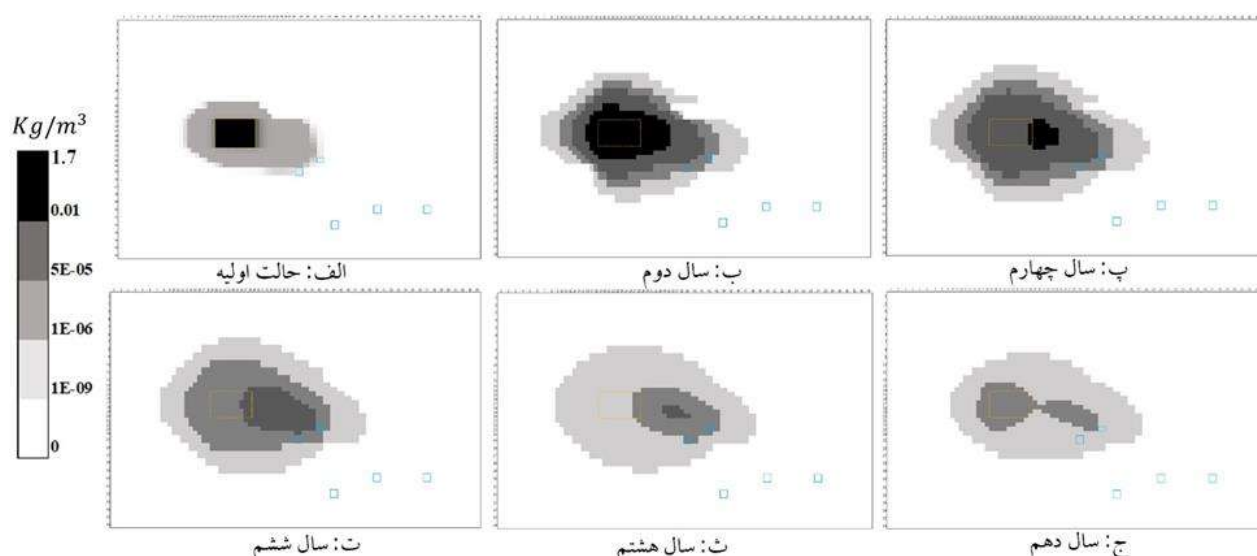
است و در سال‌های بعد این آلودگی چاه‌های دیگر را نیز در برمی‌گیرد. در انتهای مدل‌سازی، آلودگی در جهت طولی جریان یعنی به سمت شرق (چاه‌های شرب) ۲۷۵ متر پیشروی کرده و در جهت عرضی نیز به سمت جنوب ۱۱۲ متر پیشروی داشته



شکل ۸- تغییر، انتقال و پخش غلظت آلاینده بنزن در سیستم زیست‌پالایی طبیعی در مدت ده سال مدل‌سازی با MT3D-USGS

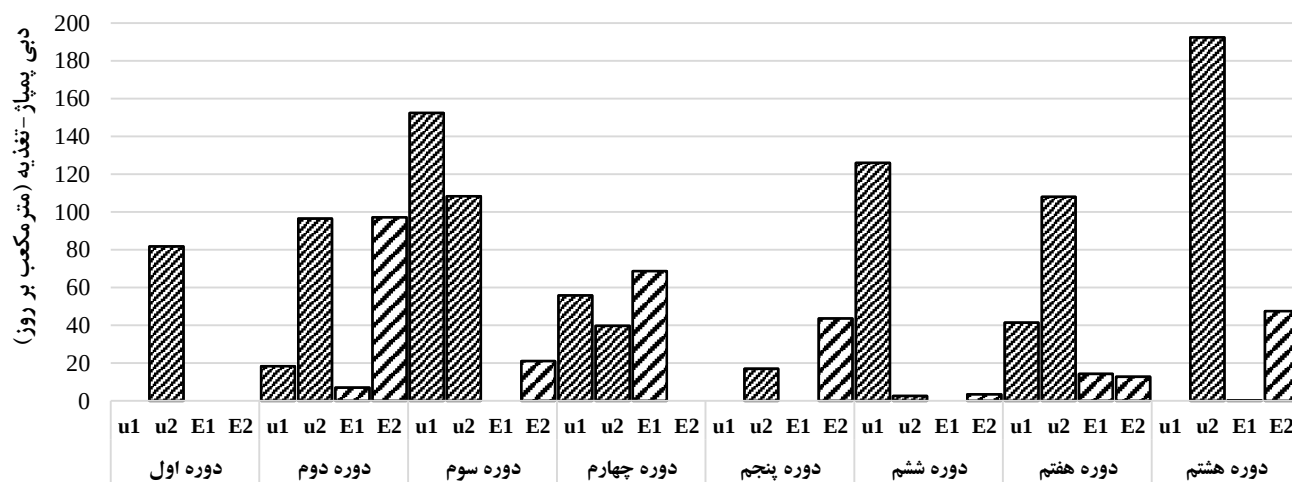
هاله آلودگی در شکل مشخص شده است. همان‌طور که در شکل ۹-ب دیده می‌شود، آلودگی در انتهای سال دوم هم‌چنان در حال گسترش است، ولی طی چهار سال یعنی از سال دوم تا انتهای سال پنجم، مطابق شکل ۹-ت، زیست‌پالایی پیشرفته تاثیر چشمگیری بر کاهش غلظت آلاینده گذاشته و چاه‌های شرب در ناحیه ایمن قرار گرفته‌اند. از سال ششم تا انتهای سال دهم، زیست‌پالایی طبیعی به تنهایی غلظت باقی‌مانده بنزن را کاهش داده و آن را در کل آبخوان به کمتر از حد مجاز رسانده است.

۴-۲- گزینه دوم: دو چاه تزریق در بالادست، دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و زیست‌پالایی به مدت چهار سال
با توجه به این که در این گزینه تعداد چاه‌های زیست‌پالایی کم‌تر از سایر گزینه‌های زیست‌پالایی پیشرفته است، لذا هزینه سرمایه‌گذاری اولیه در این روش کم است. در مقابل مدت زمان زیست‌پالایی در این گزینه ۴ سال در نظر گرفته شده است. پس از اجرای مدل بهینه‌سازی، نتایج نهایی انتقال و انتشار آلاینده، مطابق شکل ۹ حاصل شد. چاه‌های شرب و مکان اولیه



شکل ۹- انتقال و پخش غلظت آلاینده بنزن در سیستم زیست‌پالایی پیشرفته طراحی شده در گزینه دوم در طی ۱۰ سال

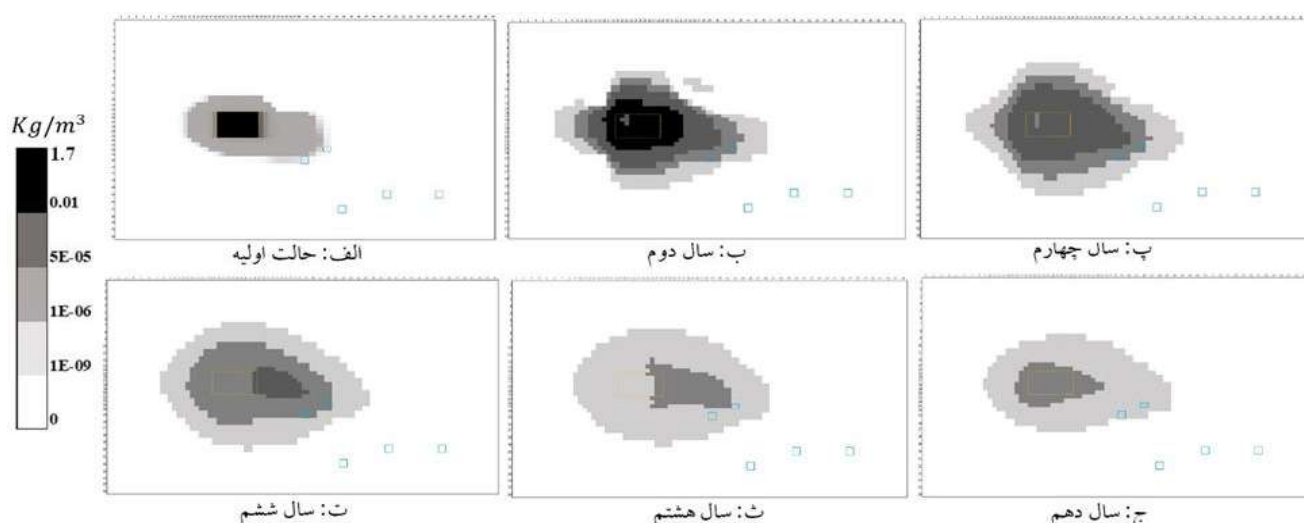
طراحی سیستم زیست‌پالایی در گزینه دوم مطابق جدول ۴ است. هزینه اولیه برای اجرای این طرح ۱۰۶۰۰۰ دلار برآورد شد. همچنین هزینه های پمپاژ و تزریق در طول دوره پاکسازی ۵۱۶۳۴ دلار برآورد شد. هزینه کل پاکسازی آبخوان در گزینه دوم، ۱۵۷۶۳۴ دلار محاسبه شد.



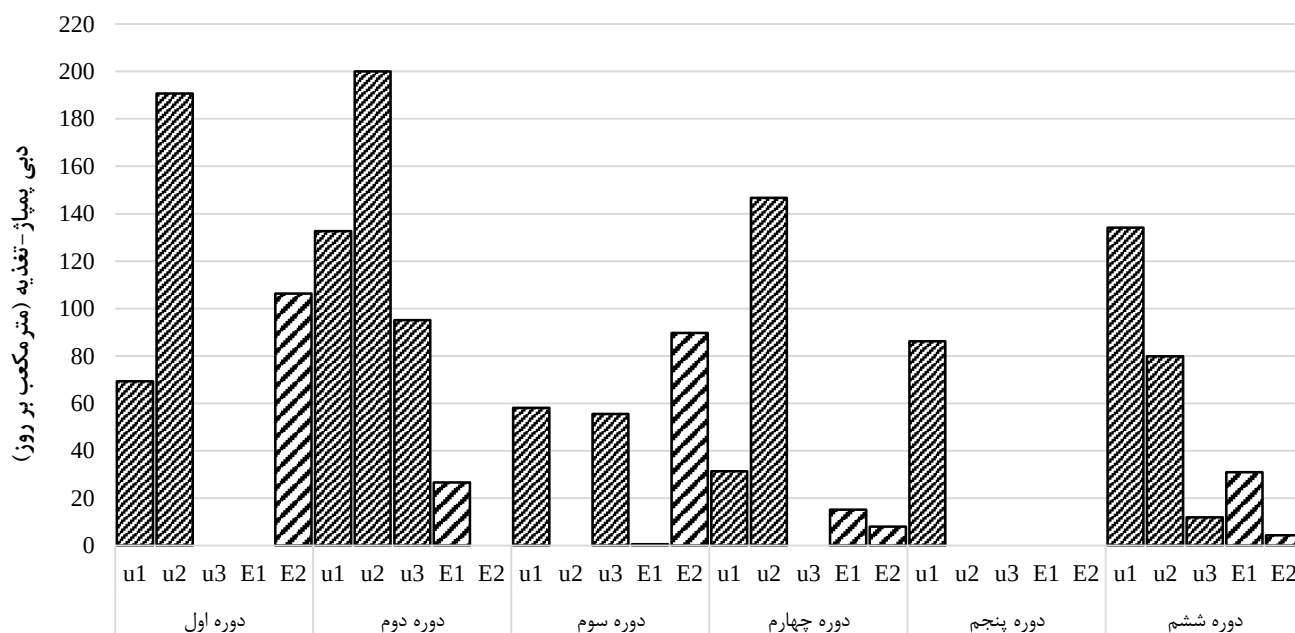
شکل ۱۰- الگوی بهینه پمپاژ و تغذیه در ۸ دوره (۴ سال) زیست‌پالایی پیشرفته در گزینه دوم

شکل ۱۲ مقادیر بهینه پمپاژ متغیر در طول ۶ دوره زیست‌پالایی پیشرفته را برای هر دوره زمانی نمایش می‌دهد که u_1 و u_2 و u_3 چاه‌های تزریق و E_1 و E_2 دو چاه پمپاژ طراحی شده در این گزینه و حد بالای پمپاژ ۲۰۰ مترمکعب بر روز و حد پایین آن صفر است. هزینه نهایی طراحی سیستم زیست‌پالایی در گزینه سوم طبق جدول ۴ شامل، هزینه اولیه برای اجرای طرح ۱۲۲۰۰۰ دلار، هزینه‌های پمپاژ و تزریق در طول دوره پاکسازی ۵۷۲۵۸ دلار و در نهایت هزینه کل پاکسازی آبخوان در گزینه سوم، ۱۷۹۲۴۰ دلار، محاسبه شد.

۳-۴- گزینه سوم: سه چاه تزریق در بالادست، دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و زیست‌پالایی به مدت سه سال نتایج مدل‌سازی انتقال و انتشار آلاینده بنزن در این گزینه مطابق شکل ۱۱ حاصل شد. مشابه گزینه قبل تا انتهای سال دوم غلظت در حال گسترش است ولی با اجرای سیستم زیست‌پالایی مهندسی شده به مدت سه سال، آلودگی کنترل می‌شود و در انتهای سال هشتم همان‌طور که در شکل ۱۱-ث مشخص است، غلظت آلودگی در تمامی نقاط آبخوان به کمتر از حد مجاز رسیده است.



شکل ۱۱- انتقال و پخش غلظت آلاینده بنزن در سیستم زیست‌پالایی پیشرفته طراحی شده در گزینه سوم در ۱۰ سال

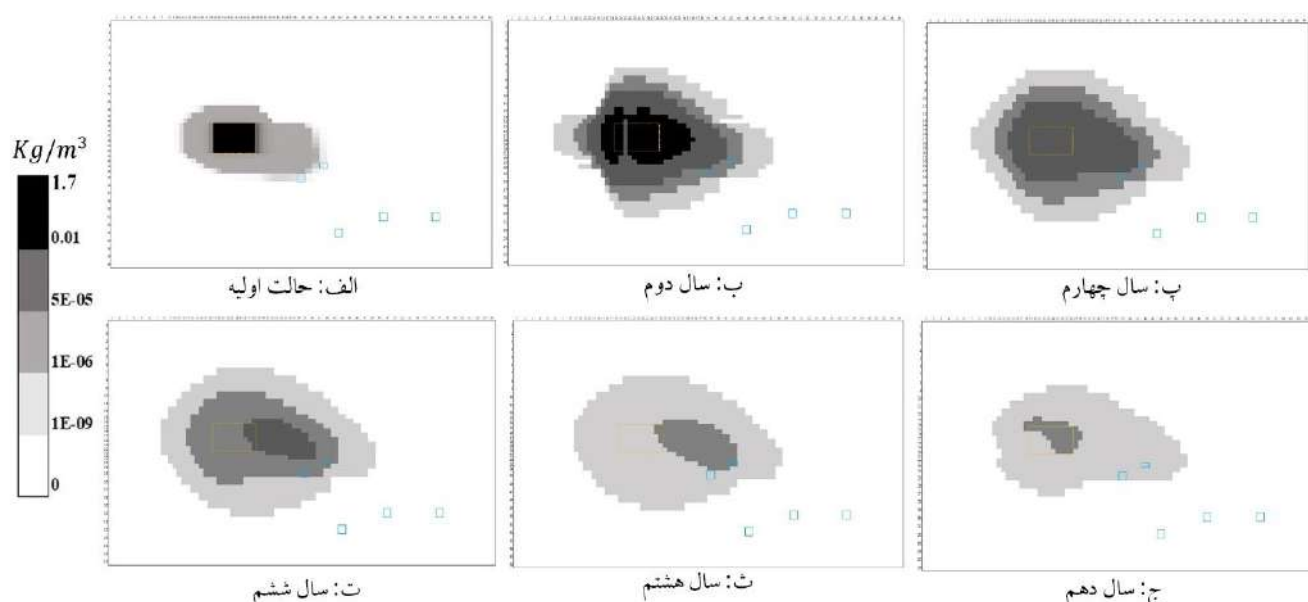


شکل ۱۲- الگوی بهینه پمپاژ متغیر در ۶ دوره (۳ سال) زیست‌پالایی پیشرفته در گزینه سوم

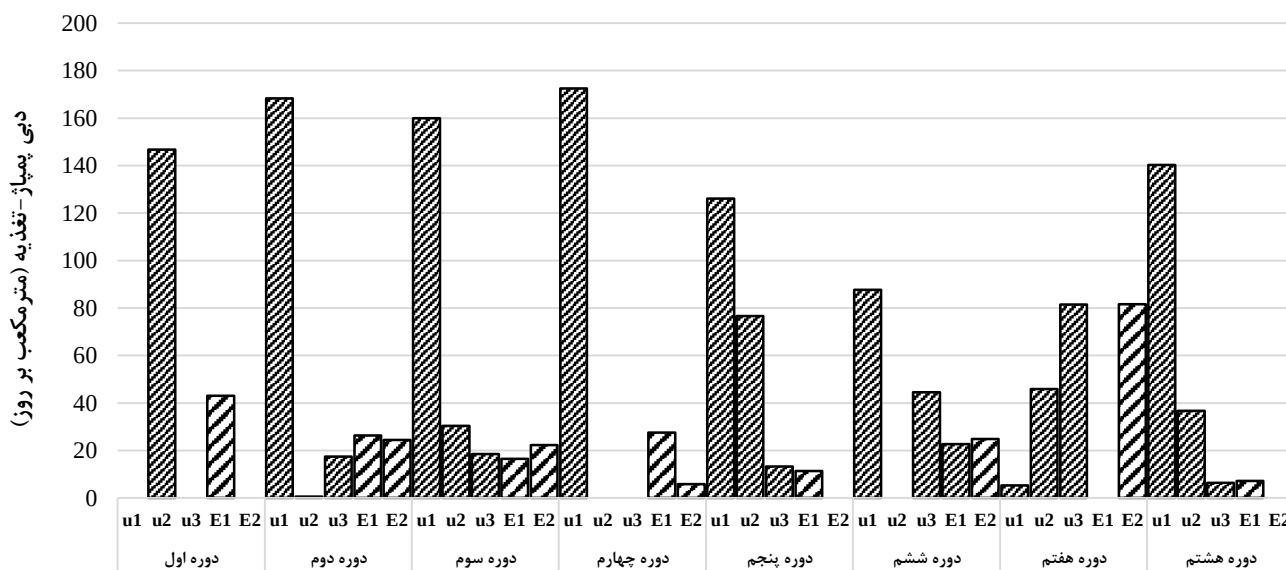
اختلاف در مدت زمان اجرای سیستم زیست‌پالایی است. همان‌طور که در شکل ۱۳-ث مشخص است، در انتهای سال هشتم، غلظت آلودگی در تمامی نقاط آبخوان به کمتر از حد مجاز (0.000005 کیلوگرم بر مترمکعب) رسیده است و حداکثر غلظت در انتهای مدل‌سازی در این گزینه کمتر از سایر گزینه‌ها (0.0000038 کیلوگرم بر مترمکعب) محاسبه شد که این موضوع هم اثربخشی سریع سیستم زیست‌پالایی پیشرفته در این گزینه را نشان می‌دهد. شکل ۱۴ مقادیر بهینه پمپاژ متغیر در طول ۸ دوره زیست‌پالایی پیشرفته را برای هر دوره زمانی نمایش می‌دهد.

۴-۴- گزینه چهارم: سه چاه تزریق در بالادست، دو چاه پمپاژ در پایین‌دست جریان و زیست‌پالایی به مدت چهار سال

نتایج مدل‌سازی این گزینه برای آلاینده بنزن در شکل ۱۳ آمده است. تا انتهای سال دوم غلظت در حال گسترش است و با اجرای سیستم زیست‌پالایی پیشرفته به مدت چهار سال، غلظت آلاینده موجود در آبخوان کنترل شده و کاهش می‌یابد. غلظت موجود در سایت در انتهای سال دهم نسبت به گزینه قبل کمتر است که این موضوع به دلیل اختلاف تزریق و پمپاژ و همچنین



شکل ۱۳- انتقال و پخش غلظت آلاینده بنزن در سیستم زیست‌پالایی پیشرفته طراحی شده در گزینه چهارم در مدت ۱۰ سال



شکل ۱۴- الگوی بهینه پمپاژ متغیر در هشت دوره (۴ سال) زیست پالایی پیشرفته در گزینه چهارم

۳ چاه تزریق و ۲ چاه پمپاژ و مدت ۳ سال زیست پالایی، آلودگی در تمامی نقاط سایت به حد مجاز رسید و هزینه کل ۱۷۹۲۴۰ دلار شد. در گزینه چهارم پس از تعبیه ۳ چاه تزریق و ۲ چاه پمپاژ و مدت ۴ سال زیست پالایی، آلودگی در تمامی نقاط سایت به حد مجاز رسید و هزینه کل ۱۷۴۰۶۶ دلار محاسبه شد. با توجه به محاسبات فوق، اقتصادی ترین حالت، گزینه دوم است که ۱۲/۱ درصد ارزان تر از گزینه سوم و ۹/۵ درصد ارزان تر از گزینه چهارم است.

با توجه به این که یکی از قیود بهینه سازی این است که در انتهای سال دهم، غلظت آلاینده ها کمتر از حد مجاز باشد، در هر سه گزینه طراحی زیست پالایی پیشرفته، آبخوان به پاکسازی کامل رسیده و غلظت تمامی آلاینده ها، در انتهای مدل سازی به کمتر از غلظت مجاز رسیده و همچنین آلاینده چند تکه نشده است. ولی با توجه به نتایج مدل MT3D-USGS می توان دریافت روند پاکسازی و رسیدن به غلظت استاندارد در گزینه چهارم کمی سریع تر بوده است. در نهایت با توجه به بودجه و ضرورت تسریع در انجام پروژه می توان بهترین سیستم را برای پاکسازی آبخوان آلوده نفتی برگزید.

نتایج حاصل از این پژوهش که در جدول ۴ نیز به طور کلی نمایش داده شده است، در درجه اول لزوم بهینه سازی سیستم پاکسازی آبخوان و طراحی یک الگوی پمپاژ بهینه را نشان می دهد. همچنین با مرور نتایج، گزینه دوم طراحی که بر تعداد چاه های زیست پالایی کمتر تاکید دارد (۴ چاه) اما مدت زمان اجرای طولانی تری دارد (۴ سال) اقتصادی ترین حالت است، چون اولاً به هزینه اولیه کمتری احتیاج داشته و ثانیاً به علت طولانی تر

هزینه نهایی سیستم در گزینه چهارم نیز مطابق جدول ۴ شامل هزینه اولیه اجرای طرح ۱۱۴۰۰۰، هزینه های پمپاژ و تزریق در طول دوره پاکسازی ۶۰۰۶۶ دلار و هزینه کل پاکسازی آبخوان در گزینه چهارم، ۱۷۴۰۶۶ دلار محاسبه شد.

جدول ۴- مدت و هزینه (به دلار) سیستم های زیست پالایی پیشرفته در گزینه های مختلف

سیستم طراحی	گزینه ۲	گزینه ۳	گزینه ۴
مدت اجرای طرح	۴ سال	۳ سال	۴ سال
هزینه کل تزریق	۲۵۵۴۶	۳۳۰۱۹	۳۴۱۱۸
هزینه کل پمپاژ	۲۶۰۸۸	۲۴۲۳۸	۲۵۹۴۸
هزینه احداث چاه ها	۴۸۰۰۰	۶۰۰۰۰	۶۰۰۰۰
هزینه اجرا و تجهیزات	۵۸۰۰۰	۶۲۰۰۰	۵۴۰۰۰

۵- نتیجه گیری

در این مطالعه بهینه سازی زیست پالایی در چهار گزینه، مدل سازی و بررسی شد. در گزینه اول زیست پالایی طبیعی (تجزیه زیستی) برای یک دوره ۱۰ ساله انجام شد و هیچ چاه تزریق و پمپاژی در مدل تعریف نشد؛ لذا هزینه ای هم در این گزینه وجود نخواهد داشت. پس از مدل سازی آلاینده بنزن به چاه های شرب واقع در فاصله ۱۲۰ متری رسیده و آن ها را در برگرفته و هم چنان نیز در حال پیشروی بود. در گزینه دوم پس از تعبیه ۲ چاه تزریق و ۲ چاه پمپاژ و انجام زیست پالایی به مدت ۴ سال، آلودگی در تمامی نقاط سایت به حد مجاز رسید و هزینه کل معادل ۱۵۷۶۳۴ دلار حاصل شد. در گزینه سوم پس از تعبیه

- MODFLOW, Techniques and Methods, 6-A53, US Geological Survey, <https://doi.org/10.3133/tm6A53>.
- Hughes, J.D., Langevin, C.D., and Banta, E.R., (2017), *Documentation for the MODFLOW6 framework*, 6-A57, US Geological Survey, <https://doi.org/10.3133/tm6A57>.
- Lu, G., Clement, T.P., Zheng, C., and Wiedemeier, T.H., (1999), "Natural attenuation of BTEX compounds: Model development and field-scale application", *Groundwater*, 37(5), 707-717. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01163.x>.
- Mayer, A., and Endres, K.L., (2007), "Simultaneous optimization of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) source and contaminant plume remediation", *Journal of Contaminant Hydrology*, 91(3-4), 288-311. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.11.009>.
- National Research Council (NRC), (1993), *In situ bioremediation: When does it work?*, Division on Engineering, Physical Sciences, Commission on Engineering, Technical Systems, and Committee on In Situ Bioremediation, National Academies Press, <https://www.nationalacademies.org/publications/2131>.
- Raei, E., Nikoo, M.R., and Pourshahabi, S., (2017), "A multi-objective simulation-optimization model for in situ bioremediation of groundwater contamination: Application of bargaining theory", *Journal of Hydrology*, 551, 407-422. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.06.010>.
- Rezaei, H., Bozorg-Haddad, O., and Loáiciga, H.A., (2020) "Reliability-based multi-objective optimization of groundwater remediation", *Water Resources Management*, 34(10), 3079-3097. <https://doi.org/10.1007/s11269-020-02573-w>.
- Sethi, R., and Di Molfetta, A., (2019), "Remediation of contaminated groundwater. groundwater engineering: A technical approach to hydrogeology", In: Sethi R. and Di Molfetta A. (eds.) *Groundwater engineering: A technical approach to hydrogeology*, pp. 331-409, Springer Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20516-4_17.
- Shieh, H.-J., and Peralta, R.C., (2005), "Optimal in situ bioremediation design by hybrid Genetic Algorithm-Simulated Annealing", *Journal of Water Resources Planning and Management*, 131(1), 67-78. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(2005\)131:1\(67\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(2005)131:1(67)).
- Storn, R., and Price, K., (1997), "Differential evolution, A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces", *Journal of Global Optimization*, 11(4), 341-359, <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>.
- Taravatrouy, N., Nikoo, M.R., Adamowski, J.F., and Khoramshokoo, N., (2019), "Fuzzy-based conflict resolution management of groundwater in-situ bioremediation under hydrogeological uncertainty", *Journal of Hydrology*, 571, 376-389, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.063>.
- Todd, D.K., and Mays, L.W., (2004), *Groundwater Hydrology*, John Wiley and Sons.

بودن مدت زمان فرایند، در هر دوره مقادیر کمتری پمپاژ و تزریق انجام می‌شود و بنابراین به لوله‌هایی با قطر کوچکتر و پمپ‌هایی با توان کمتر نسبت به طرح‌های ۴ ساله احتیاج دارد.

در نهایت لازم است که به چالش‌ها، فرصت‌ها و چشم‌اندازهای آینده در زمینه بهینه‌سازی گزینه‌های زیست‌پالایی در آبخوان‌های آلوده نفتی اشاره شود. یکی از چالش‌های مهم در این حوزه، محدودیت داده‌های موردنیاز و در نتیجه عدم قطعیت بالا در تشریح سیستم آبخوان و تعیین هندسه و ابعاد هاله آلودگی است که ممکن است اثربخشی فرایندهای زیست‌پالایی را محدود کند. در این خصوص تعریف یک سیستم پایش کمی-کیفی، قبل و هم‌زمان با اجرای فرایند زیست‌پالایی، ضروری است. از سوی دیگر، فرصت‌های قابل‌توجهی نیز در این مسیر وجود دارد؛ به‌کارگیری الگوریتم‌های بهینه‌سازی پیشرفته‌تر و توابع دو هدفه یا چند هدفه (مانند حداقل‌سازی هزینه، حداقل‌سازی زمان، و حداکثرسازی اعتمادپذیری سیستم) می‌تواند به تصمیم‌گیرندگان این امکان را بدهد که در انتخاب بهترین راه‌کار، هم‌زمان به هزینه‌ها و بهبود عملکرد فرایندهای پاکسازی آلاینده‌ها توجه داشته باشند.

۶- اظهارنامه

در تهیه و نگارش این مقاله از ابزار هوش مصنوعی صرفاً برای ویرایش استفاده شده است.

۷- مراجع

- جنت رستمی، س.، خیاط خلقی، م.، علیخانی، ح.، هورفر، ع.، و محمدی، ک.، (۱۳۹۹)، "مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی فرایند زیست‌پالایی آلودگی‌های نفتی در آب زیرزمینی"، *تحقیقات منابع آب/ایران*، ۱۶(۱)، ۲۹-۴۱.
- واعظی‌هیر، ع.، قبادیان، س.، و گل محمدی، ع.، (۱۳۹۹)، "بررسی آلودگی آب زیرزمینی محدوده پالایشگاه شازند به BTEX و MTBE"، *علوم و تکنولوژی محیط‌زیست*، ۲۲(۶)، ۴۹-۵۹.
- Aliabad, H.M., and Alimohammadi, S., (2025), "Probabilistic health risk assessment of BTEX contamination in groundwater using the set of triplets methodology: A case study near Shiraz Oil Refinery, Iran", *Sustainable Water Resources Management*, 11(3), 1-20, <https://doi.org/10.1007/s40899-024-01184-2>.
- Bedekar, V., Morway, E.D., Langevin, C.D., and Tonkin, M.J., (2016), *MT3D-USGS version 1: A U.S. Geological Survey release of MT3DMS updated with new and expanded transport capabilities for use with*

- U.S. EPA, (2012a), *Chemical-specific reference values for Benzene (CASRN 71-43-2)*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- U.S. EPA, (2012b), *Inhalation health effect reference values for Ethylbenzene (CASRN 100-41-4)*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- U.S. EPA, (2012c), *Inhalation health effect reference values for Toluene (CASRN 108-88-3)*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- U.S. EPA, (2012d), *Inhalation health effect reference values for Xylene, All Isomers (CASRNs Mixed Isomers – 1330-20-7; m-Xylene – 95-47-6; o-Xylene – 108-38-3; p-Xylene – 106-42-3)*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- U.S. EPA, (2013), *Introduction to in situ bioremediation of groundwater*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC., <https://semspub.epa.gov/work/11/171054.pdf>
- U.S. EPA, (2014), *How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC., <https://www.epa.gov/ust/how-evaluate-alternative-cleanup-technologies-underground-storage-tank-sites-guide-corrective>.
- U.S. EPA, (2015), *National Primary Drinking Water Regulations*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC., <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- Vaezihir, A., Zare, M., Raeisi, E., Molson, J., and Barker, J., (2012), “Field-scale modeling of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) released from multiple source zones”, *Bioremediation Journal*, 16(3), 156-176, <https://doi.org/10.1080/10889868.2012.687415>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

Research Paper

مقاله پژوهشی

Optimization of Antibiotic Reduction Process from Hospital Wastewater Using UASB Reactor

Amir Ali Emadi Khiav¹, Roya MafiGholami^{2*}, Asghar Davood³, Amir Hossein Mahvi⁴ and Lida Salimi⁵

1- Ph.D. Student in Environmental Engineering, Water and Sewerage, Faculty of Art, Architecture, Civil Engineering and Environment, Islamic Azad University, Tehran West Branch, Tehran, Iran.

2- Professor, Department of Water and Wastewater Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3- Professor, Department of Medicinal Chemistry, TeMS.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran.

4- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5- Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Islamic Azad University (North Tehran), Tehran, Iran.

*Corresponding author, Email: r.mafigholami@wtiau.ac.ir

Received: 20/01/2025

Revised: 06/04/2025

Accepted: 23/04/2025

© IWWA

بهینه‌سازی فرآیند کاهش آنتی‌بیوتیک از پساب بیمارستان با استفاده از راکتور UASB

امیر علی عمادی خیاو^۱، رویا مافی غلامی^{۲*}، اصغر داود^۳،
امیرحسین محوی^۴ و لیدا سلیمی^۵

۱- دانشجوی مقطع دکتری مهندسی محیط‌زیست، گرایش آب و فاضلاب، دانشکده هنر، معماری، عمران و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران.

۲- استاد گروه محیط‌زیست آب و فاضلاب، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳- استاد، گروه شیمی دارویی، واحد علوم پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

۵- استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی (تهران شمال)، تهران، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: r.mafigholami@wtiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۱/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۳

© انجمن آب و فاضلاب ایران

Abstract

The introduction of antibiotics into the river system regardless of proper treatment leads to the increase of bacterial resistance, genotoxicity and genetic disorders in the society, hence the implementation of efficient treatment in medical centers is very important. In this study, the establishment of an upward flow anaerobic sludge reactor or UASB was investigated in order to remove antibiotics from hospital wastewater. The reactor was started using activated sludge from the hospital. In order to start the reactor, the sludge was soaked for 48 hours. The amount of antibiotics injected was azithromycin 5.2 mg/liter and ceftriaxone 6.7 mg/liter. The optimal conditions of reactor activity were 6 hrs of hydraulic retention time, pH 6, cell retention time of 30 days and temperature of 25 °C, in which COD removal efficiency was 81.58%, BOD 83.12%, the removal percentage of azithromycin antibiotic 86.35% and the removal percentage of ceftriaxone antibiotic 874/52%. The successful efficiency of the system in reducing the antibiotic load of wastewater and the lack of sludge removal from this system has turned this system into a clean system for the environment.

Keywords: Antibiotic, Anaerobic treatment, Anaerobic sludge reactor upflow, Hospital wastewater.

چکیده

ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به سیستم رودخانه بدون توجه به تصفیه مناسب، زمینه افزایش مقاومت باکتریایی، ژئوتوکسیسیتی و اختلالات ژنتیکی را جامعه به دنبال دارد. از این رو اجرای تصفیه‌ای کارآمد در مراکز درمانی اهمیت بالایی دارد. در این پژوهش راه‌اندازی راکتور لجن بی‌هوازی جریان رو به بالا یا UASB به منظور حذف آنتی‌بیوتیک از فاضلاب بیمارستانی مورد بررسی قرار گرفته است. پکیج تصفیه فاضلاب UASB یکی از سیستم‌های تصفیه فاضلاب است که برپایه استفاده از میکروارگانیسم‌ها در شرایط بی‌هوازی برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب طراحی شده است. راه‌اندازی راکتور با استفاده از لجن فعال بیمارستان انجام شد. به منظور راه‌اندازی راکتور، لجن به مدت ۴۸ ساعت سازگاری داده شد. در این مطالعه تاثیر تغییرات pH (محدوده بین ۴ تا ۸)، درجه حرارت (۲۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان ماند هیدرولیکی (۴ تا ۸ ساعت)، زمان ماند سلولی (محدوده بین ۲۰ تا ۴۰ روز) بر روی درصد حذف COD، BOD و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. میزان تزریق آنتی‌بیوتیک‌ها آزیترومایسین ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر و سفتریاکسون ۶/۷ میلی‌گرم بر لیتر بود. شرایط بهینه فعالیت راکتور در شرایط ۶ ساعت زمان ماند هیدرولیکی، pH ۶، زمان ماند سلولی ۳۰ روز و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود که در این شرایط راندمان حذف COD برابر ۸۱/۵۸ درصد، BOD برابر ۸۳/۱۲ درصد، حذف آنتی‌بیوتیک آزیترومایسین برابر ۸۶/۳۵ درصد و حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون برابر ۸۷۴/۵۲ درصد بود. در نتیجه کارایی موفق سیستم در کاهش بار آنتی‌بیوتیکی فاضلاب و عدم دفع لجن، این سیستم را به سیستمی پاک برای محیط‌زیست تبدیل کرده است.

کلمات کلیدی: آنتی‌بیوتیک، تصفیه بی‌هوازی، راکتور لجن بی‌هوازی جریان رو به بالا، فاضلاب بیمارستانی.

۱- مقدمه

β-blockers با فرآیند UASB، (Custodio et al., 2022) در بررسی عملکرد یک راکتور پتولجن بی‌هوازی برای تصفیه فاضلاب بیمارستان‌ها و نیز رحمانی و همکاران (۱۳۹۹) در مطالعه تصفیه فاضلاب آشپزخانه با روش بستر لجن بی‌هوازی جریان رو به بالا (UASB) اشاره کرد. ظرفیت نگهداری زیست‌توده بالا، امکان استفاده از فاضلاب‌هایی با بار COD بسیار بالاتر را در مقایسه در با سایر فرآیندهای بی‌هوازی، عدم نیاز به هوادهی، تولید بسیار کم لجن، مصرف بسیار کم انرژی و تولید بیوگاز را ممکن می‌سازد (رحمانی و همکاران، ۱۳۹۹؛ Zhang et al., 2021). سایر مزایای این راکتور سرمایه‌گذاری پایین، نیاز کم به زمین و انرژی، کاهش تولید لجن و امکان تولید بیوگاز و ظرفیت نگهداری زیست‌توده بالا است (Esparza-Soto et al., 2013). با توجه به مزایای این راکتورها، هدف از مطالعه حاضر بهینه‌سازی فرآیند کاهش آنتی‌بیوتیک از پساب بیمارستان با استفاده از راکتور UASB در نظر گرفته شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- ساخت و راه‌اندازی راکتور بیولوژیکی UASB

راکتور از جنس پلی‌اتیلن تری‌فتالات (PET) مدور با حجم ۱۰ لیتر و طول و عرض ۱۰۰×۲۰×۳۰ سانتی‌متر و ارتفاع مفید ۸۳ سانتی‌متر ساخته شد. توزیع جریان با استفاده از چهار شیر نمونه‌برداری در ارتفاعات مختلف از کف راکتور تامین شد (شکل ۱). با توجه به تصویر شماتیک شکل ۱، راکتور با یک منبع ۱۰۰ لیتری پلی‌اتیلنی تغذیه و از پمپ پیستونی برای تزریق فاضلاب استفاده شد. به‌منظور راه‌اندازی راکتور از لجن خط برگشتی تصفیه‌خانه بیمارستان با $MLSS^2$ ۷۴۸ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. این لجن پیش از ورود، آشفال‌گیری و دانه‌گیری شده بود. میزان اکسیژن محلول ورودی به راکتور با استفاده از دستگاه اکسیژن متر WTW سنجش شد. به‌منظور تطبیق باکتری‌های فاضلاب لجن با شرایط راکتور، زمان ماند ۴۸ ساعت در نظر گرفته شد. در این مدت میکروارگانیسم‌هایی که قادر به تغذیه از فاضلاب نبوده و در نتیجه رشد کافی ندارند از سیستم حذف و میکروارگانیسم‌هایی که توانایی تغذیه از فاضلاب را دارند تکثیر می‌شوند (Tawfik et al., 2008). سایر ویژگی‌های فاضلاب دریافتی در جدول ۱ گزارش شده است.

حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها که به‌عنوان دارو برای درمان عفونت‌های میکروبی و ویروسی استفاده می‌شود، به‌شکل تجزیه نشده و به‌شکل فعال از بدن انسانی و حیوان دفع و در نهایت وارد رودخانه‌ها می‌شوند. ورود چنین موادی به سیستم رودخانه بدون توجه به تصفیه مناسب، زمینه افزایش مقاومت باکتریایی، ژئوتوکسیسیته و اختلالات ژنتیکی می‌شود (Ghafoori et al., 2022). با این حال، استفاده جهانی از آنتی‌بیوتیک‌ها به‌دلیل مصرف انسانی و مصرف در بخش‌های تجاری به‌طور پیوسته افزایش یافته است (Van Boeckel et al., 2015).

برای مثال، مصرف آنتی‌بیوتیک در پرورش حیوانات اهلی به بیش از ۲۳٪ در ۲۰۱۰ و به بیش از ۶۷٪ در سال ۲۰۳۰ خواهد رسید (Zhang et al., 2021). هرچند میزان ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌های آبی در مقادیر نانوگرم تا میکروگرم در لیتر است، اما به‌دلیل اثرات تجمع‌ی به شکل محسوسی برای اکوسیستم آبی خطرناک هستند (Sobhanardakani and Zandipak, 2016).

برای تصفیه فاضلاب بیمارستانی، استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد که فرآیندی مقرون به‌صرفه‌تر نسبت به فرآیندهای شیمیایی است، زیرا بدون استفاده از مواد شیمیایی و با استفاده از میکروارگانیسم‌های موجود در خود فاضلاب تصفیه انجام می‌گیرد. ولی از آنجایی که در فاضلاب‌های بیمارستانی حاوی غلظت‌های مختلف از مواد آلی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها و ترکیبات شیمیایی آزمایشگاهی و پاتوژنی هستند، مواد سمی و بازدارنده رشد تلقی می‌شوند و هم‌چنین حضور ترکیبات آلی انسان ساخت که تخریب بیولوژیکی کمی دارند، عملاً استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی به‌صورت منفرد دارای کارایی پایین است (Custodio et al., 2022). امروزه از روش‌های نوین بیولوژیکی مانند USAB، SBR، MBBR و غیره نیز به‌جای روش‌های متداول تصفیه بیولوژیکی مانند لجن فعال استفاده می‌شود. یکی از پیشرفت‌های قابل توجه در تکنولوژی تصفیه بی‌هوازی راکتور USAB است که در این فرآیند، فاضلاب از انتهای راکتور وارد شده و از میان واحد روکش لجن به‌سمت بالا جریان پیدا می‌کند. از جمله مطالعات انجام شده می‌توان به پژوهش (Tang et al., 2020) در بررسی تصفیه فاضلاب بیمارستانی حاوی ترکیبات

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی فاضلاب بیمارستان مورد استفاده در راکتور UASB

pH	غلظت آزیترومايسين (mg/L)	غلظت سفتریاکسون (mg/L)	(mg/L) COD	(mg/L) BOD ₅	DO
۶	۵/۲	۴/۷	۲۲۰	۱۴۲	۰/۹۸



شکل ۱- تصویر شماتیک از راکتور UASB مورد استفاده در این مطالعه

Cecil 7250) و با استفاده از معادله (۱) سنجش شد. آزمایش‌ها برای هر متغیر با ۳ بار تکرار و میانگین‌گیری از این سه تکرار انجام شد.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

که R: بیانگر نرخ حذف آنتی‌بیوتیک، C_0 : نشان‌دهنده غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (mg/L) و C_e : غلظت نهایی آنتی‌بیوتیک (mg/L) هستند.

با توجه به جدول ۳، در مجموع ۳۰ آزمایش برای سنجش توانایی راکتور UASB فتوکاتالیستی در کاهش غلظت آنتی‌بیوتیک‌های پساب بیمارستان توسط نرم‌افزار سطح پاسخ طراحی شد که تعدادی از آن‌ها در جدول ۳، نشان داده شده است.

به‌منظور مدل‌بندی و بهینه‌سازی، داده‌ها از نرم‌افزار Design Expert 7 و با استفاده از طرح مرکب مرکزی سطح پاسخ انجام شد. مقادیر و محدوده‌های پیش‌فرض متغیرهای مستقل و مقادیر واقعی در جدول ۲ نشان داده شده است. در این مطالعه تاثیر تغییرات pH (محدوده بین ۴ تا ۸)، درجه حرارت (۲۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان ماند هیدرولیکی (۴ تا ۸ ساعت)، زمان ماند سلولی (۲۰ تا ۴۰ روز) بر روی درصد حذف COD، BOD و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

به‌منظور تنظیم pH محلول از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد. COD مطابق دستورالعمل ۵۲۲۰ به روش رفلکس بسته و ویال و میزان BOD با استفاده از دستگاه OxiTop Is 6 سنجش شدند (A.P.H, 2017). حذف دارو در طول موج ۲۲۸ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل

جدول ۲- مقادیر محدوده‌های متغیرهای مستقل، مقادیر کشنده و مقادیر واقعی آنها در راکتور UASB فتوکاتالیستی

فاکتور	اسم	واحد	نوع	حداقل	حداکثر	Coded High	Coded Low	میانگین	Std.Dev
A	HRT	hrs	Numeric	۴/۰۰	۸/۰۰	۴ → ۱+	۸ → ۱+	۶/۰۰	۱/۵۸
B	SRT	day	Numeric	۲۰/۰۰	۴۰/۰۰	۴۰ → ۱+	۴۰ → ۱+	۳۰/۰۰	۷/۸۸
C	PH		Numeric	۴/۰۰	۸/۰۰	۸ → ۱+	۸ → ۱+	۶/۰۰	۱/۵۸
D	Temperature	°C	Numeric	۲۵/۰۰	۴۰/۰۰	۴۰ → ۱+	۴۰ → ۱+	۳۲/۵۰	۵/۹۱

جدول ۳- تعداد آزمایشات براساس محدوده‌های تعریف شده در جدول ۱

شماره آزمایش	pH	HRT (H)	SRT (day)	درجه سانتی‌گراد
۱	۸	۸	۴۰	۲۵
۲	۸	۴	۴۰	۲۵
۳	۸	۴	۲۰	۴۰
۴	۴	۴	۲۰	۲۵
۵	۴	۸	۲۰	۴۰
۶	۴	۸	۴۰	۴۰
۷	۴	۴	۲۰	۴۰
۸	۶	۶	۳۰	۳۲/۵
۹	۶	۶	۴۰	۳۲/۵
۱۰	۴	۸	۲۰	۲۵
۱۱	۶	۶	۳۰	۳۲/۵
۱۲	۶	۴	۳۰	۳۲/۵
۱۳	۴	۶	۳۰	۳۲/۵
۱۴	۶	۶	۳۰	۳۲/۵
۱۵	۸	۶	۳۰	۳۲/۵
۱۶	۶	۶	۳۰	۳۲/۵
۱۷	۶	۶	۲۰	۳۲/۵
۱۸	۴	۸	۴۰	۲۵
۱۹	۶	۶	۳۰	۲۵
۲۰	۸	۴	۲۰	۲۵
۲۱	۶	۸	۳۰	۳۲/۵
۲۲	۴	۴	۴۰	۴۰
۲۳	۸	۸	۲۰	۲۵
۲۴	۸	۸	۲۰	۴۰
۲۵	۸	۴	۴۰	۴۰
۲۶	۶	۶	۳۰	۳۲/۵
۲۷	۴	۴	۴۰	۲۵
۲۸	۶	۶	۳۰	۴۰
۲۹	۸	۸	۴۰	۴۰
۳۰	۶	۶	۳۰	۳۲/۵

۳- نتایج

COD داشت. مدل درجه دوم مطابق معادله (۲)، رابطه بین متغیرهای مورد بررسی و درصد حذف COD را توصیف می‌کند.

$$Y_{COD} = 90.412 + 8.3 + 0.79D - 0.604C^2 \quad (2)$$

که Y_{COD} : درصد حذف COD، D ، C : متغیرهای کدبندی شده براساس جدول ۴ و اثرات بر هم کنشی و درجه دوم این متغیرها است. ضریب تعیین برای پیش بینی درصد حذف COD، $R^2 = 0.92$ و ضریب تعیین تعدیل شده $adjusted R^2 = 0.87$ نیز قابل قبول و با ضریب تعیین هم‌خوانی داشت.

۳-۱- بررسی تغییرات درصد حذف COD فاضلاب خروجی

از سیستم UASB

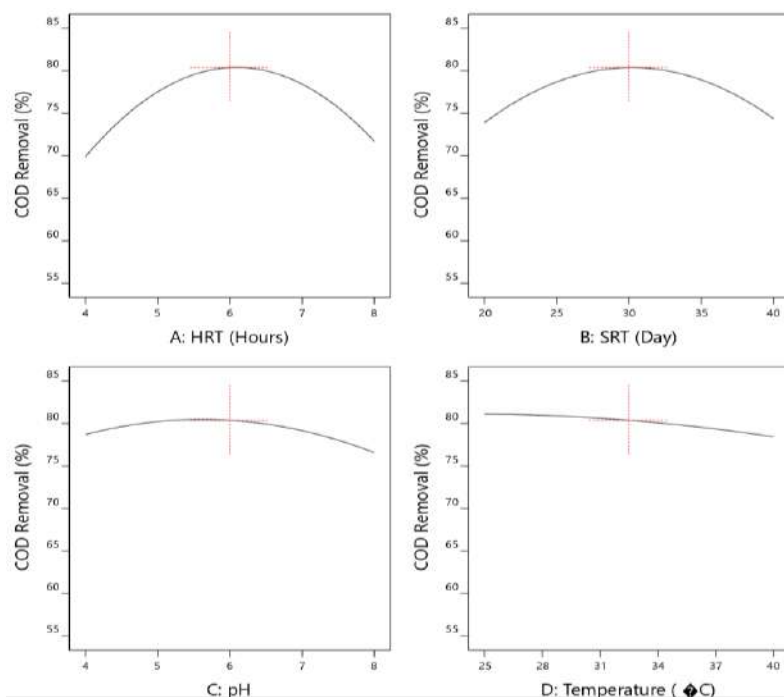
ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ COD در جدول ۴ نشان داده شده است. درجه مدل با توجه به بهترین مدل برازش شده در هر مرحله و مرحله نهایی مشخص شد. با توجه به خروجی نرم افزار، پارامترهای pH و دما تاثیر معنی‌داری بر روی تغییرات COD در راکتور داشت ($p < 0.05$). با توجه به میزان F-value دما بیشترین تاثیر را بر روی روند

جدول ۴- ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ COD

منبع	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	درجه اهمیت
Model	< ۰/۰۰۰۱	۶۲/۲۰	۱۵۷/۷۸	۱۴	۲۲۰۸/۹۶	Significant
A-HRT	۰/۰۵۱۵	۴/۴۸	۱۱/۳۶	۱	۱۱/۳۶	Not Significant
B-SRT	۰/۳۶۳۶	۰/۸۷۸۰	۲/۲۳	۱	۲/۲۳	Not Significant
C-pH	۰/۰۲۳۱	۶/۴۰	۱۶۹/۲۳	۱	۱۶/۲۳	Significant
D- Temperature	۰/۰۰۲۸	۱۲/۷۵	۳۲/۳۵	۱	۳۲/۳۵	Significant
AB	۰/۹۱۵۱	۰/۰۱۱۷	۰/۰۲۹۸	۱	۰/۰۲۹۸	Not Significant
AC	۰/۰۱۷۰	۷/۲۰	۱۸/۲۶	۱	۱۸/۲۶	Not Significant
AD	۰/۰۰۷۰	۹/۷۳	۲۴/۶۸	۱	۲۴/۶۸	Not Significant
BC	۰/۹۱۲۹	۰/۰۱۲۴	۰/۰۳۱۴	۱	۰/۰۳۱۴	Not Significant
BD	۰/۹۷۱۶	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۳۳	۱	۰/۰۰۳۳	Not Significant
CD	۰/۹۷۴۳	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۲۷	۱	۰/۰۰۲۷	Not Significant
A2	< ۰/۰۰۰۱	۸۷/۴۳	۲۲۱/۷۷	۱	۲۲۱/۷۷	Not Significant
B2	< ۰/۰۰۰۱	۳۵/۶۳	۹۰/۳۷	۱	۹۰/۳۷	Not Significant
C2	۰/۰۲۷۴	۵/۹۷	۱۵/۱۳	۱	۱۵/۱۳	Significant
D2	۰/۲۱۶۵	۱/۶۷	۴/۲۲	۱	۴/۲۲	Not Significant
Residual			۲/۵۴	۱۵	۳۸/۰۵	
Lack of fit	۰/۴۳۴۱	۱/۲۳	۲/۷۰	۱۰	۲۷/۰۴	Not Significant
Pure Error			۲/۲۰	۵	۱۱/۰۱	
Cor Total				۲۹	۲۲۴۷/۰۱	

سلولی تا روز ۳۰ام سبب افزایش حذف COD شده و سپس روندی کاهشی داشت. درخصوص درجه حرارت، با افزایش درجه حرارت از ۲۵ درجه سانتی‌گراد میزان حذف COD کاهش یافت ($P < ۰/۰۵$).

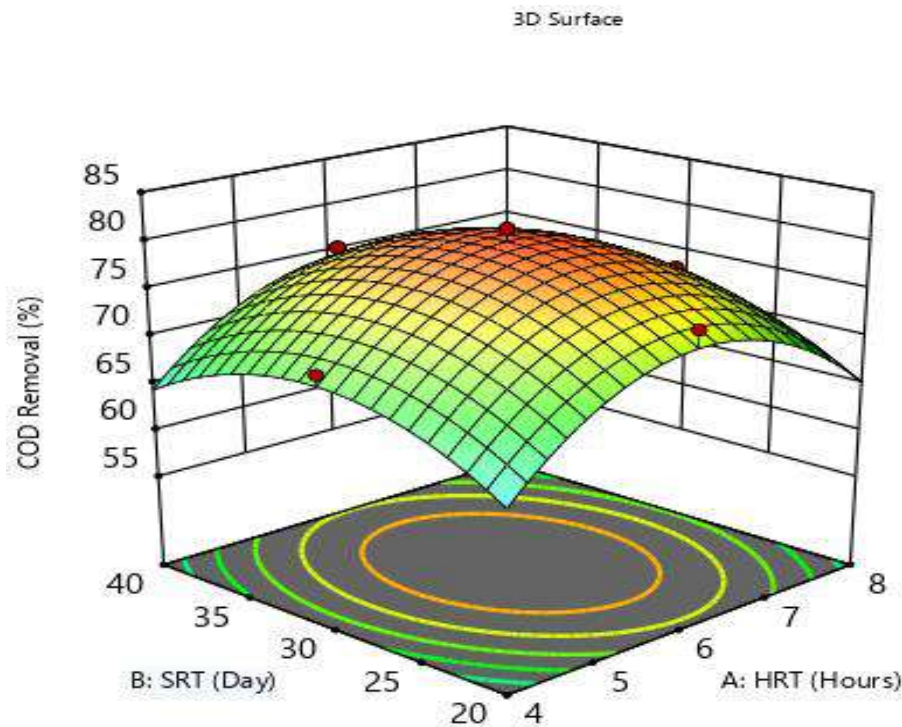
در شکل ۱، تغییرات COD فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد هر متغیر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱، افزایش pH تا محدوده ۶ سبب افزایش میزان حذف COD و سپس با افزایش pH میزان حذف COD کاهش یافت. با افزایش زمان ماند هیدرولیکی تا ۶ ساعت، زمان ماند



شکل ۱- تغییرات درصد حذف COD فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد A-زمان ماند هیدرولیکی، B-زمان ماند سلولی، C-pH، D-درجه حرارت

شرایط بهینه حداکثر درصد حذف COD با ۸۱/۵۸ درصد عبارت است از: pH محدوده ۶، زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، زمان ماند سلولی ۳۰ روز و دما ۲۵ درجه سانتی گراد.

نمودارهای سطح پاسخ برای حذف COD و تاثیر متغیرها بر روی این پارامتر در شکل ۲، نشان داده شده است. هر منحنی ترکیبی از دو متغیر آزمایش را درحالتی که متغیرهای دیگر در سطح صفر هستند را نشان می دهد. خروجی طرح مرکب مرکزی



شکل ۲- نمودار سه بعدی کاهش درصد COD به عنوان تابعی از هر هم کنش زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند سلولی، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها

متغیرهای کدبندی شده براساس جدول ۵ است. ضریب تعیین برای پیش بینی درصد حذف BOD، $R^2 = 0.82$ و ضریب تعیین تعدیل شده $adjusted R^2 = 0.89$ نیز قابل قبول و با ضریب تعیین هم خوانی داشت.

در شکل ۳، تغییرات BOD فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد هر متغیر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳، افزایش pH تا محدوده ۶، افزایش درصد حذف BOD و سپس با افزایش pH، درصد حذف BOD کاهش یافت. با افزایش زمان ماند هیدرولیکی تا ۶ ساعت و زمان ماند سلولی تا ۳۰ روز، درصد حذف BOD افزایش و با افزایش دما تا بیش از ۳۳ درجه سانتی گراد درصد حذف BOD کاهش یافت ($p < 0.05$).

نمودار سطح پاسخ برای حذف BOD و تاثیر متغیرها بر روی این پارامتر در شکل ۴، نشان داده شده است. خروجی طرح مرکب مرکزی شرایط بهینه حداکثر درصد حذف BOD با ۸۳/۱۲ درصد عبارت است از: pH محدوده ۶، زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، زمان ماند سلولی ۳۰ روز و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

۲-۳- بررسی تغییرات BOD فاضلاب خروجی از سیستم UASB

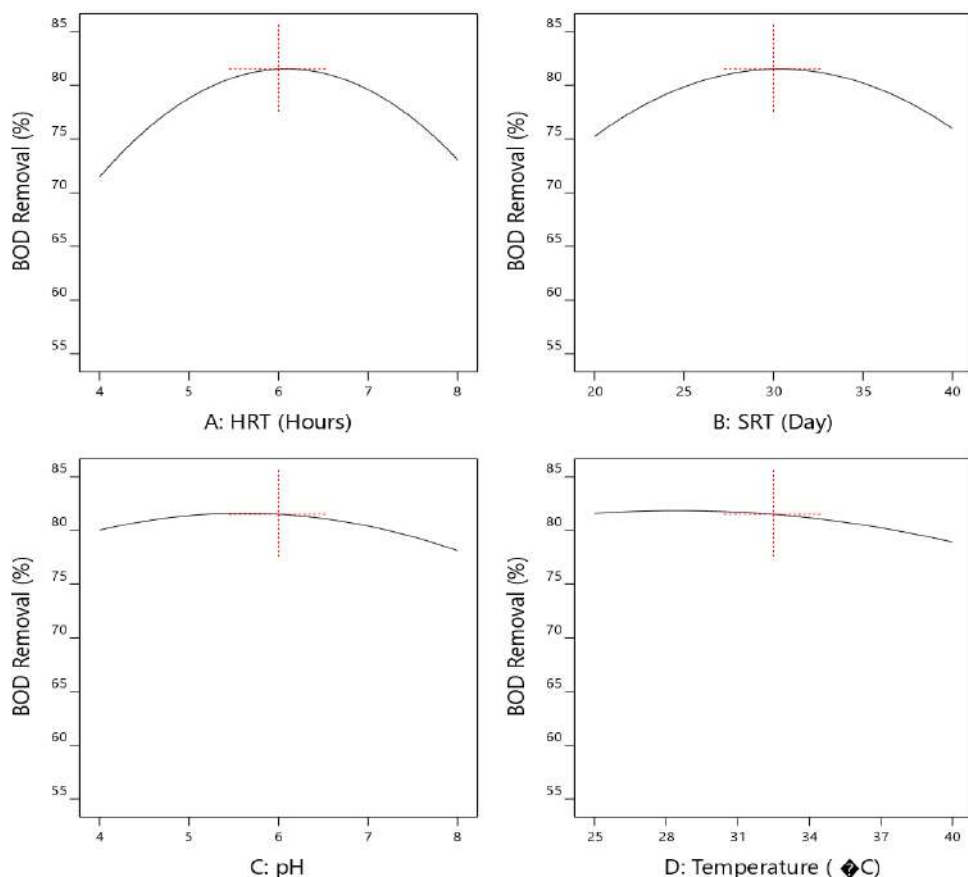
ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ BOD در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه به خروجی نرم افزار، زمان ماند هیدرولیکی، pH و دما با p-value برابر ۰/۰۴۸۱، ۰/۰۲۰۷ و ۰/۰۰۲۶ تاثیر معنی دار ($p < 0.05$) و پارامتر زمان ماند سلولی تاثیر غیر معنی داری بر روی تغییرات BOD داشت ($p > 0.05$). با توجه به میزان F-value دما بیشترین تاثیر را بر روی روند BOD داشتند. مدل درجه دوم مطابق معادله (۳)، رابطه بین متغیرهای مورد بررسی و درصد حذف BOD را توصیف می کند.

$$Y_{BOD} = 88.80 - 27.12A + 8.39C + 0.77D - 0.26AC - 2.31A^2 - 0.059B^2 + 0.66C^2 \quad (3)$$

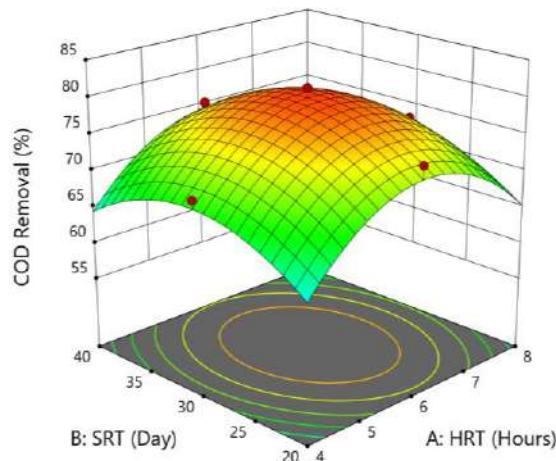
که Y_{BOD} : درصد حذف BOD، A، AD، AC، C، A، B^2 و C^2 :

جدول ۵- ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ BOD

منبع	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	درجه اهمیت
Model	<۰/۰۰۰۱	۶۳/۳۱	۱۵۷/۳۸	۱۴	۲۲۰۳/۲۹	Significant
A-HRT	۰/۰۴۸۱	۴/۶۳	۱۱/۵۲	۱	۱۱/۵۲	Significant
B-SRT	۰/۳۴۳۹	۰/۹۵۵۱	۲/۳۷	۱	۲/۳۷	Not Significant
C- pH	۰/۰۲۰۷	۶/۶۸	۱۶/۶۱	۱	۱۶/۶۱	Significant
D-Temperature	۰/۰۰۲۶	۱۲/۹۹	۳۲/۲۹	۱	۳۲/۲۹	Significant
AB	۰/۹۲۵۸	۰/۰۰۹۰	۰/۰۲۲۳	۱	۰/۰۲۲۳	Not Significant
AC	۰/۰۰۱۵	۷/۵۱	۱۸/۶۹۶	۱	۱۸/۶۶	Significant
AD	۰/۰۰۶۶۹	۹/۷۷	۲۴/۳۰	۱	۲۴/۳۰	Significant
BC	۰/۹۲۵۳	۰/۰۰۹۱	۰/۰۲۲۶	۱	۰/۰۲۲۶	Not Significant
BD	۰/۹۹۴۶	۰/۰۰	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۰۰۱	Not Significant
CD	۰/۹۷۰۰	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۳۶	۱	۰/۰۰۳۶	Not Significant
A ²	<۰/۰۰۰۱	۸۸/۹۹	۲۲۱/۲۱	۱	۲۲۱/۲۱	Significant
B ²	<۰/۰۰۰۱	۳۶/۴۱	۹۰/۵۰	۱	۹۰/۵۰	Significant
C ²	۰/۰۲۵۷	۶/۱۳	۱۵/۲۵	۱	۱۵/۲۵	Significant
D ²	۰/۲۲۳۱	۱/۶۲	۴/۰۲	۱	۴/۰۲	Not Significant
Residual			۲/۴۹	۱۵	۳۷/۲۹	
Lack of fit	۰/۴۳۰۲	۱/۲۴	۲/۶۶	۱۰	۲۶/۵۶	Not Significant
Pure Error			۲/۱۴	۵	۱۰/۷۲	
Cor Total				۲۹	۲۲۴۰/۵۷	



شکل ۳- تغییرات BOD فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد زمان ماند هیدرولیکی، SRT، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها



شکل ۴- نمودار سه بعدی کاهش درصد BOD به عنوان تابعی از هر هم کنش زمان ماند هیدرولیکی، SRT، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها

حذف آنتی بیوتیک‌ها را توصیف می‌کند.

$$\begin{aligned}
 R_{\text{Removal Azitromicina}} &= 84.62 + 28.23A + 8.50C \\
 &+ 1.054D - 52.25AC \\
 &- 2.16A^2 - 0.05B^2 - 0.65C^2
 \end{aligned} \quad (4)$$

متغیرهای کدبندی شده $D, AC, A^2, B^2, C^2, A, C$ براساس جدول ۶ است. ضریب تعیین برای پیش بینی درصد حذف آنتی بیوتیک‌ها، $R^2 = 0.63$ و ضریب تعیین تعدیل شده $\text{adjusted } R^2 = 0.61$ نیز قابل قبول و با ضریب تعیین هم‌خوانی داشت.

۳-۳- بررسی تغییرات میزان آنتی بیوتیک فاضلاب

خروجی از سیستم UASB

۳-۳-۱- بررسی تغییرات میزان آنتی بیوتیک

ازیترومایسین فاضلاب خروجی از سیستم UASB

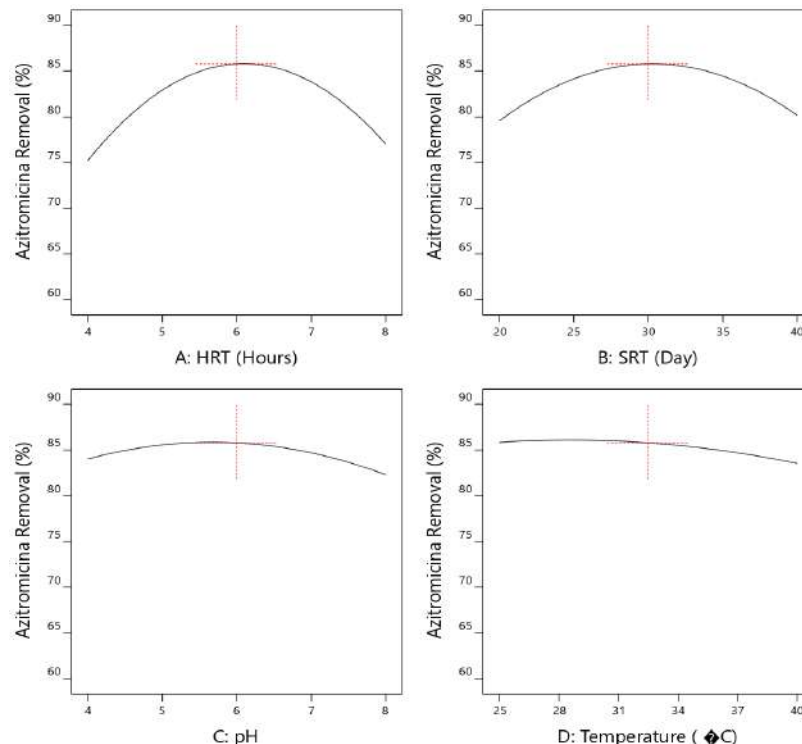
تغییرات میزان آنتی بیوتیک فاضلاب خروجی از سیستم UASB با توجه به نتایج آنالیز واریانس در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به خروجی نرم‌افزار، فقط دما تاثیر معنی‌داری بر روی تغییرات میزان آنتی بیوتیک داشت ($p < 0.05$). مدل درجه دوم مطابق معادله (۴)، رابطه بین متغیرهای مورد بررسی و درصد

جدول ۶- ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ آنتی‌بیوتیک ازیترومایسین

منبع	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	درجه اهمیت
Model	<0.0001	44/14	145/87	14	2042/16	Significant
A-HRT	0.0326	2	6/60	1	6/60	Significant
B-SRT	0.4406	2/35	7/77	1	7/77	Not Significant
C- pH	0.0396	2/50	8/27	1	8/27	Significant
D-Temperature	0.0090	5/67	18/73	1	18/73	Significant
AB	0.5571	0/8114	2/68	1	2/68	Not Significant
AC	0.0090	9/28	30/66	1	30/66	Significant
AD	0.1134	3/50	11/58	1	11/58	Not Significant
BC	0.6964	0/5173	1/71	1	1/71	Not Significant
BD	0.5803	0/3195	1/06	1	1/06	Not Significant
CD	0.3333	0/9996	3/30	1	3/30	Not Significant
A ²	<0.0001	58/54	193/43	1	193/43	Significant
B ²	0.0002	22/83	75/43	1	75/43	Significant
C ²	0.0360	5/30	17/52	1	17/52	Significant
D ²	0.1846	1/93	6/39	1	6/39	Not Significant
Residual			3/30	15	49/57	
Lack of fit	0.3978	1/33	3/60	10	36	Not Significant
Pure Error			2/71	5	12/57	
Cor Total				29	2091/72	

ماند هیدرولیکی تا محدوده ۶ ساعت، زمان ماند سلولی تا محدوده ۳۰ روز را افزایش و افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی‌گراد، درصد حذف آنتی‌بیوتیک ازیترومایسین را کاهش داد.

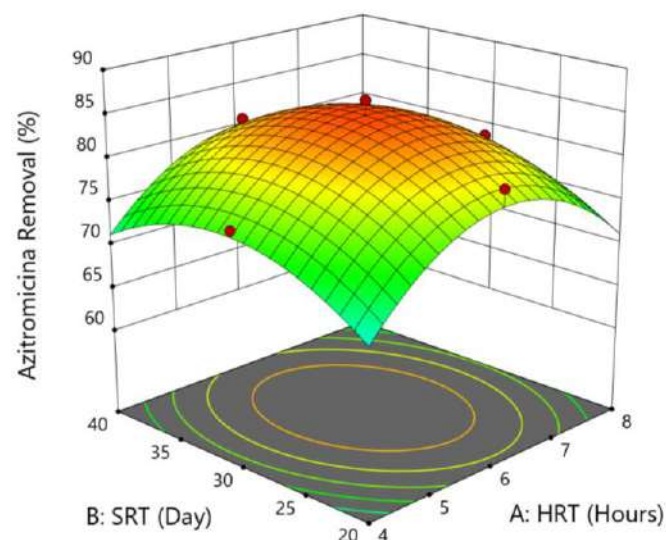
در شکل ۵، تغییرات میزان آنتی‌بیوتیک فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد هر متغیر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، افزایش pH تا محدوده ۶، زمان



شکل ۵- تغییرات آنتی بیوتیک ازیترومایسین فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند سلولی، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها

محدوده ۶، زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، زمان ماند سلولی ۳۰ روز و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود.

نمودار سطح پاسخ برای حذف آنتی بیوتیک ازیترومایسین در شکل ۶، نشان داده شده است. شرایط بهینه حداکثر درصد حذف آنتی بیوتیک ازیترومایسین با ۸۶/۳۵ درصد به صورت pH



شکل ۶- نمودار سه بعدی کاهش درصد آنتی بیوتیک ازیترومایسین به عنوان تابعی از برهم‌کنش زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند سلولی، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها

۳-۲- بررسی تغییرات میزان آنتی بیوتیک

سفتریاکسون فاضلاب خروجی از سیستم UASB

تغییرات میزان آنتی بیوتیک فاضلاب خروجی از سیستم UASB با توجه به نتایج آنالیز واریانس در جدول ۷ نشان داده شده است. با توجه به خروجی نرم افزار، pH، زمان هیدرولیکی و دما تاثیر معنی داری بر روی تغییرات میزان آنتی بیوتیک داشت ($p < 0.05$). با توجه به میزان F-value دما بیشترین تاثیر را بر روی روند تجزیه آنتی بیوتیکها داشت. مدل درجه دوم مطابق معادله (۵)، رابطه بین متغیرهای مورد بررسی و درصد حذف آنتی

بیوتیکها را توصیف می کند.

Removal Ceftriaxone

$$= 88.41 + 27.08A + 7.49C + 0.84D - 0.26AC + 0.08AD - 2.31A^2 - 0.05B^2 - 0.61C^2 \quad (5)$$

متغیرهای کدبندی شده AC,AD,A²,B²,C²,D,C,A براساس جدول ۷ است. ضریب تعیین برای پیش بینی درصد حذف آنتی بیوتیکها، $R^2 = 0.83$ و ضریب تعیین تعدیل شده 0.81 adjusted $R^2 =$ نیز قابل قبول و با ضریب تعیین هم خوانی داشت.

جدول ۷- ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ آنتی بیوتیک سفتریاکسون

منبع	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	درجه اهمیت
Model	< 0.0001	۶۵/۶۲	۱۵۸/۷۹	۱۴	۲۲۲۳/۰۶	Significant
A-HRT	0.0452	۶/۷۷	۱۱/۵۵	۱	۱۱/۵۵	Significant
B-SRT	0.3495	0.9325	۲/۲۶	۱	۲/۲۶	Not ignificant
C- pH	0.0183	۷/۰۱	۱۶/۹۶	۱	۱۶/۹۶	Significant
D-Temperature	0.0026	۱۳/۰۶	۳۱/۶۰	۱	۳۱/۶۰	Significant
AB	0.9345	0.007	0.0169	۱	0.0169	Not ignificant
AC	0.0157	۷/۴۱	۱۷/۹۴	۱	۱۷/۹۴	Significant
AD	0.0058	۱۰/۳۵	۲۵/۰۵	۱	۲۵/۰۵	Significant
BC	0.9169	0.0113	0.0272	۱	0.0272	Not ignificant
BD	0.9773	0.0008	0.002	۱	0.002	Not ignificant
CD	0.9748	0.0010	0.0025	۱	0.0025	Not ignificant
A ²	< 0.0001	۹۱/۶۵	۲۲۱/۷۷	۱	۲۲۱/۷۷	Significant
B ²	< 0.0001	۳۷/۰۹	۸۹/۷۴	۱	۸۹/۷۴	Significant
C ²	0.0216	۶/۵۷	۱۵/۸۹	۱	۱۵/۸۹	Significant
D ²	0.1964	۱/۸۳	۴/۴۲	۱	۴/۴۲	Not ignificant
Residual			۲/۴۲	۱۵	۳۶/۳۰	
Lack of fit	0.2362	۱/۳۷	۲/۶۶	۱۰	۲۶/۶۰	Not ignificant
Pure Error			۱/۹۴	۵	۹/۷۰	
Cor Total				۲۹	۲۲۵۹/۳۵	

زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، زمان ماند سلولی ۳۰ روز و دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد بود.

۴- بحث

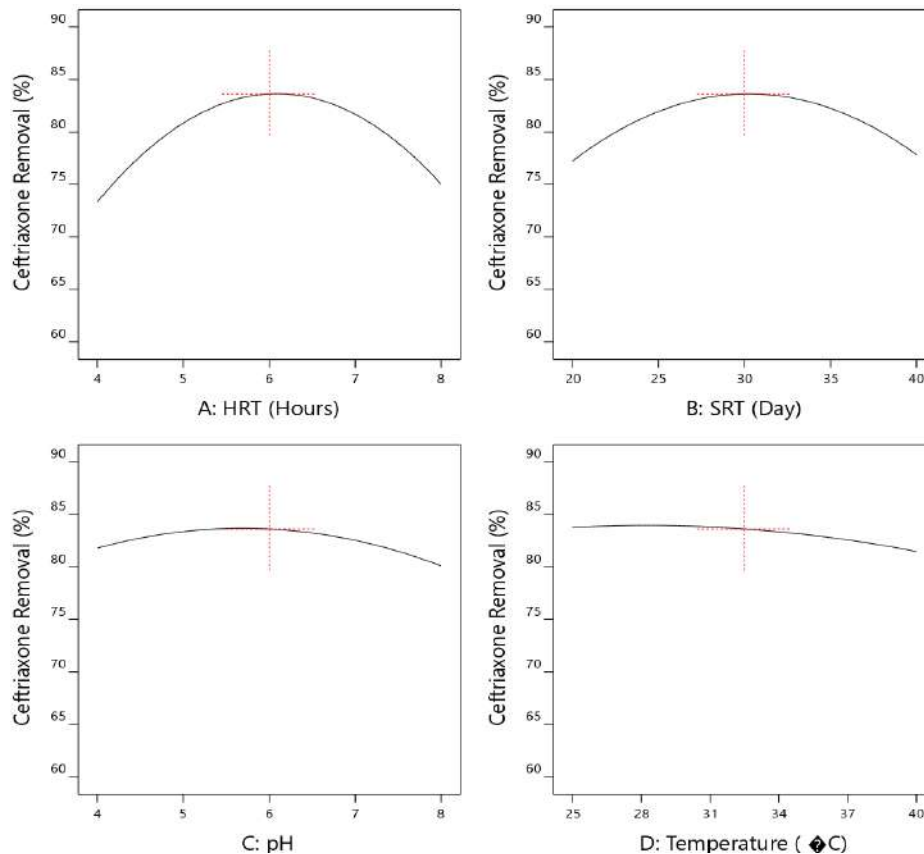
در سیستم لجن بی هوازی جریان رو به بالا یا UASB، مواد آلی موجود در فاضلاب در شرایط بی هوازی و تحت تاثیر پارامترهایی نظیر زمان ماند هیدرولیکی، میزان تشکیل باکتری، زمان واکنش، سرعت جریان ورودی، نوع فاضلاب، نحوه راه اندازی راکتور، توزیع

در شکل ۷، تغییرات میزان آنتی بیوتیک فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد هر متغیر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷، افزایش pH از ۴، سبب کاهش حذف آنتی بیوتیک شد. با افزایش زمان ماند هیدرولیکی تا ۶ ساعت، زمان ماند سلولی تا ۳۰ روز را افزایش و با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی گراد، میزان درصد حذف آنتی بیوتیک کاهش یافت.

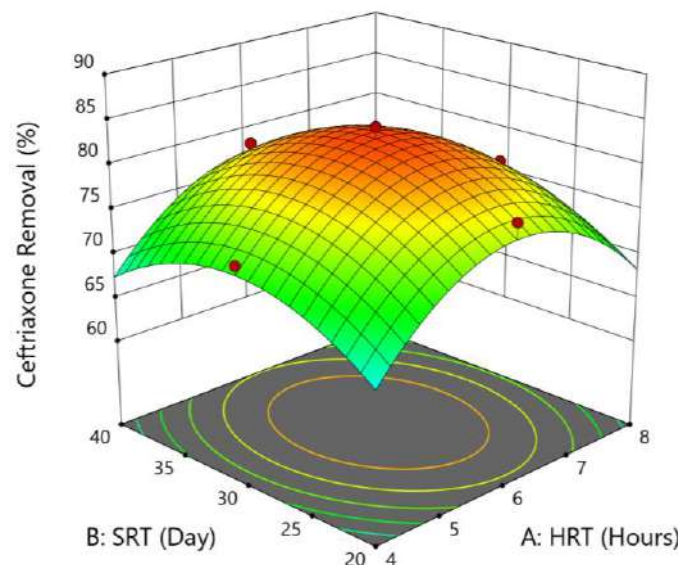
نمودارهای سطح پاسخ برای حذف آنتی بیوتیک در شکل ۸، نشان داده شده است. شرایط بهینه حداکثر درصد حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون با ۸۴/۵۲ درصد به صورت pH محدوده ۶،

۶ ساعت و زمان ماند سلولی تا ۳۰ روز، pH تا ۶ و دما تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد روند حذف COD و BOD و آنتی‌بیوتیک‌های آزیترومایسین و سفتریاکسون از سیستم UASB افزایش و به ترتیب به ۸۱/۵۸، ۸۳/۱۲، ۸۶/۳۵ و ۸۴/۵۲ رسید ($p < 0.05$).

گونه‌های میکروبی، دمای فاضلاب و غیره به بیوگاز تبدیل می‌شوند. در مطالعه حاضر زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند سلولی، دما و pH عوامل موثر بر درصد حذف BOD, COD, آنتی‌بیوتیک‌های آزیترومایسین و سفتریاکسون در نظر گرفته شدند. به این ترتیب که با افزایش زمان ماند هیدرولیکی تا



شکل ۷- تغییرات آنتی بیوتیک سفتریاکسون فاضلاب خروجی از سیستم UASB تحت تاثیر تغییرات منفرد زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند هیدرولیکی، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها



شکل ۸- نمودار سه بعدی کاهش درصد آنتی بیوتیک سفتریاکسون به عنوان تابعی از برهم کنش زمان ماند هیدرولیکی، زمان ماند هیدرولیکی، pH، درجه حرارت در مرکز بهینه سایر پارامترها

درخصوص روند حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، زمان ماند هیدرولیکی و زمان ماند سلولی، پارامترهای تاثیرگذار بر حذف آنتی‌بیوتیک‌های فاضلاب سیستم UASB بودند. کریم مهربانخواهی و همکاران (۱۴۰۲) ارتباط معکوس بین مقدار غلظت آلاینده با کارایی فرآیند را گزارش کردند و نشان دادند که افزایش زمان واکنش در غلظت پایین، راندمان حذف آموکسی سیلین را افزایش داد. کاهش زمان ماند سلولی، علاوه بر کاهش درصد احتمال تماس ماده آلی با توده باکتری، فضای مرده هیدرولیکی را افزایش می‌دهد که با توجه به کندی متابولیسم باکتری‌های متان‌ساز، تعادل دینامیک این باکتری‌ها در جذب مواد آلی تولیدی توسط باکتری‌های اسیدساز مختل می‌شود. رحمانی و همکاران (۱۳۹۹) کارایی سیستم UASB در حذف COD را ۶۰/۷۸ درصد گزارش کردند. (Cruz-Salomon et al., 2017) راندمان حذف COD در راکتور UASB اصلاح شده و معمولی را به ترتیب ۹۳ و ۹۱ درصد گزارش کردند. درخصوص پارامترهای COD, BOD و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد جزء پارامترهای مهم بود. در مطالعه رحیمی و همکاران (۱۳۹۵)، تصفیه فاضلاب شهری با بررسی عملکرد فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی دمای ۲۴ درجه سانتی‌گراد، دمای بهینه بود که آن را مرتبط با دمای بهینه رشد و فعالیت باکتری مرتبط دانستند و با افزایش دمای بالاتر راندمان حذف کاهش یافت. همچنین افزایش دما با کاهش اکسیژن محلول، کاهش روند حذف COD, BOD را نیز به دنبال دارد. لذا از آن جایی که میزان اکسیژن محلول تحت تاثیر مستقیم دما قرار دارد، پارامتر دما یکی از مهم‌ترین پارامترها در این نوع فرآیند محسوب می‌شود که با مطالعه رشتچی و همکاران (۱۴۰۱) در خصوص حذف فتوکاتالیستی آموکسی سیلین از محیط‌های آبی همخوانی دارد. pH از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر راندمان حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب است که بر ظرفیت جذب و تجزیه ترکیبات آلی و پتانسیل اکسیداسیون تاثیر می‌گذارد. pH به‌ویژه در محدوده قلیایی ۶ تا ۷ که بر روی تولید باکتری‌های متان‌ساز موثر است، پارامتری بسیار تاثیرگذار بر فرآیندهای بی‌هوازی است. در مطالعه حاضر نیز این پارامتر در محدوده ۸، بهینه‌ترین شرایط را برای کاهش COD, BOD و درصد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها فراهم کرد. از طرفی به دلیل دسترس بودن مقادیر بالای بافر و عدم تغییرات محسوس این پارامتر، در این مطالعه تاثیرات pH غیرمعنی‌دار بود ($p > 0.05$).

در مطالعه رحمتی (۱۴۰۰) با افزایش زمان ماند هیدرولیکی از ۹ به ۱۸ ساعت، درصد حذف COD تا ۹۲/۵ درصد افزایش

یافت و دلیل آن را حضور بیش‌تر فاضلاب در کنار لجن گرانول و نیز کاهش سرعت رو به بالای لجن‌ها در راکتور و پراکندگی یکنواخت لجن‌ها در راکتور عنوان کردند. (Jijai et al., 2016) درصد حذف COD فاضلاب کارخانه کنسروسازی با غلظت برابر با ۴۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۶/۳، مقادیر ۲۹-۹۴ درصد برای زمان ماند هیدرولیکی از ۰/۵-۲۵ ساعت را گزارش کرده و نشان دادند که با افزایش زمان ماند هیدرولیکی درصد حذف COD نیز افزایش یافت. در مطالعه آقازاد و موسوی (۱۳۹۹) کارایی حذف COD و BOD نسبت به کاهش زمان ماند هیدرولیکی روندی کاهشی داشت. آن‌ها عنوان کردند که در فرآیندهای وابسته به بسترهای باکتریایی، کاهش نرخ انتقال سوبسترا در اثر کاهش زمان ماند هیدرولیکی به بستر باکتریایی کارایی سیستم را کاهش می‌دهد و کارایی تصفیه به زمان ماند هیدرولیکی و گرادین غلظت سوبسترا وابسته است. آقازاد و موسوی (۱۳۹۵) افزایش زمان ماند هیدرولیکی را پارامتری تاثیرگذار بر میزان COD و BOD گزارش کردند و آن را نتیجه افزایش انعقاد مواد آلی دانستند که با یافته‌های مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد.

در مطالعه حاضر افزایش زمان ماند هیدرولیکی فقط در مورد حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون موثر بود که می‌توان آن را مرتبط با زمان مورد نیاز برای رشد و تکثیر باکتری‌های بی‌هوازی و گرانوله شدن آن‌ها مرتبط دانست. (Ramakrishnan and Gupta, 2008). از طرفی افزایش زمان ماند غالبیت باکتری‌های کند رشد نظیر باکتری‌های متان‌ساز همانند متانوسنتا را افزایش می‌دهد (Elyasi et al., 2015). pH در تجزیه سفتریاکسون عامل تاثیرگذاری بود. علت تجزیه سفتریاکسون در pH پایین می‌تواند حضور بیشتر یون‌های H^+ در محیط اسیدی باشد که منجر به تشکیل رادیکال‌های H^+ می‌شود و نیز از طریق اکسیژن‌های موجود در محلول، رادیکال‌های دی اکسید هیدروژن را تشکیل داده که در نهایت به رادیکال‌های هیدروکسید تبدیل و با اسیدی کردن محیط، راندمان حذف را بالا می‌برد (Yu et al., 2010).

در مطالعه ادهمی و همکاران (۱۳۹۶)، افزایش زمان تماس، افزایش حذف آنتی‌بیوتیک را به دنبال داشت. در مطالعه (Leitão et al., 2006) نیز ارتباط مستقیمی بین درصد حذف آلاینده با زمان ماند مشاهده شد. آن‌ها مهم‌ترین عامل در کارایی راکتور بی‌هوازی را زمان ماند گزارش کردند که با یافته‌های مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد. $A = \pi r^2$ به‌طور کلی ضریب انتقال جرم به بیومس و متابولیسم باکتری، دو پارامتر اصلی در فرآیند تصفیه زیستی هستند که با توجه به سرعت پایین رشد و متابولیسم پایین باکتری‌های متان‌ساز، انتقال سوبسترا یا همان بارگذاری

آلی، جزو مهم‌ترین پارامتر تاثیرگذار بر روی رشد باکتری است (Sung et al., 2019).

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به اطلاعات به‌دست آمده و بهینه‌سازی فرآیند به‌روش RSM، پارامتر دما در خصوص BOD و آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون و آزیترومايسين مهم‌ترین پارامتر موثر در کارایی سیستم UASB و pH مهم‌ترین پارامتر موثر بر حذف پارامتر COD بود. بالاترین درصد حذف BOD، COD و آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون و آزیترومايسين ۸۴/۵۲ و ۸۶/۳۵ درصد، در زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، زمان واکنش محدوده ۳۰ روز، pH ۶ و دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد که عملکرد بسیار خوب این سیستم در کاهش ورود آنتی‌بیوتیک‌های بیمارستانی به آب‌های جاری را نشان می‌دهد. از طرفی عدم دفع لجن از این سیستم، این سیستم را به سیستمی پاک برای محیط‌زیست تبدیل کرده است. البته می‌توان کارایی سیستم را با ایجاد تغییراتی نظیر اضافه‌کردن الکتروود یا استفاده از روش‌های هوازی و یا پیش اکسیداسیونی به‌منظور تصفیه تکمیلی بهبود و ارتقا داد.

۶- پی‌نوشت‌ها

- 1- Up flow anaerobic sludge blanket digestion
- 2- Mixed Liquor Suspended Solids

۶- اظهارنامه

در هیچ یک از مراحل تهیه و نگارش این مقاله از ابزار هوش مصنوعی استفاده نشده است.

۷- مراجع

آقازاد، م. و موسوی، غ. (۱۳۹۵)، "بررسی کارایی راکتورهای بافل‌دار بی‌هوازی با بستر مدیایی ثابت و چرخان برای تصفیه فاضلاب شهری"، *مجله سلامت و محیط‌زیست*، ۹، ۴۲۱-۴۳۲.

آقازاد، م. و موسوی، غ. (۱۳۹۹)، "بررسی ارتقای راکتور بافل‌دار بی‌هوازی با تلفیق فرآیند انعقاد الکتریکی برای تصفیه فاضلاب شهری"، *مجله سلامت و بهداشت*، ۵، ۶۰۹-۶۲۳.

ادهمی، ش.، فضل‌زاده، م.، و حضرتی، ص. (۱۳۹۶)، "بررسی حذف فتوکاتالیستی سفالکسین از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند UV/ZnO"، *مجله مهندسی بهداشت محیط*، ۵، ۱۸۳-۱۷۳.

رحمانی، س.، یگانه میرزا علیلو، م.، دوستی، م.ر.، و ذوقی، م. (۱۳۹۹)، "مقایسه راکتورهای UASB معمول و اصلاح‌شده در تصفیه پساب صنایع لبنی"، *نشریه مهندسی عمران/میرکبیر*، ۵۲، ۲۵۸۳-۲۵۹۲.

رحمتی، م. (۱۴۰۰)، "تصفیه فاضلاب آشپزخانه با روش بستر لجن بی‌هوازی جریان رو به بالا UASB"، *محیط‌زیست و مهندسی آب*، ۷، ۵۷۹-۵۸۹.

رحیمی، س.، مکمل، ع.، و رضائی، م. (۱۳۹۵)، "تصفیه فاضلاب شهری با بررسی عملکرد فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی فیلم ثابت"، *مجله سلامت محیط و کار*، ۵، ۱۶۰-۱۸۰.

رشتچی، ن.، سبحان اردکانی، س.، چراغی، م.، گودرزی، ا.، و لرستانی، ب. (۱۴۰۱)، "حذف فوتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سرب"، *مجله سلامت و محیط‌زیست*، ۱۵، ۳۰۷-۳۲۰.

کریم مهربانخواهی، غ.، لیلی، م.، شکوهی، ر.، رحمانی، ع.، آذریان، ق.، شیرمحمدی خرم، ن.، و رضوی، م. (۱۴۰۲)، "بهینه‌سازی کارایی فرآیند الکتروکواکولاسیون در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین و غلظت COD ناشی از آن از محلول‌های آبی و فاضلاب بیمارستانی در شرایط بهینه: مطالعه موردی بیمارستان علیمیرادیان نهاوند"، *مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان*، ۲۸، ۱۳۵-۱۵۵.

American Public Health Association (A.P.H.), (2017), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23rd Edition, E.W., Rice, R.B., Baird, A.D., Eaton (Eds.), American Water Works Association, Water Environment Federation.

Cruz-Salomón, A., Meza-Gordillo, R., Rosalea-Quintero, A., Ventura-Canseco, C., Lagunas-Rivera, S., and Carrasco-Cervantes, J., (2017), "Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB bioreactor", *Fuel*, 198, 170-174, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.046>.

Custodio, M., Cuadrado, W., and Penaloza, R., (2022), "Treatment of hospital wastewater using activated sludge with extended aeration", *Journal of Ecological Engineering*, 23(11), <https://doi.org/10.12911/22998993/152991>.

Elyasi, S., Amani, T., and Dastyar, W., (2015), "A comprehensive evaluation of parameters affecting

- Laxminarayan, R., (2015), "Global trends in antimicrobial use in food animals", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(18), 5649-5654, <https://doi.org/10.1073/pnas.1503141112>.
- Yu, C.H., Wu, C.H., Ho, T.H., and Hong, P.A., (2010), "Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study", *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 578-583, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.001>.
- Zhang, T., Lv, K., Lu, Q., Wang, L., and Liu, X., (2021), "Removal of antibiotic-resistant genes during drinking water treatment: A review", *Journal of Environmental Sciences*, 104, 415-429, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.12.023>.
- treating high-strength compost leachate in anaerobic baffled reactor followed by electrocoagulation-flotation process", *Water, Air, and Soil Pollution*, 226, 1-14, <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2279-0>.
- Esparza-Soto, M., Arzate-Archundia, O., Solis-Morelos, C., and Fall, C., (2013), "Treatment of a chocolate industry wastewater in a pilot-scale low-temperature UASB reactor operated at short hydraulic and sludge retention time", *Water Science and Technology*, 67(6), 1353-1361, <https://doi.org/10.2166/wst.2013.010>.
- Ghafoori, M., Cheraghi, M., Kiani Sadr, M., Lorestani, B., and Sobhanardakani, S., (2022), "Magnetite graphene oxide modified with β -cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water", *Environmental Science and Pollution Research*, 29(23), 35012-35024, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18725-x>.
- Jijai, S., Siripatana, C., O-Thong, S., and Ismail, N., (2016), "Kinetic models for prediction of COD effluent from upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for cannery seafood wastewater treatment", *Journal Technology*, 78, 5-6, <https://doi.org/10.11113/jt.v78.8644>.
- Leitão, R.C., Haandel, A., Zeeman, G., and Lettinga, G., (2006), "The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review", *Bioresource Technology*, 97(9), 1105-1118, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.007>.
- Ramakrishnan, A., and Gupta S.K., (2008), "Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors", *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 843-851, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.034>.
- Sobhanardakani, S., and Zandipak, R., (2016), "Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles: Equilibrium and kinetic studies", *Iranian Journal of Health and Environment*, 9(2), 247-258, <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-5566-en.html>.
- Sung, H.-N., Katsou, E., Statiris, E., Anguilano, L., and Malamis, S., (2019), "Operation of a modified anaerobic baffled reactor coupled with a membrane bioreactor for the treatment of municipal wastewater in Taiwan", *Environmental technology*, 40(10), 1233-1238, <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1420102>.
- Tang, Y., Zhao, B., and Liu, C., (2020), "Removal mechanisms of β -blockers by anaerobic digestion in a UASB reactor with carbon feeding", *Bioresource Technology Reports*, 11, 100531, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100531>.
- Tawfik, A., Sobhey, M., and Badawy, M., (2008), "Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system)", *Desalination*, 227(1-3), 167-177, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.023>.
- Van Boeckel, T.P., Brower, C., Gilbert, M., Grenfell, B.T., Levin, S.A., Robinson, T.P., Teillant, A., and



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

Research Paper

مقاله پژوهشی

Evaluation of Decision Variable Vector Modeling Methods in Multiphase Optimal Design of Water Distribution Networks

Mohammad Mehdi Riyahi^{1*}, Amin E. Bakhshipour², Carlo Giudicianni³, Ali Haghighi⁴ and Enrico Creaco⁵

1- Ph.D. Graduate, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran,

2- Researcher, Department of Urban Water Management, University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, Germany.

3- Assistant professor, Dipartimento di Ingegneria Civile e Architettura, Università Degli Studi di Pavia, Pavia, Italy.

4- Professor, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz,

5- Professor, Dipartimento di Ingegneria Civile e Architettura, Università Degli Studi di Pavia, Pavia, Italy.

*Corresponding author, Email: mo_riyahi@yahoo.com

Received: 12/04/2025

Revised: 22/08/2025

Accepted: 24/09/2025

© IWWA

Abstract

Unlike the static design, a traditional method that completes the design step in one phase, the dynamic method divides the design period into various phases. Nowadays, multi-objective optimization algorithms are employed to achieve optimal designs in the dynamic method. This research explains the multiphase design and construction, a sub-method of the dynamic method. Subsequently, two distinct approaches, namely the aggregated model and the disaggregated model, are introduced for modeling the decision variable vector in the multi-objective optimization algorithm. The aggregated model utilizes a single chromosome for each phase, while the disaggregated model employs two separate chromosomes for each phase. Finally, the effects of different approaches of decision variable vectors modelling applied to the dynamic method are investigated. The results demonstrated that the disaggregated model leads to a 10% improvement in the final Pareto front solutions compared to the aggregated model. Furthermore, this model resulted in a 6% increase in the number of final Pareto front solutions and a 2-fold increase in the number of feasible solutions in the initial iterations compared to the aggregated model.

Keywords: Water distribution networks, Multi-objective optimization, Static and dynamic design methods, Multi-phase method.

ارزیابی روش‌های مدل‌سازی بردار متغیر تصمیم در طراحی بهینه چندفازی شبکه‌های توزیع آب

محمد مهدی ریاحی^{۱*}، امین ابراهیم بخشی پور^۲، کارلو جودیچیاننی^۳، علی حقیقی^۴ و انریکو کریاکو^۵

۱- دانش آموخته دکتری مهندسی عمران، دانشکده عمران و معماری دانشگاه شهیدچمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- محقق، دپارتمان مدیریت آب شهری، دانشگاه کایزرسلاترن، کایزرسلاترن، آلمان.

۳- استادیار، گروه مهندسی عمران و معماری، دانشگاه پاویا، پاویا، ایتالیا.

۴- استاد دانشکده عمران و معماری، دانشگاه شهیدچمران اهواز، اهواز، ایران.

۵- استاد، گروه مهندسی عمران و معماری، دانشگاه پاویا، پاویا، ایتالیا.

*نویسنده مسئول، ایمیل: mo_riyahi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۲۳

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۵/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۰۲

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

برخلاف روش طراحی استاتیکی که رویکردی سنتی محسوب می‌شود و فرآیند طراحی شبکه آبرسانی را در یک مرحله به انجام می‌رساند، روش طراحی دینامیکی با تقسیم‌بندی دوره طرح به فازهای متعدد، طراحی شبکه توزیع آب را انجام می‌دهد. امروزه به‌منظور دستیابی به طرح‌های بهینه در روش طراحی دینامیکی، الگوریتم‌های بهینه‌سازی چندهدفه مورد استفاده قرار می‌گیرند. در پژوهش حاضر، ابتدا روش طراحی و ساخت چندفازی که زیرمجموعه‌ای از طراحی دینامیکی است، تشریح شده است. سپس، دو رویکرد متمایز مدل تجمیعی و مدل تفکیکی برای مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری در الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه معرفی می‌شوند. مدل تجمیعی در هر فاز از یک کروموزوم واحد استفاده می‌کند، در حالی که مدل تفکیکی برای هر فاز از دو کروموزوم مجزا بهره می‌گیرد. در نهایت، تأثیراتی که این دو رویکرد مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری بر طراحی چندفازی شبکه‌های آبرسانی اعمال می‌نمایند، مورد مقایسه و ارزیابی قرار می‌گیرند. نتایج نشان می‌دهد که مدل تفکیکی منجر به بهبود ۱۰ درصدی جواب‌های جبهه پارتوی نهایی نسبت به مدل تجمیعی شده است. علاوه بر این، این مدل موجب افزایش ۶ درصدی تعداد جواب‌های نهایی جبهه پارتو و افزایش ۲ برابری تعداد جواب‌های امکان‌پذیر در تکرارهای ابتدایی در مقایسه با مدل تجمیعی شده است.

واژه‌های کلیدی: شبکه‌های توزیع آب، بهینه‌سازی چندهدفه، طراحی استاتیکی و دینامیکی، روش چندفازبندی.

و ساخت و طراحی شبکه آبرسانی به صورت مرحله‌بندی شده انجام می‌پذیرد. همچنین در این روش، طراحی بر مبنای تقاضای پیک در انتهای هر فاز صورت می‌گیرد.

از پژوهش‌های اولیه انجام شده که طراحی و ساخت و شبکه‌های توزیع آب را به صورت فازبندی شده در نظر گرفته است می‌توان به (Lansey et al., 1992) و (Engelhardt, 1999) اشاره کرد. در سالیان اخیر نیز پژوهش‌هایی با طراحی و ساخت به صورت فازبندی انجام شده است که می‌توان به مقالات زیر اشاره کرد:

Dell'Aira et al., Creaco et al. (2014, 2015, 2016) روشی (Minaei et al., 2019) و (Minaei et al., 2024) نوین برای طراحی لوله‌های اصلی شبکه دو حلقه‌ای ارائه کردند. (Creaco et al., 2014) دوره طرح ۱۰۰ ساله را به فازهای ۲۵ ساله تقسیم و سپس دو روش استاتیکی و دینامیکی برای طراحی شبکه آبرسانی را مقایسه کردند. (Creaco et al., 2015) عدم قطعیت دبی مصرفی در فازهای طراحی را بررسی کردند. (Creaco et al., 2015) برای در نظر گرفتن عدم قطعیت از تابع جرم احتمال استفاده کردند. (Creaco et al., 2016) سه رویکرد متفاوت فازبندی را بررسی کردند. این سه رویکرد عبارتند از: ۱) طراحی تک فازی با بازخورد تقاضا؛ ۲) طراحی چندفازی بدون بازخورد تقاضا و ۳) طراحی چندفازی با بازخورد تقاضا. آن‌ها همچنین بازخورد تقاضا را براساس تصحیح کردن تقاضای پیش‌بینی شده در هر فاز با استفاده از اطلاعات به‌دست آمده از فازهای قبلی بررسی کردند. (Dell'Aira et al., 2021) در بحث طراحی و نوسازی شبکه آبرسانی از روش‌های جاگذاری لوله در مکان‌های جدید، لوله موازی و جایگزین لوله جدید با لوله فرسوده و مدل سازی هیدرولیکی مبتنی بر فشار استفاده کردند. (Minaei et al., 2019) در مطالعه ارتقای شبکه توزیع آب فرسوده با استفاده از تکنیک فازبندی از سه روش متفاوت فازبندی استفاده کردند. این سه روش عبارتند از: ۱) روش چندفازی که توسط (Creaco et al., 2014) ارائه شده بود؛ ۲) روش طراحی و ساخت فاز به فاز و ۳) روش ساخت فاز به فاز و طراحی تک فازی. (Minaei et al., 2024) طراحی و ساخت فازبندی شده سه زیرساخت وابسته (شبکه آب، فاضلاب و راه) را با استفاده از الگوریتم ژنتیک تک‌هدفه برای شناسایی حداقل هزینه اجرای طرح انجام دادند. نتایج حاصله مؤید این موضوع بود که طراحی و ساخت به‌صورت فازبندی شده می‌تواند منجر به کاهش ۲۵ درصدی در هزینه‌ها شود.

روش طراحی و ساخت دینامیکی از جمله رویکردهای کارآمدی است که امروزه پژوهشگران برای طراحی شبکه‌های

عموماً برای طراحی شبکه‌های توزیع آب، دوره طرح ۲۵ ساله در نظر گرفته می‌شود و این شبکه‌ها براساس مصارف تخمینی در انتهای دوره طرح طراحی می‌شوند. این طراحی ممکن است به‌صورت سنتی و با بهره‌گیری از بهینه‌سازی تک‌هدفه، صرفاً با لحاظ نمودن هزینه به‌عنوان تابع هدف انجام پذیرد (Haghighi et al., 2011; Riyahi et al., 2024; Krapivka and Ostfeld, 1977; Alperovits and Shamir, 2009)، یا ممکن است به‌صورت چندهدفه و با در نظر گرفتن هزینه و اعتمادپذیری در قالب یک مسئله تصمیم‌سازی چندمعیاره صورت گیرد که برای این منظور از الگوریتم‌های تکاملی چند هدفه استفاده می‌شود (Creaco and Franchini, 2012; Riyahi et al., 2023; Farmani et al., 2005, 2006; Poojitha and Jothiprakash, 2024) و یا در پژوهش‌های اخیر با استفاده از روش‌های یادگیری ماشین طراحی شبکه‌های آبرسانی انجام شود (Bahrami Chegeni et al., 2025).

پس از طراحی سنتی شبکه‌های توزیع آب و با اتمام دوره طرح، به‌دلایل متعددی از جمله گسترش افقی و عمودی شهر، افزایش جمعیت، تغییر در رفتار و فرهنگ اجتماعی جامعه، فرسودگی تجهیزات آبرسانی، هدررفت آب، کاهش کیفیت آب و سایر عوامل، ضرورت نوسازی و ارتقای شبکه‌های توزیع آب ایجاد می‌شود. یکی از مهم‌ترین جنبه‌های طراحی، نوسازی و ارتقای شبکه‌های توزیع آب، تأمین بودجه مورد نیاز است که این بودجه به‌صورت تدریجی در طول زمان به پروژه تخصیص می‌یابد. براساس بودجه در دسترس، ممکن است ساخت، طراحی و ارتقاء شبکه توزیع آب به‌صورت یکپارچه انجام نپذیرد و اولویت‌بندی برای این منظور صورت گیرد.

روش طراحی سنتی، چه برای طراحی شبکه آبرسانی جدید و چه برای نوسازی و ارتقای شبکه آبرسانی موجود، برپایه دو فرض اساسی استوار شده است (Creaco et al., 2014). فرض نخست مبتنی بر این است که طراحی در یک مرحله و بر اساس پیک مصرف در دوره طرح صورت می‌پذیرد که اصطلاحاً طراحی استاتیکی نامیده می‌شود. فرض دوم بر این اصل استوار است که ساخت و ساز نیز در یک مرحله انجام می‌گیرد که به آن ساخت و ساز استاتیکی اطلاق می‌شود. در رویکرد سنتی مفهوم ساخت و توسعه تدریجی شبکه آبرسانی که با واقعیت‌های اجرایی هم‌خوانی بیشتری دارد، مورد توجه قرار نمی‌گیرد. در روش‌های نوین طراحی و ساخت شبکه‌های توزیع آب، تلاش بر این است که این فرضیات محدودکننده تا حد امکان مرتفع شود. در رویکرد نوین، دوره طرح به فازهایی با سال‌های کوچک‌تر تقسیم‌بندی می‌شود

در پژوهش حاضر، برای ارتقای شبکه توزیع آب از دو روش لوله موازی و جایگزین استفاده شده است. در روش لوله موازی، لوله جدید در مسیر موازی با لوله موجود نصب می‌شود و جریان آب به صورت هم‌زمان در هر دو لوله (جدید و موجود) برقرار است. در مقابل، در روش جایگزینی، لوله جدید به منظور جایگزینی لوله موجود نصب شده و لوله قدیمی از مدار خارج می‌شود، به گونه‌ای که جریان آب تنها از طریق لوله جدید انجام می‌شود. تعداد لوله‌های موجود در شبکه قبل از سال صفر برابر با n_{p0} ، تعداد لوله‌هایی که در فاز اول در بخش‌های جدید شبکه اجرا می‌شود برابر با $n_{p1,k=1}$ و تعداد لوله‌هایی که در فاز اول به صورت موازی در شبکه اجرا می‌شوند برابر با $n_{p2,k=1}$ است. در نتیجه، می‌توان تعداد کل لوله‌ها در انتهای سال Δt که مقارن با ابتدای فاز دوم است ($N_{p,k=1}$)، را از رابطه (۱) محاسبه نمود.

$$N_{p,k=1} = n_{p0} + n_{p1,k=1} + n_{p2,k=1} \quad (1)$$

به همین ترتیب می‌توان تعداد کل لوله‌های موجود در فاز k ام را از رابطه (۲) محاسبه نمود.

$$N_{p,k} = n_{p0} + \sum_{k=1}^n n_{p1,k} + \sum_{k=1}^n n_{p2,k} \quad (2)$$

که $n_{p1,k}$ نشان‌دهنده تعداد لوله‌هایی است که در فاز k ام در مناطق جدید اجرا می‌شوند و $n_{p2,k}$ بیانگر تعداد لوله‌هایی است که در فاز k ام به صورت موازی نصب می‌شوند. همچنین، تعداد لوله‌های شبکه بدون احتساب لوله‌های موازی را می‌توان از رابطه (۳) محاسبه نمود.

$$n_{p,k} = n_{p0} + \sum_{k=1}^n n_{p1,k} \quad (3)$$

لازم به ذکر است از آنجا که لوله‌های جایگزین به جای لوله‌های موجود نصب می‌شوند، تغییری در تعداد کل لوله‌های شبکه ایجاد نمی‌نمایند؛ در نتیجه، تعداد آن‌ها در محاسبه تعداد کل لوله‌های شبکه منظور نمی‌شود. حداکثر تعداد لوله‌های موازی که قابلیت اجرا دارند، در فاز اول برابر با n_{p0} ، در فاز دوم برابر با $n_{p0} + n_{p1,1}$ و در فاز k ام برابر با $n_{p0} + \sum_{i=1}^{k-1} n_{p1,i}$ است. روش‌های فازبندی ساخت و طراحی را می‌توان به سه صورت طبقه‌بندی نمود (Minaei et al., 2019): (۱) طراحی و ساخت

جدید و همچنین نوسازی و ارتقای شبکه‌های فرسوده از آن بهره می‌گیرند. با توجه به نوظهور بودن این روش، در مقایسه با روش سنتی (روش استاتیکی)، مطالعات محدودتری در خصوص این رویکرد صورت گرفته است. علی‌رغم مطالعات انجام‌شده در حوزه طراحی دینامیک و فازبندی شبکه‌های آبرسانی، هنوز شکاف پژوهشی مهمی در زمینه مقایسه جامع رویکردهای مختلف مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم وجود دارد. اگرچه پژوهش‌های پیشین به کارگیری روش‌های متنوع فازبندی و بهینه‌سازی را بررسی نموده‌اند، اما تحلیلی جامع برای مطالعه تأثیر ساختار مدل‌سازی بردار تصمیم بر عملکرد الگوریتم‌های بهینه‌سازی چندهدفه مغفول مانده است. به طور خاص، هیچ‌یک از مطالعات قبلی مقایسه سیستماتیک رویکرد تجمیعی (که در آن تمامی متغیرهای تصمیم در یک بردار واحد قرار می‌گیرند) و رویکرد تفکیکی (که در آن متغیرهای مربوط به روش‌های ارتقای و قطر لوله‌ها در دو بردار مجزا مدل‌سازی می‌شوند) را انجام نداده‌اند. این پژوهش با هدف پر کردن این شکاف، ارزیابی جامع و مقایسه کارایی دو رویکرد یادشده در طراحی چندفازی شبکه‌های توزیع آب را انجام می‌دهد. در پژوهش حاضر، ابتدا انواع روش‌های فازبندی برای طراحی و ساخت شبکه تشریح شده است. سپس دو رویکرد متمایز (تحت عناوین رویکرد تجمیعی و رویکرد تفکیکی) به منظور مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری ارائه شده است. در نهایت، تأثیراتی که هریک از رویکردهای مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری بر عملکرد الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه در روش طراحی دینامیکی اعمال می‌نمایند، بررسی می‌شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- روش طراحی دینامیکی

برخلاف روش سنتی که در آن بازه زمانی معادل افق طرح بوده و طراحی و ساخت در یک مرحله با لحاظ نمودن تقاضای حداکثر در انتهای دوره طرح صورت می‌گیرد (که اصطلاحاً طراحی استاتیکی نامیده می‌شود)، در روش نوین که مبتنی بر فازبندی دوره طرح است، دوره طرح که برابر با T است به بازه‌های کوچکتر Δt تقسیم می‌شود (که به آن طراحی دینامیکی نیز اطلاق می‌شود). تعداد این تقسیمات برابر با n است که نشان دهنده تعداد کل فازها است. k به عنوان شاخص هر فاز مطرح است که در بازه ۱ تا n متغیر بوده و از سال $(k-1)\Delta t$ آغاز و به سال $k\Delta t$ ختم می‌شود.

دسته‌هایی تعریف می‌شوند. به این صورت که متغیرهای شماره ۱ تا $n_{p,n}$ مربوط به فاز اول، متغیرهای شماره $n_{p,n} + 1$ تا $2 \times n_{p,n}$ مربوط به فاز دوم، و به همین ترتیب متغیرهای شماره $(k-1) \times n_{p,n} + 1$ تا $k \times n_{p,n}$ به فاز k اختصاص دارند. درواقع مقدار $(k-1) \times n_{p,n} + 1$ شماره شروع متغیرهای مرتبط با فاز k و مقدار $(k-1) \times n_{p,n} + 1$ ، شماره پایانی متغیرهای مرتبط با فاز k هستند.

هر متغیر تصمیم می‌تواند مقادیری بین ۰ تا $2 \times N_D$ را اختیار نماید. N_D : معرف تعداد لوله‌های تجاری در دسترس است. اگر در فاز k ، تعدادی از لوله‌های شبکه در این فاز وجود ندارند (به عنوان مثال ممکن است لوله‌های موردنظر اصلاً در این فاز اجرا نشده اند)، مقدار متغیر تصمیم که برای این لوله‌ها در نظر گرفته می‌شود برابر با مقدار ۰ است. هم‌چنین اگر لوله موردنظر در این فاز موجود باشد، اما براساس محاسبات هیدرولیکی باید بدون تغییر باقی بماند، نیز می‌تواند مقدار ۰ را اتخاذ نماید. حال چنانچه در فاز k ، یک لوله باید در یک منطقه جدید ایجاد شود، مقادیری بین ۱ تا N_D را اختیار می‌نماید و اگر لوله موردنظر در وضعیت ارتقا باشد، برای جایگزینی لوله جدید با لوله فرسوده نیز مقادیری بین ۱ تا N_D را می‌تواند اختیار نماید. بدیهی است که یک لوله یا می‌تواند در وضعیت توسعه باشد، یعنی این که در یک منطقه جدید اجرا شود و یا این که در وضعیت ارتقا باشد و وقوع هر دو حالت به صورت هم‌زمان امکان‌پذیر نیست. حال چنانچه مدل محاسباتی قصد داشته باشد برای یک لوله فرسوده که در وضعیت ارتقا است، یک لوله موازی تعبیه نماید، می‌تواند مقادیر بین $N_D + 1$ تا $2 \times N_D$ را انتخاب کند. در شکل ۱، نمودار گرافیکی این روش همراه با خلاصه توضیحات ارائه شده است.

۲-۳- رویکرد تفکیکی به منظور مدل سازی بردار

متغیرهای تصمیم‌گیری

رویکرد دوم برای مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری، در پژوهش‌هایی نظیر Farmani et al. (2005, 2006) مورد استفاده قرار گرفته است. در این رویکرد، ابتدا برای هر لوله در متغیر تصمیم‌گیری، نوع فرآیند موردنظر شامل نوسازی، ارتقا، طراحی و یا عدم تغییر انتخاب می‌شود و سپس در متغیر دیگر که مرتبط با همان لوله است، شماره قطر لوله تجاری تعیین می‌شود. بر این اساس، در این روش طول بردار متغیر تصمیم‌گیری دو برابر بردار متغیر تصمیم‌گیری روش اول است. بردار متغیر تصمیم‌گیری اول (که بردار متغیر تصمیم‌گیری اصلی نامیده می‌شود) برای انتخاب نوع فرآیند و بردار متغیر تصمیم‌گیری دوم (که بردار متغیر تصمیم‌گیری

چندفازی؛ ۲) طراحی و ساخت فاز به فاز و ۳) ساخت و ساز فاز به فاز همراه با طراحی تک‌فازی. در پژوهش حاضر، از روش طراحی و ساخت چندفازی، با بهره‌گیری از دو رویکرد متمایز در مدل‌سازی بردار متغیر تصمیم استفاده شده است. دلیل استفاده از روش طراحی و ساخت چندفازی، کارایی و قابلیت اجرایی این روش نسب به سایر روش‌ها است که در Creaco et al. (2014) و Minaei et al. (2019) به آن اشاره شده است. این دو رویکرد بر مبنای چگونگی مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم در الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه برای طراحی دینامیکی استوار هستند که در ادامه این بخش، جزئیات هر رویکرد به تفصیل تشریح خواهد شد.

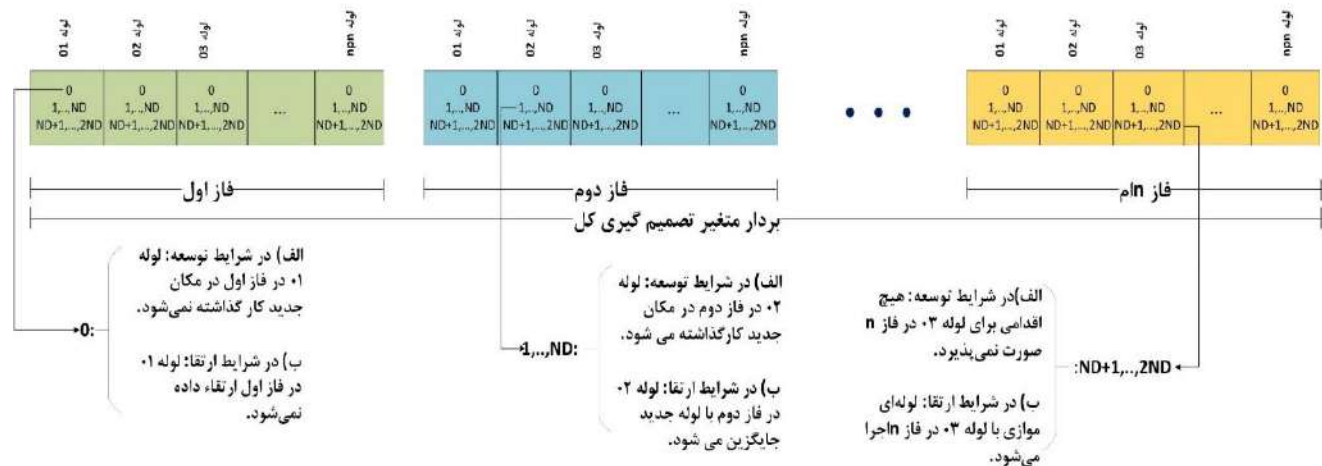
۲-۲- رویکرد تجمیعی در مدل‌سازی بردار متغیرهای

تصمیم‌گیری

این رویکرد که برای مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم‌گیری در الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه دینامیکی کاربرد دارد، در پژوهش‌هایی نظیر Minaei et al. (2019) ارائه شده است. در این رویکرد، روش‌های ارتقای شبکه‌های آبرسانی از قبیل جایگزینی لوله، نصب لوله موازی، طراحی بخش‌های جدید شبکه و یا عدم ارتقای لوله فرسوده، همگی در قالب یک متغیر تصمیم واحد مدل‌سازی می‌شوند. این فرآیند بدین صورت محقق می‌شود که در یک متغیر تصمیم‌گیری برای یک لوله مشخص، امکان انتخاب قطر جدید برای توسعه در مناطق جدید، امکان انتخاب قطر مناسب برای ایجاد لوله موازی، امکان انتخاب قطر لوله جدید برای حالت جایگزین و یا گزینه عدم تغییر لوله فرسوده فراهم می‌شود. برای این منظور، ابتدا باید تعداد کل متغیرهای تصمیم‌گیری که برابر با تعداد لوله‌های شبکه در تمامی فازها است، محاسبه شود. از طریق رابطه (۳) می‌توان تعداد کل این لوله‌ها را محاسبه نمود. با توجه به این که در روش طراحی و ساخت چندفازی، تمامی فازها به‌طور هم‌زمان وارد الگوریتم بهینه‌سازی می‌شوند، در نتیجه بردار متغیر تصمیم‌گیری کل مشتمل بر تمامی متغیرهای تصمیم‌گیری برای کلیه فازها است. با توجه به این موضوع که تعداد کل لوله‌های شبکه (بدون احتساب لوله‌های موازی) برابر با $n_{p,n}$ لوله است، برای تعریف بردار متغیرهای تصمیم‌گیری که تمامی فازها را پوشش دهد، لازم است در هر فاز تعداد $n_{p,n}$ متغیر تصمیم در نظر گرفته شود. بنابراین، اگر تعداد کل فازها برابر با k باشد، تعداد کل متغیرهای تصمیم‌گیری برابر با $k \times n_{p,n}$ خواهد بود که در شکل ۱ نیز قابل مشاهده است. به‌طور مشخص، متغیرهای تصمیم‌گیری مربوط به هر فاز به صورت

تصمیم‌گیری در سه روش فازبندی و نهایتاً برای روش سنتی تشریح می‌شود.

گیری ثانویه نامیده می‌شود (برای انتخاب شماره لوله در نظر گرفته می‌شود و مجموع این دو بردار، بردار متغیر تصمیم‌گیری کلی نامیده می‌شود. در ادامه، این رویکرد مدل‌سازی بردار متغیر



شکل ۱- نمودار رویکرد اول مدل‌سازی متغیر تصمیم‌گیری برای روش طراحی و ساخت چندفازی

می‌ماند.

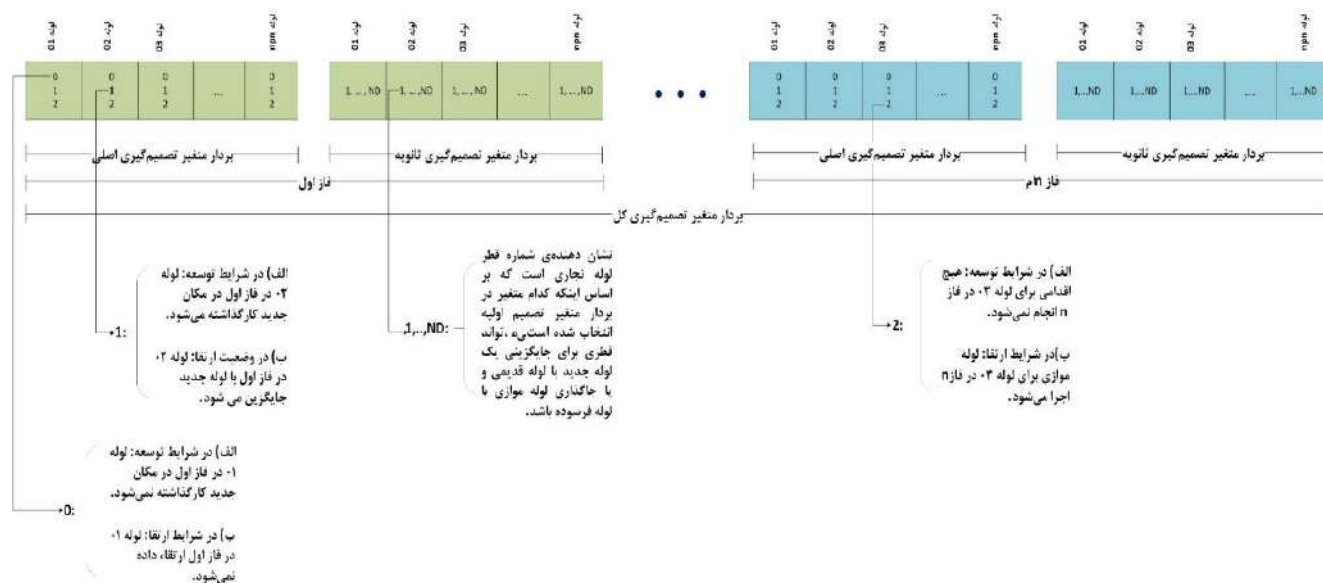
- مقدار ۱: این مقدار اشاره به این موضوع دارد که در وضعیت توسعه، در این موقعیت و در این فاز، لوله جدیدی ایجاد خواهد شد که نوع و قطر لوله مورد نظر در بردار تصمیم‌گیری ثانویه تعیین خواهد شد. در وضعیت ارتقا، این مقدار بیان می‌کند که لوله فرسوده در این موقعیت و در این فاز با لوله جدیدی جایگزین می‌شود. مشابه وضعیت توسعه، بردار متغیر تصمیم‌گیری ثانویه مشخص می‌کند که چه نوع لوله‌ای و با چه قطری در این موقعیت جایگزین لوله قدیمی می‌شود.
 - مقدار ۲: این مقدار نشان‌دهنده آن است که برای وضعیت ارتقا، روش لوله موازی انتخاب شده است. این مقدار صرفاً در وضعیت ارتقا معنادار بوده و در وضعیت توسعه قابل کاربرد نیست. همانند مورد پیشین، برای تعیین نوع و قطر لوله از بردار متغیر تصمیم‌گیری ثانویه استفاده می‌شود.
- متغیرهای موجود در بردار متغیر تصمیم‌گیری ثانویه، مقادیر صحیح بین ۱ تا N_D را اختیار می‌کنند که N_D : نشان‌دهنده شماره قطرهای تجاری در دسترس است که از قطر کوچک به بزرگ مرتب شده‌اند. این قطرها صرفاً زمانی در محاسبات مورد استفاده قرار می‌گیرند که بردار متغیر تصمیم‌گیری اصلی شرایط استفاده از آن‌ها را فراهم کرده باشد. به عنوان مثال، چنانچه برای لوله چهارم در بردار متغیر تصمیم‌گیری اصلی مقدار ۰ انتخاب شده باشد که در وضعیت ارتقا به معنای باقی ماندن لوله بدون تغییر است، لیکن در بردار متغیر تصمیم‌گیری ثانویه برای لوله چهارم،

همان‌گونه که قبلاً نیز بیان شد، در روش طراحی دینامیکی چندفازی، تمامی فازها به‌طور هم‌زمان بهینه‌سازی می‌شوند. در این روش، تعداد بردارهای تصمیم‌گیری اصلی و ثانویه برابر با تعداد فازها است که در مجموع بردار تصمیم‌گیری کل را تشکیل می‌دهند. همان‌طور که از شکل ۲ قابل استنباط است، هر بردار تصمیم‌گیری اصلی و ثانویه در هر فاز مشتمل بر تعداد $n_{p,n}$ متغیر تصمیم‌گیری است. متغیرهای تصمیم‌گیری ۱ تا $2 \times n_{p,n}$ مربوط به فاز اول است که متغیر تصمیم‌گیری ۱ تا $n_{p,n}$ برای بردار تصمیم‌گیری اصلی و متغیر تصمیم‌گیری $n_{p,n} + 1$ تا $2 \times n_{p,n}$ برای بردار تصمیم‌گیری ثانویه در نظر گرفته می‌شود. به همین ترتیب، متغیرهای تصمیم‌گیری $n_{p,n} + 1$ تا $2 \times n_{p,n}$ برای فاز دوم و برای فاز k ام، متغیرهای تصمیم‌گیری $(k-1) \times n_{p,n} + 1$ تا $k \times n_{p,n}$ اختصاص می‌یابد و به همان روشی که متغیرهای تصمیم‌گیری برای بردار اصلی و ثانویه مربوط به فاز اول تعیین شدند، برای سایر فازها نیز می‌توان بردار اصلی و ثانویه را محاسبه نمود. در مجموع، از متغیر ۱ تا $2 \times n \times n_{p,n}$ به عنوان بردار تصمیم‌گیری کل اطلاق می‌شود. متغیرهای تصمیم‌گیری اصلی، مقادیر صحیح بین ۰ تا ۲ را اختیار می‌نمایند که هر یک بیانگر یکی از حالات ذیل هستند.

- مقدار ۰: این مقدار بیانگر آن است که در وضعیت توسعه، در این موقعیت و در این فاز، لوله جدیدی اجرا نمی‌شود و در خصوص وضعیت ارتقا، نشان‌دهنده آن است که در این موقعیت و در این فاز، لوله قدیمی بدون اعمال تغییرات باقی

نشده است. در شکل ۲، نمودار گرافیکی این روش به همراه خلاصه توضیحات ارائه شده است.

قطر ۳ تعیین شده باشد، این قطر جایگزین لوله قدیمی نمی شود، زیرا در بردار متغیر تصمیم گیری اولیه اجازه این عملیات صادر



شکل ۲- نمودار روش دوم مدل سازی متغیر تصمیم گیری برای روش طراحی و ساخت چندفازی

باشد. در صورتی که فشار در تمامی گره های شبکه از حداقل فشار مورد نیاز بیشتر باشد، چنین شبکه ای را شبکه پرتوان نامیده و شرایط حاکم بر آن را شرایط پرتوان می نامند (Minaei et al., 2019). هزینه های طراحی و نوسازی شبکه مشتمل بر موارد ذیل است: ۱- اجرای لوله جدید در مناطق توسعه یافته؛ ۲- جایگزینی لوله جدید با لوله های فرسوده و ۳- اجرای لوله موازی در مجاورت لوله های فرسوده. بر این اساس، محاسبه هزینه در فاز k از رابطه (۴) انجام می شود (Creaco et al., 2014).

$$Cost_k = \sum_{i=1}^{n_{1,k}} c_i l_i + \sum_{j=1}^{n_{2,k}} c_j l_j + \sum_{z=1}^{n_{3,k}} c_z l_z \quad (4)$$

که $Cost_k$ هزینه در فاز k ام و مقادیر $n_{1,k}$ ، $n_{2,k}$ و $n_{3,k}$ به ترتیب معادل تعداد لوله های جدیدی که در مناطق توسعه یافته اجرا می شوند، تعداد لوله های جدیدی که به صورت موازی با لوله قدیمی اجرا می شوند و تعداد لوله های جدیدی که جایگزین لوله های قدیمی در فاز k می شوند، هستند. c_i ، c_j و c_z به ترتیب نشان دهنده هزینه واحد طول لوله جدید، لوله موازی و لوله جایگزین هستند. ذکر این نکته ضروری است که به دلیل پیچیدگی اجرای لوله موازی، هزینه واحد طول این نوع اجرا، ۱۰٪ بیشتر از اجرای لوله جدید یا جایگزین است. پس از محاسبه هزینه طراحی و ارتقا برای هر فاز، می توان براساس رابطه (۵) هزینه

۲-۴- فرمول بندی مسئله طراحی دینامیکی

برای انجام عملیات طراحی و ارتقای شبکه های آبرسانی، از مدل شبیه ساز-بهینه سازی استفاده می شود. برای شبیه سازی شبکه های آبرسانی، نرم افزار EPANET مورد استفاده قرار گرفته است. دلیل استفاده از نرم افزار EPANET، قابلیت مدل سازی هیدرولیکی شبکه های آبرسانی و تحلیل دقیق عملکرد آن ها با استفاده از این نرم افزار است. همچنین در این پژوهش به منظور به دست آوردن جواب های بهینه برای ارتقای شبکه آبرسانی از الگوریتم بهینه سازی چندهدفه NSGA-II استفاده شده است که در قسمت ۳-۴ معرفی شده است. در حقیقت، نرم افزار EPANET و الگوریتم NSGA-II با یکدیگر پیوند یافته و مدل شبیه ساز-بهینه ساز یکپارچه ای را تشکیل می دهند. در این مدل، الگوریتم NSGA-II راه حل های بهینه برای ارتقای شبکه آبرسانی تولید می نماید و نرم افزار EPANET مسئولیت شبیه سازی هیدرولیکی این راه حل ها را برعهده دارد.

هدف نخست در الگوریتم NSGA-II، کمینه سازی هزینه و هدف دوم، بیشینه سازی اعتمادپذیری است. اعتمادپذیری مورد استفاده در این پژوهش، براساس معیار اعتمادپذیری معرفی شده در مطالعه Minaei et al. (2019) استوار است که به دو دسته اعتمادپذیری در شرایط کم توان و شرایط پرتوان تقسیم بندی می شود. شرایط کم توان به حالتی اطلاق می شود که در آن، حداقل در یکی از گره های شبکه، فشار موجود از حد مطلوب کمتر

کم‌توان، می‌توان اعتمادپذیری را با رابطه (۶) محاسبه کرد (Minaei et al. 2019).

$$R_{e1k} = 1 - \frac{\sum_{i=k}^n \sum_{j=1}^{n_n} \max(0, -\text{sign}(H_{ij} - H_{des}))}{n_n(n-k+1)} \quad (6)$$

که H_{ij} و H_{des} : به ترتیب نشان‌دهنده هد در نقطه j در فاز i و هد مطلوب شبکه هستند. n_n : بیانگر تعداد کل گره‌های موجود در شبکه است. مقدار R_{e1k} بین ۰ و ۱ است و درحالتی که معادل ۱ باشد، شبکه در وضعیت پرتوان قرار دارد. در این صورت، از معادله (۷) استفاده می‌شود (Minaei et al. 2019).

$$R_{e2k} = \frac{\sum_{i=k}^n \left(\frac{\sum_{j=1}^{n_n} c_{i,j} * q_{i,j} (H_{ij} - H_{des})}{\left[\sum_{l=1}^{nr_i} Qr_{i,l} * Hr_{i,l} + \sum_{m=1}^{pn_i} \left(\frac{P_{i,m}}{\gamma} \right) \right] - \sum_{j=1}^{n_n} q_{i,j} H_{des}} \right)}{(n-k+1)} \quad (7)$$

مازاد باشد، از رابطه R_{e2k} استفاده می‌شود. می‌توان اعتمادپذیری کل را با ترکیب این دو شاخص به صورت رابطه (۹) محاسبه کرد.

$$R_{ek} = \begin{cases} R_{e1k} & R_{e1k} < 1 \\ R_{e1k} + R_{e2k} & R_{e1k} = 1 \end{cases} \quad (9)$$

روابط (۱۱) تا (۱۴) تابع هدف بهینه‌سازی در این روش و قیود مرتبط را ارائه می‌کند.

$$\text{Minimize} \left(\text{Cost}, \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n -R_{ek} \right) \quad (10)$$

$$H_{ik} > H_{min}, i = 1: n_n, k = 1: n \quad (11)$$

$$\begin{cases} \text{رویکرد تجمیعی:} & D_{ik} \in \{0: 2 * N_D\}, i = 1: n_{pn}, k = 1: n \\ \text{رویکرد تفکیکی:} & D_{ik} \in \{0, 1, 2\}, i = 1: n_{pn}, k = 1: n; \\ & D'_{ik} \in \{1: N_D\}, i = 1: n_{pn}, k = 1: n \end{cases} \quad (12)$$

که متغیر تصمیم می‌تواند اختیار نماید که از ۰ تا ۲ برابر تعداد قطرها تجاری است. مقدار D_{ik} در رویکرد دوم، نشان‌دهنده مقدار متغیرهای تصمیم‌گیری در بردار تصمیم‌گیری اصلی است. این درحالی است که مقدار D'_{ik} مبین متغیرهای تصمیم‌گیری در بردار تصمیم‌گیری ثانویه است. مقادیر $NP_{parallel,ik}$ و $NP_{new,ik}$ در معادلات (۱۲) و (۱۳) به ترتیب معادل تعداد لوله‌های جایگزین و موازی برای لوله i در فاز k هستند که مجموع آن‌ها برای هر لوله برابر با ۱ است. این امر بیانگر آن است که برای هر لوله در

فعلی را برای تمامی فازها محاسبه و با یکدیگر تجمیع کرد (Minaei et al. 2019).

$$\text{Cost} = \sum_{k=1}^n \frac{\text{Cost}_k}{(1+R)^{(k-1)\Delta t}} \quad (5)$$

که R : برابر با اختلاف نرخ سود و تورم است.

محاسبه اعتمادپذیری برای دو حالت در شرایط کم‌توان و شرایط پرتوان انجام می‌گیرد. هم‌چنین برای هر دو حالت کم‌توان و پرتوان، اعتمادپذیری به گونه‌ای محاسبه می‌شود که میانگین اعتمادپذیری از فاز k تا انتهای فاز n را در برگرد. برای شرایط

$$C_{i,j} = \frac{\sum_{r=1}^{np_{i,j}} D_r}{np_{i,j} * \max\{D_r\}} \quad (8)$$

که $q_{i,j}$ و $c_{i,j}$: به ترتیب معادل تقاضا و ضریب وزن‌دار (که نشان‌دهنده یکنواختگی لوله‌های متصل به گره j است) برای گره j در فاز i هستند. nr_i ، $Qr_{i,l}$ و $Hr_{i,l}$: به ترتیب نشان‌دهنده تعداد مخازن، دبی خروجی و هد مخزن l در فاز i هستند. $P_{i,m}$ ، pn_i و γ : به ترتیب بیانگر تعداد پمپ، توان پمپ m و وزن مخصوص آب در فاز i است. $np_{i,j}$ و D_r : نشان‌دهنده تعداد لوله‌های متصل به گره j و قطر هریک در فاز i هستند.

همان‌گونه که بیان شد، چنان‌چه شبکه در وضعیت کم‌توان قرار داشته باشد، از رابطه R_{e1k} و در صورتی که شبکه دارای توان

$$\sum_{k=1}^n NP_{new,ik} \leq 1 \quad (13)$$

$$\sum_{k=1}^n NP_{parallel,ik} \leq 1 \quad (14)$$

در معادله (۱۰)، H_{min} : بیانگر حداقل هد در شبکه است که پایین‌تر از آن، تقاضای گره‌ای تأمین نمی‌شود. هم‌چنین در معادله (۱۱)، مقدار D_{ik} در رویکرد تجمیعی نشان‌دهنده مقادیری است

تمامی فازها، صرفاً یک لوله جایگزین و یک لوله موازی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۵- الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه NSGA-II

در این پژوهش، فرآیند بهینه‌سازی برای به‌دست آوردن طرح‌های ارتقا با استفاده از الگوریتم NSGA-II انجام می‌شود. این الگوریتم، نسخه توسعه یافته الگوریتم NSGA است که توسط Deb et al. (2002) معرفی شده است. الگوریتم NSGA-II یکی از پرکاربردترین و کارآمدترین الگوریتم‌های بهینه‌سازی چندهدفه محسوب می‌شود که برپایه الگوریتم ژنتیک استوار است و قابلیت تولید مجموعه‌ای از راه‌حل‌های بهینه (جبهه پارتو) را دارد. مزایای اصلی این الگوریتم عبارتند از: استفاده از رویکرد رتبه‌بندی سریع غیرمغلوب، اعمال معیار فاصله ازدحامی برای حفظ تنوع راه‌حل‌ها و عدم نیاز به تعریف پارامترهای وزندهی برای اهداف مختلف. گام‌های اجرایی الگوریتم ژنتیک NSGA-II به شرح ذیل است (Deb et al. 2002):

- ۱- تنظیم پارامترهای الگوریتم نظیر اندازه جمعیت اولیه، تعداد نسل‌ها، نرخ جهش و تقاطع؛
 - ۲- تولید جمعیت اولیه به صورت تصادفی براساس محدوده مجاز متغیرهای تصمیم؛
 - ۳- ارزیابی توابع هدف برای کلیه اعضای جمعیت؛
 - ۴- محاسبه میزان تخطی هر عضو از قیود مسئله؛
 - ۵- رتبه‌بندی جمعیت براساس رویکرد رتبه‌بندی سریع غیرمغلوب؛
 - ۶- محاسبه معیار فاصله ازدحامی برای تمامی اعضای جمعیت؛
 - ۷- انتخاب والدین براساس عملکرد انتخاب مسابقه؛
 - ۸- تولید نسل فرزندان از طریق عملکرد تقاطع؛
 - ۹- اعمال عملکرد جهش بر روی فرزندان تولید شده؛
 - ۱۰- انتخاب جمعیت نسل بعدی براساس رتبه‌بندی غیرمغلوب و فاصله ازدحامی؛
 - ۱۱- در صورت عدم برقراری شرایط خاتمه، الگوریتم به گام سوم بازگشته و محاسبات تکرار می‌شود.
- این فرآیند تا رسیدن به حداکثر تعداد نسل‌ها یا تحقق سایر معیارهای توقف ادامه می‌یابد.

۳- شبکه مورد مطالعه

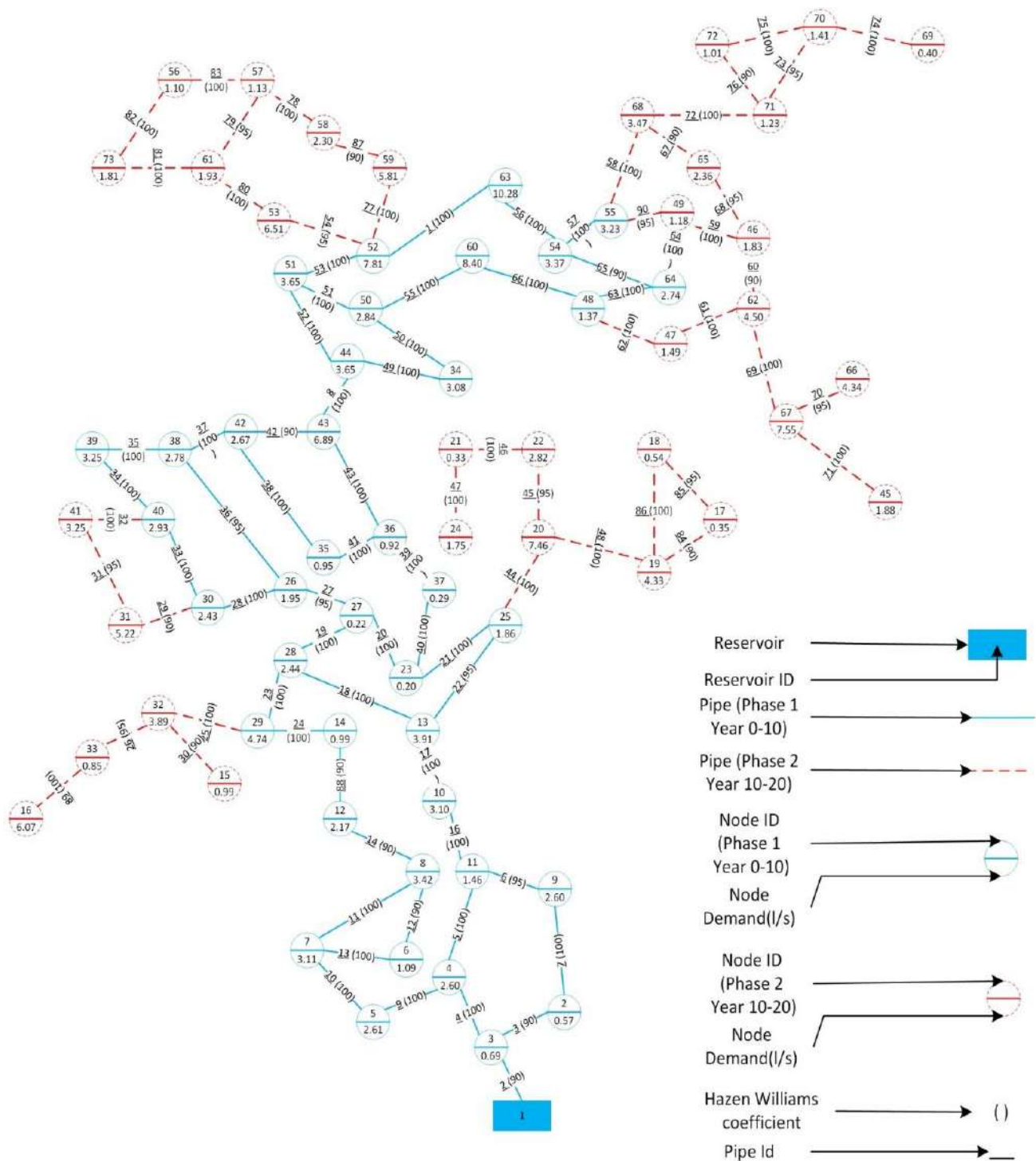
شبکه مورد استفاده در این پژوهش، شبکه آبرسانی شهر باغملک است. شهر باغملک مرکز شهرستان باغملک است که در ناحیه

غربی استان خوزستان واقع شده است و جمعیتی معادل ۴۹۵۴۷ نفر دارد. شبکه توزیع آب باغملک مشتمل بر ۹۰ لوله، ۷۲ گره، ۱۸ حلقه و یک مخزن در تراز ارتفاعی ۷۵۰ متر است. شکل ۳ نمایی از شبکه جدید باغملک را نشان می‌دهد. شبکه جدید باغملک، شبکه‌ای است که سابقاً موجود نبوده و بخشی از لوله‌ها در فاز اول و بخش دیگر در فاز دوم اجرا خواهند شد.

۴- نتایج

در این بخش، برای طراحی و ساخت چندفازی، از شبکه جدیدی که سابقاً موجود نبوده، استفاده شده است. پیکربندی شبکه در حال توسعه باغملک در شکل ۳ نمایش داده شده است. به منظور مقایسه و بررسی نتایج روش طراحی و ساخت چندفازی با استفاده از رویکرد تجمیعی و تفکیکی، از بهینه‌سازی چندهدفه NSGA-II با مشخصات ذیل استفاده شده است: تعداد تکرارها ۴۰۰، تعداد جمعیت اولیه ۳۶۰، مقدار ترکیب ۰.۹۴ و مقدار جهش ۰.۰۶. برای انتخاب مشخصات بهینه الگوریتم بهینه‌ساز از روش سعی و خطا استفاده شده است تا مطلوب‌ترین مقادیر برای هریک از پارامترها حاصل شود. دلیل اصلی انتخاب ۴۰۰ تکرار برای هر دو روش این است که پس از آزمایش تکرارهای مختلف و مقایسه نتایج خروجی با یکدیگر برای هر دو روش، مشخص شد که عملاً پس از تکرار ۴۰۰، میزان بهبود نتایج به شدت کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، بهینه‌ترین میزان تکرار برابر با ۴۰۰ تکرار است که می‌توان اظهار داشت پس از این مقدار، مدل به همگرایی نسبی دست یافته است.

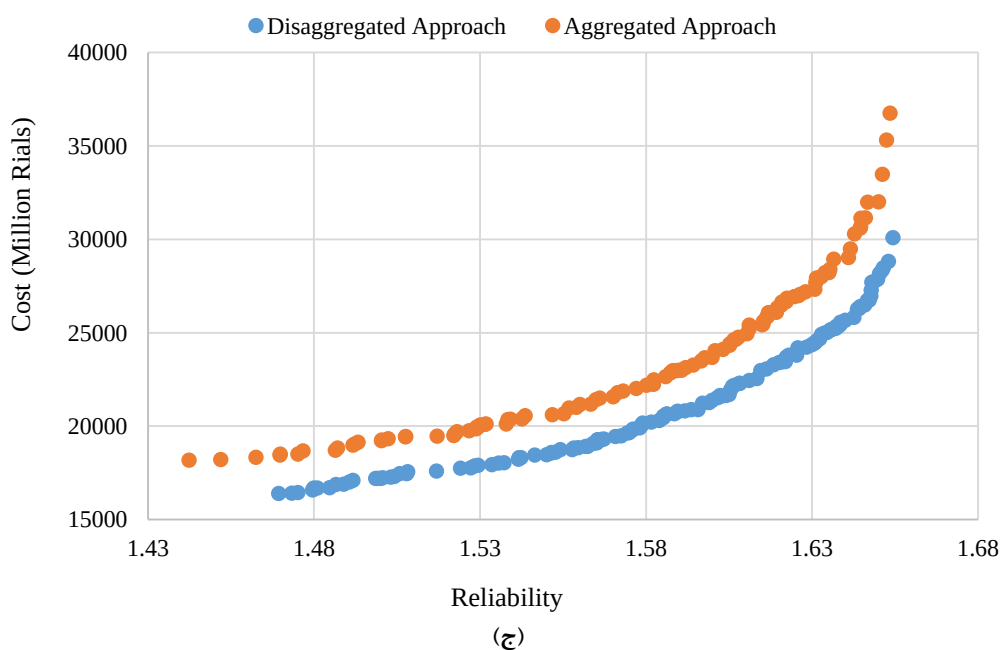
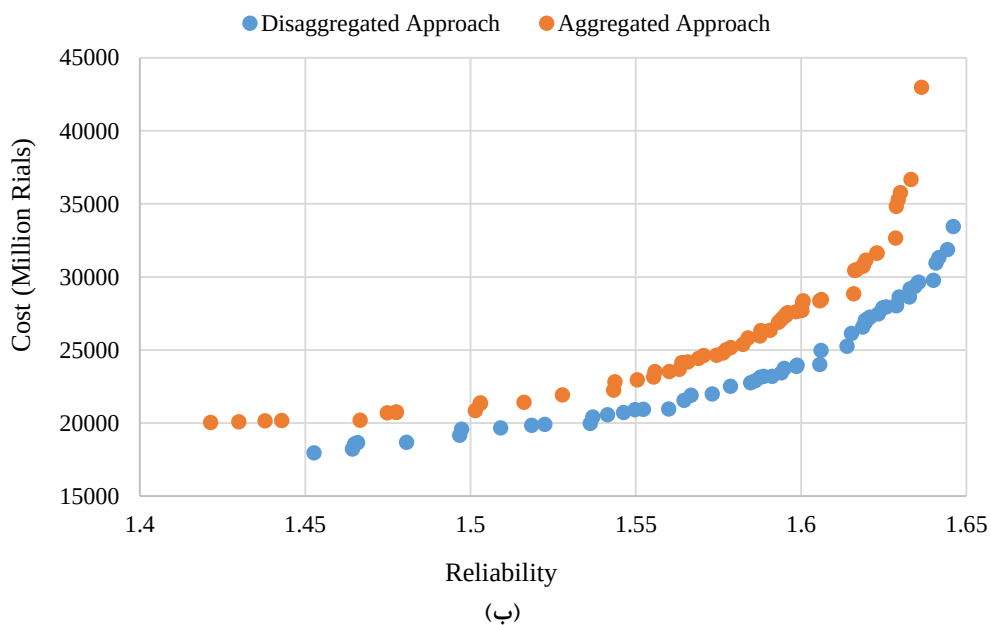
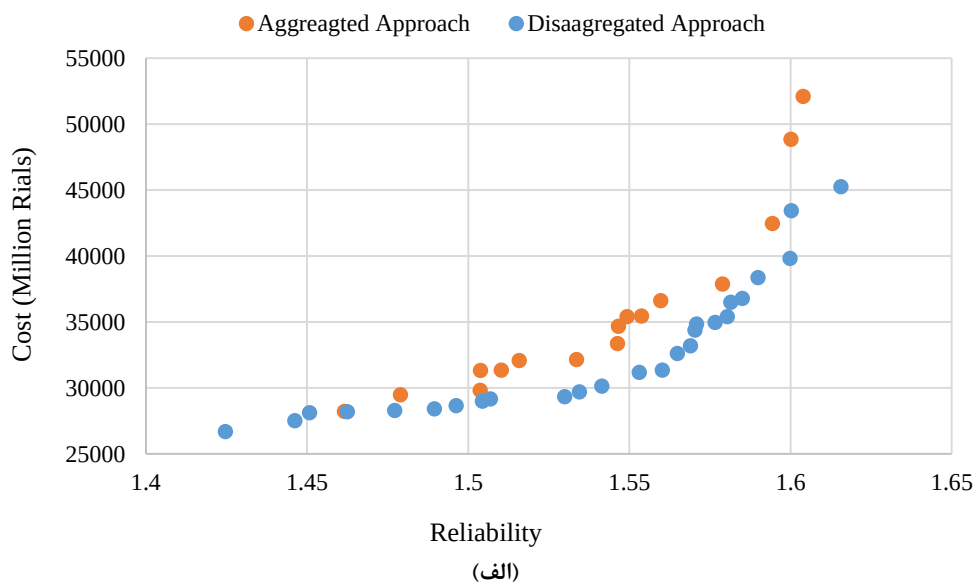
در جدول ۱ مشخصات اجرای بهینه‌سازی چندهدفه برای هر دو رویکرد ارائه شده و در شکل ۴، نتایج جبهه پارتو هر دو رویکرد در تکرارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که ذکر شد، تعداد کل تکرارها برابر با ۴۰۰ تکرار است، اما به منظور بررسی تفصیلی‌تر میزان پیشرفت دو روش در طول ۴۰۰ تکرار، نتایج جبهه پارتو برای هر دو روش در شکل ۴ پس از ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ تکرار مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. ذکر این نکته الزامی است که جبهه پارتو مجموعه‌ای از راه‌حل‌های غیرمغلوب در مسائل بهینه‌سازی چندهدفه است که هیچ‌یک از این راه‌حل‌ها نسبت به سایر راه‌حل‌های موجود در این مجموعه، از لحاظ تمامی اهداف برتر نیستند.

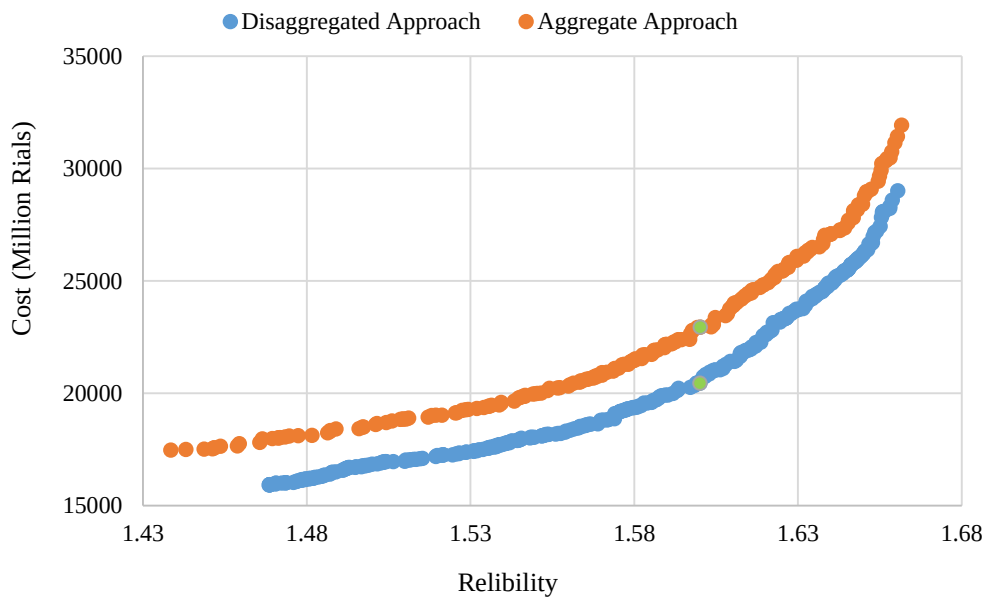


شکل ۳- پیکربندی شبکه جدید توزیع آب باغملک

جدول ۱- مشخصات اجرای الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه در طراحی شبکه آبرسانی درحال توسعه باغملک برای دو رویکرد تجمیعی و تفکیکی

نوع رویکرد	زمان لازم برای هر اجرا (ثانیه)	تعداد تکرارها در هر اجرا	تعداد ارزیابی تابع هدف در هر اجرا	تعداد جوابهای امکان‌پذیر موجود در جبهه پارتو در تکرار اول	اولین تکراری دارای جواب امکان‌پذیر	تعداد جوابهای امکان‌پذیر در اولین تکراری که دارای جواب امکان‌پذیر است	تعداد جوابهای امکان‌پذیر موجود در جبهه پارتو در تکرار آخر
تجمیعی	۵۷/۶۷	۴۰۰	۱۴۴۳۶۰	۰	۷	۱	۲۰۰
تفکیکی	۶۰/۹۸	۴۰۰	۱۴۴۳۶۰	۰	۵	۲	۳۲۴





(د)

شکل ۴- مقایسه خروجی‌های بهینه‌سازی چندهدفه در طراحی شبکه آبرسانی جدید باغملک برای رویکردهای تجمیعی و تفکیکی در تکرارهای: (الف) ۱۰۰؛ (ب) ۲۰۰؛ (ج) ۳۰۰ و (د) ۴۰۰

پاسخ امکان‌پذیر دست می‌یابد، درحالی‌که رویکرد تفکیکی پس از ۷ تکرار، دو پاسخ امکان‌پذیر را ارائه می‌نماید. علاوه بر این، تعداد جمعیت امکان‌پذیر پس از ۴۰۰ تکرار برای رویکرد تجمیعی ۲۰۰ مورد است که معادل ۵۶٪ از کل جمعیت است، در صورتی‌که تعداد جمعیت امکان‌پذیر برای رویکرد تفکیکی به ۳۲۴ مورد می‌رسد که این میزان تقریباً ۳۵٪ بیشتر از رویکرد تجمیعی بوده و در حدود ۹۰٪ از کل جمعیت را تشکیل می‌دهد.

شکل ۴ مقایسه خروجی‌های دو رویکرد را در تکرارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ارائه می‌کند. همان‌گونه که از مقادیر اعتمادپذیری در شکل ۴ مشهود است، در این بخش صرفاً از حالت پرتوان شبکه استفاده شده و از حالت کم‌توان صرف‌نظر شده است. علت این امر، محدودیت تعداد پاسخ‌های موجود در حالت کم‌توان است (۳ پاسخ برای رویکرد تجمیعی و ۱ پاسخ برای رویکرد تفکیکی)؛ لذا از این پاسخ‌ها صرف‌نظر شده است. با توجه به نتایج مندرج در شکل ۴، در تمامی تکرارها، رویکرد دوم عملکرد مطلوب‌تری را نسبت به رویکرد تجمیعی نشان داده است و به‌طور میانگین، بهبود جبهه پارتو برای تکرارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ به ترتیب معادل ۷۲/۷٪، ۵۱/۱۱٪، ۳۴/۱۱٪ و ۵۷/۹٪ است. از منظر گستردگی، رویکرد تجمیعی عملکرد مناسب‌تری را ارائه نموده و محدوده اعتمادپذیری آن از ۱،۴۳۹ تا ۱،۶۶۲ را در برمی‌گیرد، درحالی‌که رویکرد تفکیکی محدوده اعتمادپذیری از ۱،۴۶۹ تا ۱،۶۶۰ را شامل می‌شود. دلیل این امر این است که در رویکرد تجمیعی احتمال بیشتری به انتخاب لوله موازی و

با استناد به جدول ۱ که مشخصات اجرای رویکردهای تجمیعی و تفکیکی را ارائه می‌کند، مشخص می‌شود که زمان موردنیاز برای هر تکرار در رویکرد تجمیعی تقریباً ۳ ثانیه کمتر از زمان اجرای رویکرد دوم است. در مجموع ۴۰۰ تکرار، رویکرد اول حدوداً ۲۰ دقیقه صرفه‌جویی زمانی برای دستیابی به جبهه پارتو نشان می‌دهد. علت این امر می‌تواند به طول کمتر بردار متغیر تصمیم در رویکرد تجمیعی نسبت داده شود که نصف طول بردار در رویکرد تفکیکی است. مدت زمان لازم برای حل کامل مسئله بهینه‌سازی توسط الگوریتم بهینه‌ساز، یک معیار مهم در مسائل بزرگ‌مقیاس و پیچیده‌ای هم‌چون طراحی شبکه‌های آبرسانی اهمیت ویژه‌ای دارد. در پروژه‌های عملی، تصمیم‌گیرندگان عموماً نیازمند دریافت نتایج در بازه زمانی محدود هستند. کاهش زمان اجرای الگوریتم، امکان تحلیل سناریوهای متنوع در زمان کوتاه‌تر را فراهم نموده و قابلیت مقایسه کارایی محاسباتی الگوریتم‌های مختلف را میسر می‌سازد. هم‌چنین در شرایطی که نیاز به تحلیل‌های تکراری و بررسی حساسیت پارامترها وجود دارد، زمان اجرای کمتر اهمیت بیشتری خواهد یافت. با این حال، باید توجه داشت که اگرچه زمان اجرای الگوریتم معیار مهمی محسوب می‌شود، اما مهم‌تر از آن، مقادیر توابع هدف و کیفیت راه‌حل‌های به‌دست آمده است که مبنای اصلی تصمیم‌گیری برای انتخاب روش کارتر را در این پژوهش تشکیل می‌دهند.

لازم به ذکر است هیچ‌یک از رویکردها در تکرار نخست دارای پاسخ امکان‌پذیر نیستند. رویکرد تجمیعی پس از ۵ تکرار به یک

را انتخاب می‌کند که علاوه بر رعایت محدودیت بودجه، بهترین عملکرد را از لحاظ سایر اهداف نیز ارائه دهد. در این پژوهش، با توجه به عدم وجود فرضیه مشخص در خصوص میزان هزینه و بودجه در دسترس، راه‌حل خاصی از جبهه پارتو انتخاب نشده است. هدف اصلی این مطالعه، ارائه مجموعه‌ای از راه‌حل‌های بهینه است که تصمیم‌گیرنده بتواند براساس شرایط و محدودیت‌های خاص پروژه خود، مناسب‌ترین گزینه را انتخاب کند.

جدول ۲ دو راه‌حل از جبهه پارتو نهایی در رویکرد تجمیعی و تفکیکی را مورد مقایسه قرار داده است. راه‌حل‌های مندرج در این جدول دارای مقادیر اعتمادپذیری تقریباً یکسان هستند. همچنین راه‌حل‌های موجود در جدول ۲ برای هر دو رویکرد تجمیعی و تفکیکی در شکل ۴-ت به صورت متمایز نمایش داده شده‌اند.

جایگزین تخصیص یافته است، در صورتی که در رویکرد تفکیکی احتمال انتخاب بین مقادیر لوله موازی، لوله جایگزین و عدم تغییر یکسان است که این موضوع منجر به افزایش تنوع پاسخ‌ها در رویکرد تجمیعی شده است.

همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است، هر کدام از روش‌ها دارای جواب‌های بهینه متنوعی هستند که انتخاب هر جواب به عوامل مختلفی بستگی دارد. یکی از مسائل مهم در بهینه‌سازی چندهدفه، انتخاب راه‌حل نهایی از میان راه‌حل‌های موجود در جبهه پارتو نهایی است. این انتخاب می‌تواند براساس عوامل متنوعی صورت‌پذیرد که شامل محدودیت‌های بودجه، میزان ریسک‌پذیری کارفرما، اولویت‌های عملیاتی کارفرما و شرایط خاص هر پروژه است. در اکثر پروژه‌های عمرانی، محدودیت‌های بودجه و هزینه مهم‌ترین معیار تصمیم‌گیری برای کارفرما محسوب می‌شود. تصمیم‌گیرنده معمولاً با در نظرگیری بودجه مصوب پروژه، از میان راه‌حل‌های موجود در جبهه پارتو، راه‌حلی

جدول ۲- مقایسه خروجی دو رویکرد تجمیعی و تفکیکی برای شبکه جدید باغملک

(۲-ب) خروجی‌های رویکرد تجمیعی و تفکیکی برای فاز دوم				(۲-الف) خروجی‌های رویکرد تجمیعی و تفکیکی برای فاز اول			
رویکرد تفکیکی قطر (mm)		رویکرد تجمیعی قطر (mm)	شماره لوله	رویکرد تفکیکی قطر (mm)		رویکرد تجمیعی قطر (mm)	شماره لوله
بردار ثانویه	بردار اصلی			بردار ثانویه	بردار اصلی		
.	.	.	۱	۲۶۸/۲۰	۱	۳۴۱/۲۰	۱
.	.	۱۷۰/۶۰ (pp)	۲	۵۳۷/۵۰	۱	۶۰۵/۷۷	۲
.	.	۷۶/۶۰ (pp)	۳	۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰	۳
.	.	.	۴	۵۳۷/۵۰	۱	۵۳۷/۵۰	۴
.	.	۶۳/۸۰ (pp)	۵	۵۳۷/۵۰	۱	۵۳۷/۵۰	۵
۱۰۶/۶۰	۱	۶۳/۸۰ (pp)	۶	۵۳/۶۰	۱	۷۶/۶۰	۶
.	.	۵۳/۶۰ (pp)	۷	۵۳/۶۰	۱	۶۳/۸۰	۷
.	.	۳۴۱/۲۰ (pp)	۸	۳۸۳/۹۰	۱	۳۴۱/۲۰	۸
۵۳/۶۰	۲	.	۹	۲۱۳/۲۰	۱	۲۶۸/۲۰	۹
.	.	۷۶/۶۰ (pp)	۱۰	۱۳۶/۴۰	۱	۱۰۶/۶۰	۱۰
۶۳/۸۰	۱	.	۱۱	۶۳/۸۰	۱	۷۶/۶۰	۱۱
.	.	۵۳/۶۰ (rp)	۱۲	۶۳/۸۰	۱	۶۳/۶۸۰	۱۲
.	.	.	۱۳	۱۰۶/۶۰	۱	۹۳/۸۰	۱۳
.	.	۹۳/۸۰ (pp)	۱۴	۶۳/۸۰	۱	۱۰۶/۶۰	۱۴
.	.	.	۱۵	۹۳/۸۰	۱	۱۷۰/۶۰	۱۵
.	.	۳۴۱/۲۰ (pp)	۱۶	۵۳۷/۵۰	۱	۵۳۷/۵۰	۱۶
.	.	۵۳/۶۰ (pp)	۱۷	۵۳۷/۵۰	۱	۵۳۷/۵۰	۱۷
.	.	۷۶/۶۰ (pp)	۱۸	۳۸۳/۹۰	۱	۳۴۱/۲۰	۱۸
.	.	۱۷۰/۶۰ (pp)	۱۹	۳۴۱/۲۰	۱	۳۴۱/۲۰	۱۹
.	.	۵۳/۶۰ (pp)	۲۰	۲۶۸/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰	۲۰
.	.	۳۸۳/۹۰ (pp)	۲۱	۳۸۳/۹۰	۱	۳۸۳/۹۰	۲۱

.	.	.	۲۲	۳۸۳/۹۰	۱	۳۸۳/۹۰	۲۲
.	.	۱۷۰/۶۰ (rp)	۲۳	۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰	۲۳
.	.	.	۲۴	۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰	۲۴
۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۲۵	.	.	.	۲۵
۱۳۶/۴۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۲۶	.	.	.	۲۶
۲۱۳/۲۰	۲	.	۲۷	۲۱۳/۲۰	۱	۲۶۸/۲۰	۲۷
.	.	۱۳۶/۴۰ (pp)	۲۸	۱۳۶/۴۰	۱	۱۳۶/۴۰	۲۸
۹۳/۸۰	۱	۹۳/۸۰ (np)	۲۹	.	.	.	۲۹
۱۳۶/۴۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۳۰	.	.	.	۳۰
۹۳/۸۰	۱	۷۶/۶۰ (np)	۳۱	.	.	.	۳۱
۹۳/۸۰	۱	۹۳/۸۰ (np)	۳۲	.	.	.	۳۲
.	.	۹۳/۸۰ (rp)	۳۳	۱۳۶/۴۰	۱	۷۶/۶۰	۳۳
.	.	۹۳/۸۰ (rp)	۳۴	۱۳۶/۴۰	۱	۷۶/۶۰	۳۴
.	.	۹۳/۸۰ (rp)	۳۵	۱۳۶/۴۰	۱	۱۳۶/۴۰	۳۵
۱۰۶/۶۰	۲	.	۳۶	۲۱۳/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰	۳۶
.	.	.	۳۷	۲۱۳/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰	۳۷
.	.	۹۳/۸۰ (rp)	۳۸	۹۳/۸۰	۱	۵۳/۶۰	۳۸
.	.	۷۶/۶۰ (pp)	۳۹	۳۸۳/۹۰	۱	۳۸۳/۹۰	۳۹
.	.	۳۴۱/۲۰ (pp)	۴۰	۳۸۳/۹۰	۱	۳۴۱/۲۰	۴۰
.	.	۱۳۶/۴۰ (rp)	۴۱	۱۳۶/۴۰	۱	۹۳/۸۰	۴۱
.	.	.	۴۲	۲۶۸/۲۰	۱	۲۶۸/۲۰	۴۲
.	.	۲۱۳/۲۰ (pp)	۴۳	۳۸۳/۹۰	۱	۳۴۱/۲۰	۴۳
۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰ (np)	۴۴	.	.	.	۴۴
۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۴۵	.	.	.	۴۵
۲۱۳/۲۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۴۶	.	.	.	۴۶
۶۳/۸۰	۱	۷۶/۶۰ (np)	۴۷	.	.	.	۴۷
۱۰۶/۶۰	۱	۹۳/۸۰ (np)	۴۸	.	.	.	۴۸
.	.	.	۴۹	۱۷۰/۶۰	۱	۷۶/۶۰	۴۹
.	.	.	۵۰	۱۷۰/۶۰	۱	۷۶/۶۰	۵۰
.	.	.	۵۱	۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰	۵۱
.	.	۳۴۱/۲۰ (pp)	۵۲	۳۸۳/۹۰	۱	۳۴۱/۲۰	۵۲
.	.	۳۴۱/۲۰ (pp)	۵۳	۲۶۸/۲۰	۱	۳۴۱/۲۰	۵۳
۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۵۴	.	.	.	۵۴
.	.	۱۷۰/۶۰ (rp)	۵۵	۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰	۵۵
.	.	.	۵۶	۲۶۸/۲۰	۱	۳۴۱/۲۰	۵۶
.	.	۱۰۶/۶۰ (pp)	۵۷	۲۱۳/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰	۵۷
۱۰۶/۶۰	۱	۱۰۶/۶۰ (np)	۵۸	.	.	.	۵۸
۲۱۳/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰ (np)	۵۹	.	.	.	۵۹
۱۳۶/۴۰	۱	۱۳۶/۴۰ (np)	۶۰	.	.	.	۶۰
۷۶/۶۰	۱	۱۰۶/۶۰ (np)	۶۱	.	.	.	۶۱
۱۰۶/۶۰	۱	۱۰۶/۶۰ (np)	۶۲	.	.	.	۶۲
.	.	۹۳/۸۰ (pp)	۶۳	۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰	۶۳
.	.	۱۰۶/۶۰ (pp)	۶۴	۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰	۶۴
.	.	۷۶/۶۰ (pp)	۶۵	۱۷۰/۶۰	۱	۱۷۰/۶۰	۶۵
.	.	.	۶۶	۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰	۶۶

۶۷	۰	۰	۰	۶۷	(np) ۹۳/۸۰	۱	۷۶/۶۰
۶۸	۰	۰	۰	۶۸	(np) ۶۳/۸۰	۱	۶۳/۸۰
۶۹	۰	۰	۰	۶۹	(np) ۱۳۶/۴۰	۱	۱۷۰/۶۰
۷۰	۰	۰	۰	۷۰	(np) ۱۳۶/۴۰	۱	۱۰۶/۶۰
۷۱	۰	۰	۰	۷۱	(np) ۱۰۶/۶۰	۱	۱۰۶/۶۰
۷۲	۰	۰	۰	۷۲	(np) ۹۳/۸۰	۱	۱۰۶/۶۰
۷۳	۰	۰	۰	۷۳	(np) ۹۳/۸۰	۱	۵۳/۶۰
۷۴	۰	۰	۰	۷۴	(np) ۵۳/۶۰	۱	۷۶/۶۰
۷۵	۰	۰	۰	۷۵	(np) ۵۳/۶۰	۱	۶۳/۸۰
۷۶	۰	۰	۰	۷۶	(np) ۶۳/۸۰	۱	۶۳/۸۰
۷۷	۰	۰	۰	۷۷	(np) ۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰
۷۸	۰	۰	۰	۷۸	(np) ۱۰۶/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰
۷۹	۰	۰	۰	۷۹	(np) ۱۰۶/۶۰	۱	۹۳/۸۰
۸۰	۰	۰	۰	۸۰	(np) ۱۳۶/۴۰	۱	۱۷۰/۶۰
۸۱	۰	۰	۰	۸۱	(np) ۹۳/۸۰	۱	۵۳/۶۰
۸۲	۰	۰	۰	۸۲	(np) ۹۳/۸۰	۱	۵۳/۶۰
۸۳	۰	۰	۰	۸۳	(np) ۱۰۶/۶۰	۱	۵۳/۶۰
۸۴	۰	۰	۰	۸۴	(np) ۹۳/۸۰	۱	۱۰۶/۶۰
۸۵	۰	۰	۰	۸۵	(np) ۷۶/۶۰	۱	۵۳/۶۰
۸۶	۰	۰	۰	۸۶	(np) ۹۳/۸۰	۱	۷۶/۶۰
۸۷	۰	۰	۰	۸۷	(np) ۱۷۰/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰
۸۸	۹۳/۸۰	۱	۶۳/۸۰	۸۸	۰	۰	۰
۸۹	۰	۰	۰	۸۹	(np) ۱۰۶/۶۰	۱	۱۳۶/۴۰
۹۰	۲۱۳/۲۰	۱	۲۱۳/۲۰	۹۰	۰	۰	۰
هزینه فاز اول (میلیون ریال)	۱۶۱۶۱	۱۶۸۱۵	هزینه فاز دوم (میلیون ریال)	۶۷۵۹	۳۶۳۳		
اعتمادپذیری	۱/۴۶۱۱	۱/۴۷۹۳	اعتمادپذیری	۱/۷۳۷۴	۱/۷۲۰۸		

شایان ذکر است که در فاز اول تمامی لوله‌ها جدید هستند و در فاز دوم برای رویکرد تجمیعی، علائم (pp)، (rp) و (np) به ترتیب نشان‌دهنده لوله موازی، لوله جایگزین و لوله جدید هستند.

دو راه‌حل ارائه شده در جدول ۲ از منظر معیار اعتمادپذیری به‌گونه‌ای انتخاب شده‌اند که دارای معیار اعتمادپذیری یکسان باشند، به‌طوری‌که معیار میانگین اعتمادپذیری برای هر دو رویکرد برابر با ۱/۶ است. در فاز اول، رویکرد تفکیکی دارای معیار اعتمادپذیری بهتری است و برای فاز دوم، رویکرد تجمیعی در این معیار عملکرد مطلوب‌تری ارائه‌داده است. با توجه به جدول ۲، در فاز اول تمامی لوله‌هایی که اجرا شده‌اند، مربوط به مناطق جدید هستند. لوله‌هایی که قطر آن‌ها صفر است، در این فاز اجرا نمی‌شوند. در فاز دوم برای رویکرد تجمیعی، تعداد لوله‌هایی که قطر آن‌ها تغییر نکرده (قطر آن‌ها صفر در نظر گرفته شده است) برابر با ۱۹ لوله است که نسبت به تعداد کل لوله‌ها حدود ۲۱٪ (۹۰/۱۹) را تشکیل می‌دهد. همچنین تعداد لوله‌های موازی و جایگزین شده در این فاز به ترتیب برابر با ۲۴ و ۸ لوله است که

نسبت به کل لوله‌ها برابر با ۲۷٪ و ۹٪ است. تعداد لوله‌هایی که در مناطق جدید نصب می‌شوند در هر دو رویکرد یکسان بوده و برابر ۳۹ لوله است که حدود ۴۳٪ کل لوله‌های شبکه را شامل می‌شود.

برای رویکرد تفکیکی در فاز دوم، تعداد لوله‌هایی که قطر آن‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند برابر با ۴۶ لوله است که ۵۲٪ کل لوله‌های شبکه را تشکیل می‌دهد. با مقایسه تعداد لوله‌های بدون تغییر در رویکرد تفکیکی با رویکرد تجمیعی، افزایش ۲/۵ برابری تعداد لوله‌های بدون تغییر مشاهده می‌شود. همچنین تعداد لوله‌های موازی و جایگزین به ترتیب برابر با ۳ و ۲ لوله است که تقریباً ۳٪ و ۲٪ تعداد کل لوله‌های شبکه را تشکیل می‌دهد. علت این موضوع، نحوه مدل‌سازی بردار متغیرهای تصمیم است که در رویکرد تفکیکی لحاظ شده است. در این رویکرد، بردار متغیرهای

امکان‌پذیر می‌شود. تعداد پاسخ‌های امکان‌پذیر برای رویکرد تفکیکی نیز دو برابر پاسخ‌های امکان‌پذیر برای رویکرد تجمیعی است. همچنین در تکرار نهایی، ۹۰٪ جمعیت کل (۳۲۴ پاسخ از ۳۶۰ پاسخ) در رویکرد تفکیکی در زمره پاسخ‌های امکان‌پذیر قرار می‌گیرند؛ این درحالی است که برای رویکرد تجمیعی، درصد پاسخ‌های امکان‌پذیر معادل ۵۶٪ (۲۰۰ پاسخ از ۳۶۰ پاسخ) است. از لحاظ زمان محاسبات برای هر تکرار، رویکرد تجمیعی به‌صورت میانگین در هر تکرار حدود ۳ ثانیه زمان کمتری نسبت به رویکرد تفکیکی نیاز دارد که این امر ناشی از کمتر بودن تعداد متغیرهای بردار تصمیم‌گیری برای رویکرد تجمیعی نسبت به رویکرد تفکیکی است.

۶- اظهارنامه

در هیچ یک از مراحل تهیه و نگارش این مقاله از ابزار هوش مصنوعی استفاده نشده است.

۷- مراجع

- Alperovits, E., and Shamir, U., (1977), "Design of optimal water distribution systems", *Water Resources Research*, 13(6), 885-900, <https://doi.org/10.1029/WR013i006p00885>.
- Bahrami Chegeni, I., Riyahi, M.M., Bakhshipour, A.E., Azizipour, M., and Haghighi, A., (2025), "Developing Machine Learning models for optimal design of water distribution networks using Graph Theory-based features", *Water*, 17(11), 1654, <https://doi.org/10.3390/w17111654>.
- Creaco, E., and Franchini, M., (2012), "Fast network multi-objective design algorithm combined with an a posteriori procedure for reliability evaluation under various operational scenarios", *Urban Water Journal*, 9(6), 385-399, <https://doi.org/10.1080/1573062X.2012.690432>.
- Creaco, E., Franchini, M., and Walski, T.M., (2014), "Accounting for phasing of construction within the design of water distribution networks", *Journal of Water Resources Planning and Management*, 140(5), 598-606, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.0000358](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000358).
- Creaco, E., Franchini, M., and Walski, T.M., (2015), "Taking account of uncertainty in demand growth when phasing the construction of a water distribution network", *Journal of Water Resources Planning and Management*, 141(2), 04014049, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.0000441](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000441).
- Creaco, E., Franchini, M., and Walski, T.M., (2016), "Comparison of various phased approaches for the

تصمیم به‌گونه‌ای مدل شده‌اند که احتمال انتخاب عدم تغییر در قطر لوله (انتخاب مقدار صفر) برابر با ۳۳٪ است، درحالی که این احتمال برای رویکرد تجمیعی تنها حدود ۴٪ است. با مقایسه هزینه‌های هر دو رویکرد برای فاز اول، مشخص می‌شود که رویکرد تجمیعی در این فاز عملکرد بهتری نسبت به رویکرد تفکیکی داشته و حدود ۶۵۴ میلیون ریال شبکه ارزان‌تری را طراحی نموده است. اما در فاز دوم، به‌دلیل استفاده مناسب‌تر از ظرفیت شبکه در فاز اول، هزینه‌های رویکرد تفکیکی نسبت به رویکرد تجمیعی حدود نصف کاهش یافته است و این عامل موجب شده است که در مجموع از منظر هزینه، رویکرد تفکیکی در کل دو فاز هزینه ارزان‌تری را ارائه دهد.

۵- بحث و نتیجه‌گیری

روش طراحی دینامیکی شبکه‌های آبرسانی، با بهره‌گیری از فازبندی دوره طرح، در طراحی و اجرای شبکه‌های آبرسانی استفاده می‌شود. از جمله مزایای این روش که در پژوهش‌های پیشین ارائه شده است، می‌توان به کاهش هزینه، افزایش اعتمادپذیری و انعطاف‌پذیری بیشتر در مواجهه با عدم قطعیت‌های محتمل در زمان بهره‌برداری از شبکه اشاره کرد. پژوهش حاضر به بررسی تأثیر رویکردهای متفاوت مدل‌سازی بردار متغیر تصمیم‌گیری در روش چندفازی اختصاص یافته است. برای ارزیابی اثرات رویکردهای تجمیعی و تفکیکی مدل‌سازی بردار تصمیم‌گیری بر روش ساخت و ساز چندفازی، از شبکه جدید باغملک استفاده شده است. با مقایسه جبهه پارتوی حاصله برای هر دو رویکرد، مشخص شد که رویکرد تفکیکی موجب بهبود ۱۰ درصدی هزینه پاسخ‌ها نسبت به رویکرد اول می‌شود. مقایسه دو پاسخ موجود در جبهه پارتو برای رویکردهای تجمیعی و تفکیکی بیانگر آن است که در رویکرد تفکیکی، تعداد لوله‌های بدون تغییر تقریباً ۲/۵ برابر رویکرد تجمیعی است. در رویکرد تفکیکی، بردار متغیرهای تصمیم به‌گونه‌ای مدل‌سازی شده‌اند که احتمال انتخاب عدم تغییر در قطر لوله معادل ۳۳٪ است. این درحالی است که این احتمال برای رویکرد تجمیعی حدود ۴٪ است. این امر موجب می‌شود شبکه از ظرفیت لوله‌های فرسوده بهره‌برداری نماید و به‌همین سبب است که در اعتمادپذیری یکسان، میزان هزینه رویکرد تفکیکی به‌صورت میانگین تقریباً ۱۰٪ کمتر از رویکرد تجمیعی است.

از منظر عملکرد الگوریتم بهینه‌ساز نیز، رویکرد تفکیکی موجب دستیابی سریع‌تر الگوریتم بهینه‌سازی به پاسخ‌های

- <https://doi.org/10.2166/aqua.2024.083>.
 Poojitha, S.N., and Jothiprakash, V., (2024), Robust and reliable design alternatives to water distribution networks: introducing a penalty-free hybrid metaheuristic multiobjective algorithm with a posterior performance investigation model”, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 150(12), 04024055, <https://doi.org/10.1061/JWRMD5.WRENG-6420>.
 Riyahi, M.M., Bakhshipour, A.E., and Haghighi, A., (2023), “Probabilistic warm solutions-based multi-objective optimization algorithm, application in optimal design of water distribution networks”, *Sustainable Cities and Society*, 91, 104424, <https://doi.org/10.1016/j.scs.2023.104424>.
 Riyahi, M.M., Giudicianni, C., Haghighi, A., and Creaco, E., (2024), “Coupled multi-objective optimization of water distribution network design and partitioning: a spectral graph-theory approach”, *Urban Water Journal*, 21(6), 745-756, <https://doi.org/10.1080/1573062X.2024.2352797>.
 constrained minimum-cost design of water distribution networks”, *Urban Water Journal*, 13(3), 270-283, <https://doi.org/10.1080/1573062X.2014.991330>.
 Deb, K., Pratap, A., Agarwal, S., and Meyarivan, T.A.M.T., (2002), “A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II”, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(2), 182-197, <https://doi.org/10.1109/4235.996017>.
 Dell’Aira, F., Cancelliere, A., Creaco, E., and Pezzinga, G., (2021), “Novel comprehensive approach for phasing design and rehabilitation of water distribution networks”, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 147(3), 04021001, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.00013](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.00013).
 Engelhardt, M., (1999), “Development of a strategy for the optimum replacement of water mains”, Doctoral Dissertation, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Adelaide.
 Farmani, R., Walters, G.A., and Savic, D.A., (2005), “Trade-off between total cost and reliability for Anytown water distribution network”, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 131(3), 161-171, <https://doi.org/10.2166/hydro.2006.019b>.
 Farmani, R., Walters, G., and Savic, D., (2006), “Evolutionary multi-objective optimization of the design and operation of water distribution network: total cost vs. reliability vs. water quality”, *Journal of Hydroinformatics*, 8(3), 165-179, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(2005\)131:3\(161\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(2005)131:3(161)).
 Haghighi, A., Samani, H.M., and Samani, Z.M., (2011), “GA-ILP method for optimization of water distribution networks”, *Water Resources Management*, 25(7), 1791-1808, <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9775-4>.
 Krapivka, A., and Ostfeld, A., (2009), “Coupled genetic algorithm, linear programming scheme for least-cost pipe sizing of water-distribution systems”, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 135(4), 298-302, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(2009\)135](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(2009)135).
 Lansey, K.E., Basnet, C., Mays, L.W., and Woodburn, J., (1992), “Optimal maintenance scheduling for water distribution systems”, *Civil Engineering Systems*, 9(3), 211-226, <https://doi.org/10.1080/02630259208970650>.
 Minaei, A., Haghighi, A., and Ghafouri, H.R., (2019), “Computer-aided decision-making model for multiphase upgrading of aged water distribution mains”, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 145(5), 04019008, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.0001070](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0001070).
 Minaei, A., Abusamra, S., Hajibabaei, M., Savic, D., Zecchin, A.C., Creaco, E., and Sitzenfrie, R., (2024), “Optimized phased planning for dynamic rehabilitation of integrated municipal infrastructure”, *AQUA, Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 73(7), 1389-1405,



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

Research Paper

مقاله پژوهشی

The Influence of Tungsten Oxide Nanorods on Water Flux, Salt Rejection, and Antifouling Performance of Polyethersulfone Membranes

Nazanin Hamnabard¹, Maryam Dargahi^{2*}, Abbas Akbarzadeh^{3*} and Alireza Valipour⁴

1- Ph.D. Candidate, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

3- Assistant Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Ministry of Energy, Tehran, Iran.

4- Senior Researcher and Head of Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Ministry of Energy, Tehran, Iran

*Corresponding Author, Email: dargahi@sci.ikiu.ac.ir and abbasakbarzadeh@yahoo.com

Received: 27/10/2025

Revised: 14/12/2025

Accepted: 24/02/2026

© IWWA

Abstract

In this study, tungsten oxide (WO₃) nanorods were synthesized via a hydrothermal method and thoroughly characterized using various techniques. Subsequently, 0.1 wt% of these nanorods was incorporated into polyethersulfone (PES) membranes to enhance their structural and functional properties. Structural and surface analyses indicated that the addition of WO₃ nanorods to the pristine PES membrane (Mbare) led to an increase in water contact angle, surface roughness, and porosity, accompanied by a reduction in pore size. These modifications are attributed to the high hydrophilicity and rod-like morphology of WO₃, which increase pore density and reduce pore radius. Performance evaluation revealed that the modified membrane (MWO₃) exhibited improved salt rejection and antifouling characteristics. At a pressure of 4 bar, the water flux of MWO₃ reached 14.81 L·m⁻²·h⁻¹, while the rejection rates for Na₂SO₄ and NaCl were 62.94% and 34.97%, respectively, demonstrating significant enhancement over the pristine membrane. In antifouling tests, MWO₃ achieved a Flux Recovery Ratio (FRR) of 71.57% and an irreversible fouling rate of 28.42%, compared to 51.24% FRR and 48.75% irreversible fouling for Mbare. Overall, the incorporation of WO₃ nanorods effectively improved the hydrophilicity, water flux, antifouling performance, and salt rejection of PES membranes, highlighting their potential for advanced water treatment applications.

Keywords: Tungsten oxide, Nanorods, Polyethersulfone Membrane, Salt Rejection, Membrane Fouling.

تأثیر نانومیله‌های اکسید تنگستن بر شار آب، دفع نمک و خاصیت ضد گرفتگی غشاهای پلی‌اتر سولفون

نازنین هم‌نبرد^۱، مریم درگاهی^{۲*}، عباس اکبرزاده^{۳*} و علیرضا ولی‌پور مرنندی^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۳- استادیار مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب وزارت نیرو، تهران، ایران.

۴- کارشناس ارشد پژوهشی، سرپرست مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب وزارت نیرو، تهران، ایران.

*نویسندگان مسئول، ایمیل: dargahi@sci.ikiu.ac.ir و abbasakbarzadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۰۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۰۵

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

در این پژوهش، نانومیله‌های اکسید تنگستن (WO₃) به روش هیدروترمال سنتز و با استفاده از روش‌های مختلف شناسایی شدند. در ادامه از نانو ذرات سنتز شده به میزان ۰/۱ درصد وزنی برای اصلاح و ساخت غشای پلی‌اتر سولفون (PES)، استفاده شد. نتایج بررسی‌های ساختاری و سطحی نشان‌داد افزودن نانومیله‌های WO₃ به غشای خالص PES (Mbare) موجب کاهش زاویه تماس، زبری سطح و تخلخل و در عین حال کاهش اندازه منافذ شد. این تغییرات به دلیل آب‌دوستی بالای WO₃ و مورفولوژی میله‌ای شکل آن است که افزایش تعداد حفرات و کاهش شعاع منافذ را شامل می‌شود. نتایج کارایی و عملکرد دفع نمک و گرفتگی غشای اصلاح‌شده MWO₃ بیانگر آن است که در فشار ۴ بار، شار آب آن ۱۴/۸۱ L·m⁻²·h⁻¹ بوده و درصد دفع نمک Na₂SO₄ و NaCl به ترتیب ۶۲/۹۴٪ و ۳۴/۹۷٪ به‌دست آمد که نسبت به غشای خالص بهبود یافته است. در آزمون ضد گرفتگی نیز غشای MWO₃ دارای نرخ بازیابی شار (FRR) برابر ۷۱/۵۷٪ و گرفتگی غیرقابل بازگشت ۲۸/۴۲٪ بود، در حالی که این مقادیر برای Mbare به ترتیب ۵۱/۲۴٪ و ۴۸/۷۵٪ گزارش شد. در مجموع، افزودن نانوذرات WO₃ موجب افزایش آب‌دوستی، شار آب، خاصیت ضد گرفتگی و دفع نمک در غشاهای PES می‌شود.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، نانو میله، غشای پلی‌اتر سولفون، دفع نمک، گرفتگی غشا.

هستند، را داشته و همزمان قادر به کاهش غلظت ترکیبات آلی و میکروارگانسیم‌ها نیز هستند. علاوه بر این، غشاهای NF با ارائه شار ویژه بالاتر و مصرف انرژی کمتر نسبت به سیستم‌های اسمز معکوس (RO)، به‌ویژه در نقش پیش‌تصفیه، یک راه‌کار بهینه برای بهبود عملکرد و افزایش بهره‌وری فرآیندهای RO فراهم می‌آورند. این ویژگی‌ها، NF را به یکی از فناوری‌های کلیدی و استراتژیک در مدیریت پایدار منابع آب و طراحی فرایندهای کارآمد تصفیه تبدیل کرده است (Johnson and Hilal et al., 2022).

برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون از پلیمرهای متنوعی به‌عنوان بستر پشتیبان استفاده می‌شود که هر یک ویژگی‌ها و محدودیت‌های خاص خود را دارند (پاکان و همکاران، ۱۴۰۲). در میان این مواد پلیمری، پلی‌اتر سولفون (PES) به‌دلیل خواص مکانیکی مناسب، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و فرآیندپذیری مطلوب، جایگاه ویژه‌ای یافته است. این ویژگی‌ها موجب شده PES به‌عنوان یکی از کارآمدترین گزینه‌ها برای تولید غشاهای NF مطرح باشد، به‌ویژه در کاربردهایی نظیر پیش‌تصفیه در نمک‌زدایی و تصفیه فاضلاب، که نیاز به شار عبوری بالا و مقاومت در برابر گرفتگی دارند (Zhai et al., 2024). با وجود این مزایا، غشاهای PES با محدودیت‌هایی مواجه هستند، از جمله طبیعت آب‌گریز آن‌ها که می‌تواند نفوذپذیری آب را کاهش دهد و پایداری کمتر در شرایط عملیاتی سخت، که دوام طولانی‌مدت غشا را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد.

برای بهبود عملکرد غشاهای پلی‌اتر سولفون (PES) در فرآیندهای تصفیه و نمک‌زدایی، راه‌کارهای متعددی به‌کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به اصلاح سطحی (مانند گرافتینگ یا پوشش‌دهی)، ترکیب با مواد آب‌دوست و نانوذرات، اصلاح شیمیایی ماتریس پلیمری و نیز طراحی لایه‌های نازک و متخلخل با ساختار کنترل‌شده اشاره کرد. این رویکردها با افزایش آب‌دوستی غشا، موجب بهبود شار عبور آب، ارتقای بازده حذف نمک و افزایش پایداری عملکرد غشا در شرایط عملیاتی سخت می‌شوند. در میان این روش‌ها، استفاده از نانوذرات برای اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون به‌عنوان یکی از راه‌کارهای مؤثر و کارآمد شناخته می‌شود (Johnson et al., 2022). در میان نانو ذرات، استفاده از نانوذرات اکسید فلزات در اصلاح غشاهای PES، با بهبود ویژگی‌های سطحی و عملکردی غشا، راه‌کاری مؤثر برای افزایش کارایی و پایداری در فرایندهای تصفیه آب و پساب است. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید زیرکونیوم ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$)، سیلیکا (SiO_2) و اکسید روی (ZnO)، اکسید کبالت (Co_3O_4)، سولفید آهن و اکسید نیکل

رشد جمعیت، تشدید رقابت بین نیازمندی‌های آبی بخش‌های مختلف (کشاورزی، صنعت و شرب)، محدودیت منابع آب تجدیدشونده، کاهش شاخص سرانه آب، افزایش مصرف سرانه آب ناشی از ارتقای فرهنگ بهداشتی جامعه، عدم تناسب توسعه و استقرار مراکز جمعیتی و صنعتی با پتانسیل منابع آب تجدیدشونده، بحران‌های ناشی از خشک‌سالی‌ها، کاهش کمی و کیفی منابع آب زیرزمینی به‌علت برداشت بی‌رویه، تغییرات اقلیمی و نوسانات جوی و روند رو به رشد آلودگی منابع آب ازجمله عوامل افزایش محدودیت‌های پیش‌رو در زمینه آب است (اکبرزاده و همکاران، ۱۴۰۱)، به‌طوری‌که پیش‌بینی می‌شود تقاضای جهانی آب تا سال ۲۰۳۰ به حدود ۶۹۰۰ میلیارد مترمکعب برسد که ۶۴٪ بیش از منابع آبی موجود است. بنابراین، توسعه منابع جایگزین مانند نمک‌زدایی، بازیافت و بازچرخانی آب باید از اولویت‌های اصلی در توسعه کاربردی صنعت باشد.

در همین راستا سازمان ملل متحد در چارچوب برنامه جهانی «اهداف توسعه پایدار» (Sustainable Development Goals) یا SDGs یک هدف مشخص به حوزه آب اختصاص داده است. یعنی یکی از اهداف توسعه پایدار به مدیریت پایدار منابع آب و دسترسی همگانی به آب سالم و بهداشتی مربوط می‌شود و بر این موضوع تأکید دارد. در این چارچوب، بازیافت و استفاده مجدد از آب به‌عنوان یکی از رویکردهای کلیدی معرفی شده است. دو محور اصلی این هدف عبارت‌اند از: (۱) تا سال ۲۰۳۰ ارتقای کیفیت آب از طریق کاهش آلودگی، به حداقل رساندن انتشار مواد شیمیایی و خطرناک، کاهش ۵۰ درصدی فاضلاب تصفیه‌نشده و افزایش بازیافت و بازچرخانی ایمن در سطح جهان؛ و (۲) تقویت ظرفیت‌سازی و همکاری‌های بین‌المللی با کشورهای در حال توسعه در زمینه‌هایی همچون بهره‌وری آب، برداشت پایدار، تصفیه فاضلاب، نمک‌زدایی، بازیافت و فناوری‌های بازچرخانی آب (Rosyadah Ahmad, et al., 2022).

در حوزه نمک‌زدایی، پژوهش‌ها و توسعه صنعتی به‌طور فزاینده‌ای بر استفاده از فناوری‌های غشایی متمرکز شده‌اند، که قادر به جداسازی مؤثر یون‌ها و مولکول‌های محلول با ابعاد بسیار کوچک از آب هستند. در این میان، نانوفیلتراسیون (NF) به‌عنوان یک فناوری تثبیت‌شده و در حال تکامل، نقش کلیدی در ارتقای دسترسی به آب شیرین با کیفیت مطلوب ایفا می‌کند. (پسندیده‌پور و همکاران، ۱۴۰۰) غشاهای NF توانایی حذف طیف وسیعی از گونه‌های یونی، به‌ویژه یون‌هایی که عامل سختی آب

۲-۲- سنتز نانولوله WO_3

به دلیل این که روش هیدروترمال امکان سنتز نانومواد با خلوص بالا، کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات و همچنین تولید ساختارهای پیچیده را در دما و فشار متوسط فراهم می‌کند، سنتز نانولوله‌های اکسید تنگستن (WO_3) با استفاده از این روش انجام شد. برای این منظور، ۱ گرم پتاسیم تنگستات دی‌هیدراته و ۰/۲ گرم سدیم کلرید در ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند. pH محلول با افزودن تدریجی اسید کلریدریک ۳ مولار به مقدار ۲ تنظیم شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا یکنواخت شود. سپس مخلوط حاصل به یک اتوکلاو ۵۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلونی منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفت. پس از بازگشت به دمای محیط، رسوب تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ جمع‌آوری و به ترتیب با آب دیونیزه و اتانول شستشو شد. نهایتاً نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (Shaheen, et al., 2022).

۲-۳- ساخت غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون

غشاهای نانوکامپوزیت PES حاوی نانو ذرات WO_3 با مقدار ۰ و ۰/۱ درصد وزنی WO_3 نسبت به وزن PES، با استفاده از روش فاز وارونگی (phase inversion) و با DMac به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان حمام غیرحلال ساخته شدند. ابتدا نانوله‌های WO_3 به میزان ۰/۱ درصد وزنی در حلال DMac به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک (مدل Parsonic 11S, S/N PN-88159، ایران) قرار گرفت، تا پراکندگی یکنواخت حاصل شود. دستگاه اولتراسونیک منجر به پراکندگی یکنواخت نانوذرات و مانع تشکیل پدیده کلوخی و تجمع نانوذرات در محلول می‌شود. سپس ۵٪ وزنی PVP به عنوان حفره‌ساز و ۲۱٪ وزنی PES به عنوان پلیمر پایه در مخلوط نانولوله‌های اکسید تنگستن و حلال حل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C هم‌زده شد تا محلول همگن به دست آید. این محلول سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C نگهداری شد تا حباب‌های هوا حذف شوند. در مرحله بعد محلول‌های یکنواخت تهیه شده توسط یک فیلم کش اتوماتیک با سرعت یکسان و پیوسته و با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر پخش شد و بلافاصله در یک حمام آب بدون یون در دمای اتاق انتقال و غوطه‌ور شدند. در این مرحله حلال DMac با آب خارج می‌شود و فرایند وارونگی فاز اتفاق می‌افتد و غشا تشکیل می‌شود. غشاهای حاصل تا ۲۴ ساعت استفاده در آب مقطر نگهداری شدند و سپس بین دو صفحه کاغذ صافی در دمای اتاق قرار گرفتند تا به طور کامل

نانوکامپوزیت اکسید کبالت-فریت/اکسید مس ($Fe_2S_3@NiO$)، اکسید آهن ($CoFe_2O_4/CuO$)، اکسید بیسموت (Bi_2O_3)، اکسید سریم/اکسید غیر استوکیومتری سریم ($CeO_2/Ce_{7/12}O_{12}$) اکسید فلزاتی هستند که در ساخت غشاهای پلی اترسولفون به کار رفته‌اند (Batool et al., 2021; Parvizian et al., 2020; Sotto et al., 2011; Vatanpour et al., 2012; 2011; Thobani et al., 2024; Kusworo et al., 2017; Erragued et al., 2023; Xu et al., 2023; Zareei and Hosseini, 2019; Gandomkar and Fazali, 2023; Khorram et al., 2022; Jamil, et al., 2018).

در میان انواع نانوذرات اکسید فلزات، نانوذرات اکسید تنگستن (WO_x) با $x \leq 3$ به دلیل وفور، توانایی در اکسیداسیون و پایداری شیمیایی در محدوده‌های مناسب pH توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر این WO_3 به دلیل ویژگی‌های غیر استوکیومتری خود، به طور ویژه شناخته شده است؛ شبکه بلوری آن قادر است مقادیر متفاوتی از کمبود اکسیژن را در خود جای دهد (مانند WO_2 , $WO_{2.72}$, $WO_{2.8}$, $WO_{2.9}$ و WO_3). این ویژگی‌ها موجب شده‌اند که مواد شامل اکسید تنگستن در حوزه‌های مختلفی مانند تولید حرارت، فوتوکاتالیست‌ها، کاربردهای مرتبط با انرژی و حسگرهای گازی مورد استفاده و بررسی گسترده قرار گیرند (Al-Maliki et al., 2023). از این رو اکسید تنگستن (WO_3) به دلیل خواص فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی، پایداری شیمیایی و قابلیت بهبود عملکرد ضدگرفتگی، به عنوان یک فاز معدنی مناسب برای اصلاح غشا انتخاب شد. در حالی که گزارش‌های اندکی از به کارگیری WO_3 در غشاهای نانوفیلتراسیون وجود دارد، این مطالعه تلاش می‌کند بررسی تأثیر این نانوذره بر آب‌دوستی، عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر گرفتگی غشا را ارزیابی نماید.

۲- مواد و روش انجام کار

۲-۱- مواد مورد استفاده

پتاسیم تنگستات دی‌هیدراته ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)، سدیم کلرید ($NaCl$)، هیدروکلریک اسید (HCl، خلوص ۳۷٪) و سدیم سولفات بدون آب (Na_2SO_4) از شرکت Merck خریداری شدند. N,N دی‌متیل استامید (DMac) به عنوان حلال توسط شرکت Royalex و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP، جرم مولی: ۴۰۰۰۰۰) از شرکت Sigma Aldrich تأمین شد. همچنین پلی‌اتر سولفون (PES) (PES Ultrason E6020P، جرم مولکولی: ۵۸۰۰۰ g/mol) و آلبومین گاوی (BSA، جرم مولکولی: ۶۸۰۰ g/mol) از شرکت Solarbio Life Sciences تهیه شد.

خشک شوند (Pakan et al., 2023).

به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) اندازه‌گیری شدند (Parvizian, et al., 2020). به منظور کاهش خطای آزمایش و دقت کار، برای هر نمونه اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شد.

$$\varepsilon(\%) = \frac{w_1 - w_2}{A \times b \times \rho_w} \quad (1)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta bQ}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

که W_1 : وزن غشای تر (گرم)، W_2 : وزن غشای خشک (گرم)، A : سطح مؤثر غشا (سانتی‌متر مربع)، b : ضخامت غشا (متر)، و ρ_w : چگالی آب (۰/۹۹۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب) هستند. Q : حجم آب تراوا در واحد زمان (مترمکعب بر ثانیه)، ΔP : فشار عملیاتی (مگاپاسکال)، و η : ویسکوزیته آب خالص در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۰۰۸۹۱۰ پاسکال.ثانیه) هستند.

۲-۵- عملکرد نانوفیلتراسیون غشائی

شار آب خالص، میزان دفع نمک و عملکرد ضد رسوب غشاهای تهیه‌شده با استفاده از یک سیستم جریان متقاطع در مقیاس آزمایشگاهی با سطح مؤثر ۳۸/۴۷ سانتی‌متر مربع مورد ارزیابی قرار گرفت. عمل فشرده‌سازی غشاها پیش از آزمون‌های فیلتراسیون، در فشار ۰/۶ مگاپاسکال و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد تا شار آب در حالت پایدار به دست آید. تمامی آزمایش‌ها در فشار عملیاتی ۰/۴ مگاپاسکال و در دمای محیط انجام شدند. آزمون‌های دفع با استفاده از محلول آبی نمک معدنی با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. شار آب (J_w , L/m²·h) و درصد دفع (R) به ترتیب براساس روابط (۳) و (۴) محاسبه شدند (Zhai et al., 2024).

$$J_{w,1} = \frac{V}{At} \quad (3)$$

$$R = \left(1 - C/C_0\right) \times 100 \quad (4)$$

که J : شار آب خالص (لیتر بر مترمربع بر ساعت)، V : حجم آب عبوری از غشا (لیتر) در بازه زمانی t (ساعت) و از سطح مقطع A (مترمربع) را نشان می‌دهد. برای محاسبه سایر انواع شار نیز همین معادله استفاده می‌شود. پس از فیلتراسیون BSA، غشاها با آب مقطر شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر استراحت داده شد. در ادامه مجدداً سل‌ها با آب مقطر پر شد و شار ثانویه آب خالص (J_w , L/m²·h) اندازه‌گیری و نرخ بازیابی شار از طریق

۲-۴- تعیین خصوصیات نانو میله‌های سنتز شده و

غشاهای ساخته شده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها و غشاهای تهیه‌شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips PW1730 مجهز به فیلتر نیکل و مونوکروماتور گرافیتی ثبت شدند. این دستگاه از تابش Cu K α ($\lambda=1.15 \text{ \AA}$) با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر استفاده می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای نمونه تهیه‌شده پس از روکش دادن طلا در خلأ به وسیله دستگاه FEI Quanta 200 FESEM (هلند) به دست آمد. آنالیز طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای غشاهای تهیه‌شده با دستگاه (Perkin Elmer Spectrum) ایالات متحده آمریکا) مجهز به لوازم جانبی ATR نوع smart orbit در محدوده عدد موجی cm⁻¹ ۴۰۰-۴۰۰۰ انجام شد. توزیع اندازه حفره و سطح ویژه نانومواد در دمای ۷۷ درجه کلون توسط دستگاه BELSORP-Mini II شرکت BEL (ژاپن) اندازه‌گیری و با استفاده از روش‌های BET BJH (Barrett- Joyner- (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه شد.

آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) غشاهای تهیه‌شده در شرایط محیطی با استفاده از دستگاه Ara-Research Multimode (مدل Full PLUS, Brisk 2019؛ ایران) انجام شد. پارامترهای زبری سطح غشا از طریق تحلیل تصاویر AFM در ابعاد ۵ $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ استخراج و براساس مقدار ریشه میانگین مربعات (RMS) محاسبه شدند. آنالیز رامان با استفاده از دستگاه طیف‌سنج رامان Takram P50C0R10 (شرکت Teksan، ایران) مجهز به لیزر ۵۳۲ نانومتر و آشکارساز آرایه CCD انجام شد. پایداری حرارتی تمام غشاها به وسیله آنالیزگر گرماوزنی (TGA، مدل TAQ600، ایالات متحده آمریکا) تحت اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در بازه دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت. زاویه تماس قطره آب (WCA) به روش قطره ساکن با استفاده از دستگاه Contact Angle Goniometer مدل CAG-20 (ایران) برای بررسی آب‌گریزی غشاهای ساخته‌شده اندازه‌گیری شد. برای هر قطره، میانگین زاویه سمت چپ و راست به عنوان زاویه تماس در نظر گرفته شد. حداقل ۳ قطره با حجم ۵ میکرولیتر در نقاط مختلف هر سطح غشا قرار داده شد و مقدار گزارش‌شده میانگین سه اندازه‌گیری برای هر غشا است. تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشا

معادله (۵) محاسبه شد.

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{W2}}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

مقدار نرخ بازیابی شار (FRR)، بیانگر خاصیت ضد گرفتگی بهتر غشا و بازگشت بهتر شار بعد از گرفتگی است. هم‌چنین برای مطالعه دقیق‌تر گرفتگی شار، مقادیر هر یک از پارامترهای گرفتگی کل (Rt)، گرفتگی برگشت پذیر (Rr) و گرفتگی برگشت ناپذیر (Rir) به ترتیب از طریق معادله‌های (۶) تا (۸) محاسبه شدند.

$$Rt = \left(1 - \frac{J_p}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$Rr = \left(J_{W2} - \frac{J_p}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$Rir = \left(J_{W1} - \frac{J_{W2}}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (8)$$

حذف تمامی آلاینده‌ها پس از مدت زمان ۱۲۰ دقیقه فیلتراسیون برای غشاهای با نانو مواد و بدون نانو مواد در فشار ۴ بار اندازه‌گیری شد. حذف نمک NaCl و Na_2SO_4 در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در دمای اتاق بررسی شد. راندمان حذف نمک توسط دستگاه یون کروماتوگرافی Ion Chromatography مدل IC850 -Metrohm در محلول خوراک و خروجی از نانوفیلتراسیون آنالیز شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانو ماده سنتز شده

شکل ۱-الف الگوهای پراش به‌دست‌آمده برای نانو میله‌های WO_3 را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌های پراش مربوط به WO_3 قابل شاخص‌گذاری بوده و با الگوی مشخص نانومیله‌های WO_3 (JCPDS No. 33-1387) نشان می‌دهند (Shaheen et al., 2022). ساختار WO_3 سنتز شده به‌وسیله آنالیز طیف‌سنجی رامان مورد بررسی بیشتر قرارگرفت که در شکل ۱-ب نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده‌شده در $240/28$ ، $311/74$ ، $715/50$ ، $806/61$ و $937/02$ با مدهای ارتعاشی مشخص ساختار نانولوله اکسید تنگستن مطابقت دارند. پیک‌های $240/28$ ، $311/74$ به ارتعاشات خمشی O-W-O پیک‌های cm^{-1}

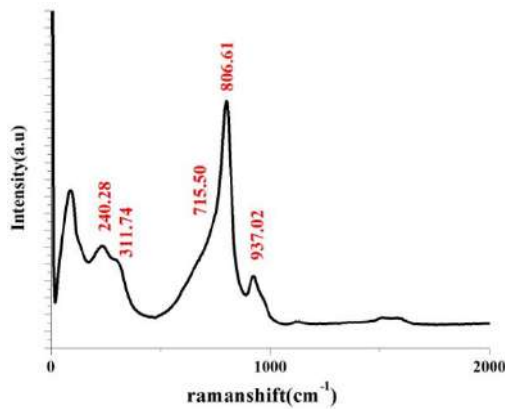
$715/50$ ، $806/61$ به ارتعاشات کششی O-W-O و پیک cm^{-1} $937/02$ به ارتعاش کششی گروه انتهایی W=O مربوط می‌شوند. هم‌چنین پیک مشاهده‌شده در ناحیه کمتر از cm^{-1} ۱۰۰ می‌تواند به ارتعاشات ناشی از تشکیل پیوندهای O-O نسبت داده شود.

شکل‌های ۱-ج و ۱-د ایزوترم‌های جذب-واجذب N_2 را به‌همراه توزیع اندازه حفرات براساس روش Barret-Joyner-Halenda (BJH) نمونه نانومواد سنتز شده نشان می‌دهد. این نمونه ایزوترم نوع IV (براساس طبقه‌بندی IUPAC) با حلقه هیستریزیس نوع H3 در بازه $0/3$ تا $0/9$ (P/Po) را نشان دادند که بیانگر ماهیت مزوحفره‌ای آن‌ها است. بر این اساس نمونه سنتز شده دارای توزیع اندازه حفرات در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند. حضور ساختار مزوحفره‌ای موجب فراهم شدن مسیرهای انتقال آسان‌تر است که به حرکت کارآمد الکترون‌ها یا گونه‌های الکتروشیمیایی کمک می‌کند؛ علاوه بر این، تعداد و کارایی سایت‌های فعال کاتالیستی افزایش یافته و در نهایت راندمان جداسازی و آب‌دوستی غشا بهبود می‌یابد. مقدار r_p به‌دست‌آمده از نمودار BJH برای نانومیله‌های WO_3 برابر با $3/15$ نانومتر است که ماهیت مزوحفره‌ای این ساختار را تأیید می‌کند.

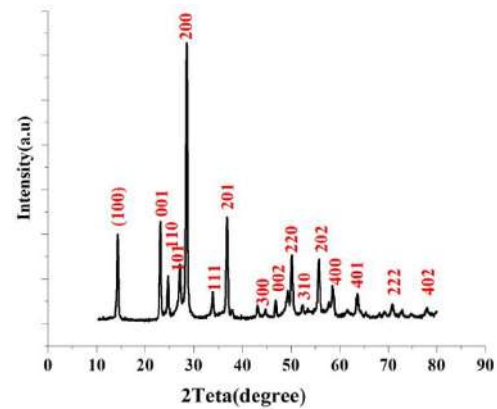
برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانومیله WO_3 از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد. شکل ۲ مورفولوژی WO_3NR های خالص را نشان می‌دهد که ساختار میله‌ای یکنواختی با طول‌هایی معمولاً در محدوده زیرمیکرون و قطره‌ای کمتر از ۳۰۰ نانومتر از خود نشان می‌دهند. این نانومیله‌ها به خوبی پراکنده شده‌اند و نسبت ابعاد بالایی دارند که تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ساختارهای یک بعدی را در طول فرآیند سنتز تأیید می‌کند.

۳-۲- تعیین خصوصیات غشاهای ساخته‌شده

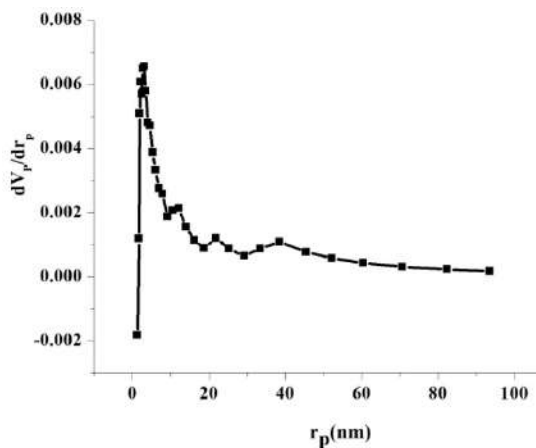
آنالیز زاویه تماس، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده در جدول ۱ نشان داده شده است. زاویه تماس غشای خالص PES (Mbare) نسبت به غشاهای دارای ماده نانو میله WO_3 (MWO3) بیشتر بوده است چرا که نانو مواد به راحتی مولکول‌های آب را جذب کرده و سطح غشا را خیس می‌کند و در نتیجه زاویه تماس آب با غشا کمتر می‌شود. آب‌دوستی بیشتر غشا با نانو مواد به دلیل حضور اکسیژن در WO_3 ، الکترون‌گاتیویته بالای آن و ایجاد بار منفی در اکسیژن و جذب قوی مولکول‌های آب است که منجر به افزایش آب‌دوستی آن نسبت به غشا Mbare می‌شود (Murayama et al., 2023).



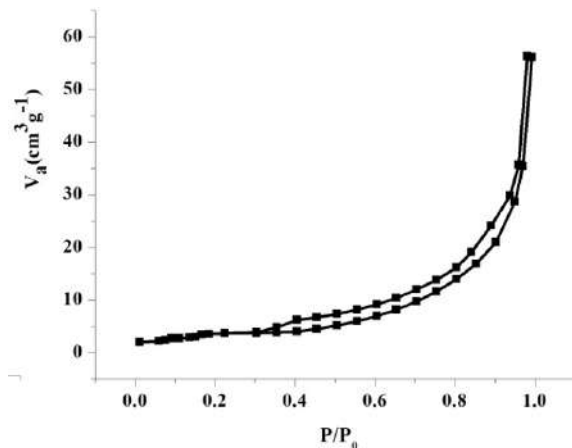
(ب)



(الف)

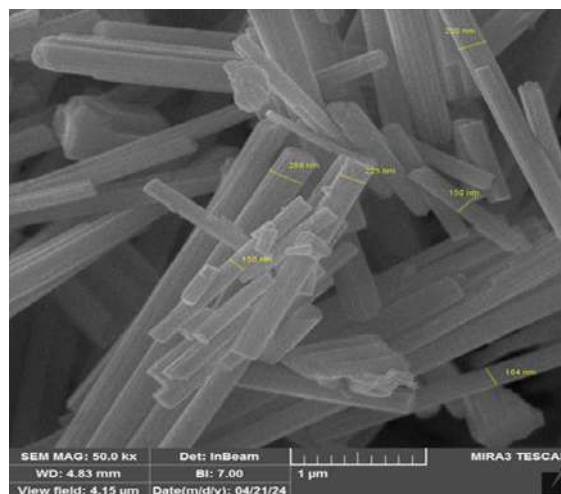


(د)



(ج)

شکل ۱- مشخصات نمونه سنتز شده (نانومیله‌های WO₃): (الف) XRD با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.15 \text{ \AA}$), ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی آمپر؛ (ب) طیف سنجی رامان ثبت شده با لیزر ۵۳۲ نانومتر در دمای اتاق؛ (ج) ایزوترمهای جذب-واحد در دمای ۷۷ درجه کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن؛ و (د) توزیع اندازه حفرات در دمای ۷۷ درجه کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن



شکل ۲- تصویر FESEM برای نمونه سنتز شده نانومیله‌های WO₃ با بزرگنمایی 50 kx

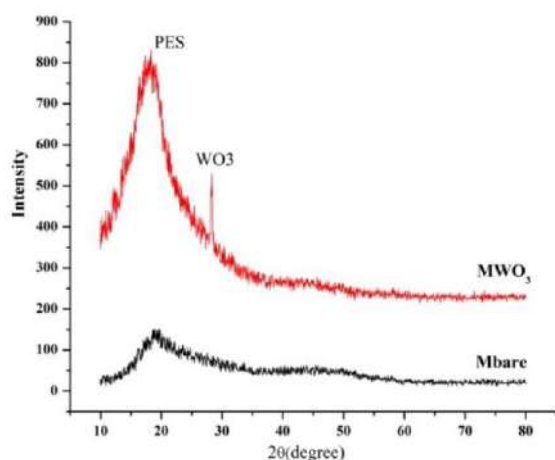
جدول ۱- زاویه تماس با آب، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده

غشا	زاویه تماس (°)	تخلخل (%)	شعاع حفرات (نانومتر)
Mbare	۶۳	۵۹/۲	۶/۲
MWO ₃	۵۴/۷	۷۴/۶	۴/۹

هم‌چنین حضور WO_3 موجب افزایش ویسکوزیته محلول شده و تبادل حلال-غیرحلال را کندتر و کنترل‌شده‌تر می‌سازد. در نتیجه، جدایش فازی به‌صورت ملایم‌تر انجام شده و از تشکیل منافذ درشت جلوگیری می‌شود. برآیند این عوامل باعث شده است که با افزودن WO_3 ، اندازه متوسط منافذ از حدود ۶ نانومتر به ۴/۹ نانومتر کاهش یابد.

نتایج آنالیز طیف سنجی زیرقرمز برای غشاهای ساخته‌شده در شکل ۳-الف نشان‌دهنده شده است. آنالیز طیف سنجی زیرقرمز در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شد. تنها در غشای MWO_3 پیک ~ 700 cm^{-1} مربوط به پیوند (W-O-W) دیده می‌شود و نشان‌دهنده حضور WO_3 در غشا است. باندهای 1150 cm^{-1} (C=C)، 1250 cm^{-1} (S=O)، 1580 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} (C=C) مربوط به ساختار PES هستند. تغییر شدت این باندها در طیف مشکمی می‌تواند بیانگر برهم‌کنش PES با WO_3 در غشای MWO_3 باشد.

نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) غشاهای تهیه‌شده، همان‌طور که در شکل ۳-ب نشان‌دهنده شده، ویژگی‌های ساختاری مشخصی را نمایان می‌کنند. غشای خالص PES و غشای MWO_3 ، پیک‌های پهنی را نشان دادند که بیانگر ساختار آمورف آن‌ها است. در مقابل، غشای کامپوزیتی حاوی نانوذرات WO_3 دارای پیک‌های مشخصه مربوط به هر دو ماده، PES و نانوذرات WO_3 ، است. به‌طور ویژه، پیک مشاهده‌شده در زاویه 2θ 29.3° ، حضور موفق نانوذرات WO_3 در غشای MWO_3 را تأیید می‌کند. علاوه بر این، پیک پهن در حدود 19° و شیف‌ت آن نشان‌دهنده برهم‌کنش مؤثر بین نانوذرات WO_3 و ماتریس PES است (Dipheko et al., 2017).



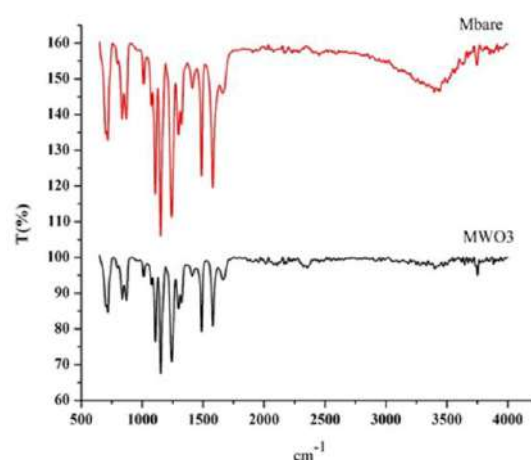
(ب)

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات WO_3 به محلول پلیمر موجب تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی غشا شد؛ به‌طوری‌که با وجود افزایش تخلخل از ۵۹٪ به ۷۳٪، شعاع متوسط حفرات از ۶ به تقریباً ۵ نانومتر کاهش یافت. این رفتار را می‌توان به ماهیت آب‌دوستی نانوذرات WO_3 نسبت داد که فرآیند جدایش فاز را تسریع و یکنواخت‌تر می‌کند. در حضور این نانوذرات، هسته‌زایی برای تشکیل حفرات افزایش یافته و تعداد زیادی حفره‌های ریز ایجاد می‌شود، در حالی‌که رشد حفرات بزرگ‌تر محدود می‌شود. بنابراین، هم‌زمان با افزایش تعداد و یکنواختی حفرات (افزایش تخلخل)، اندازه میانگین آن‌ها کاهش یافته است؛ نتیجه‌ای که نشان‌دهنده نقش کلیدی WO_3 در کنترل ریزساختار و بهبود خواص عملکردی غشا است (Shafaei, et al., 2016).

جدول ۲- مقدار پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده

غشا	R_a (nm)	R_q (nm)
Mbare	۸/۶۷	۱۱/۹۵
MWO_3	۱۴/۳۲	۱۸/۱۳

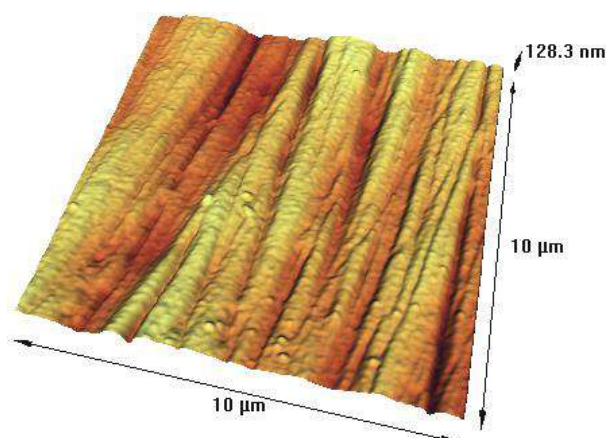
در حقیقت ذرات WO_3 به‌علت دارا بودن خواص اسیدی لوئیس می‌توانند با گروه‌های سولفون و اتر موجود در PES و هم‌چنین گروه‌های کربونیل و آمیدی برهم‌کنش قوی برقرار کنند، در نتیجه محلول پلیمری با WO_3 از نظر ترمودینامیک ناپایدارتر می‌شود و سریع‌تر به‌سمت جدایش فاز حرکت می‌کند و باعث ایجاد تخلخل بیشتر و در عین حال شعاع حفرات کمتر می‌شود. نانومیله‌های WO_3 به‌دلیل سطح ویژه بالا، با زنجیره‌های پلیمری PES برهم‌کنش فیزیکی برقرار کرده و موجب کاهش تحرک زنجیره‌ها و افزایش تراکم پلیمر در محلول می‌شوند. این موضوع رشد حفرات را در مراحل اولیه جدایش فازی محدود می‌کند.



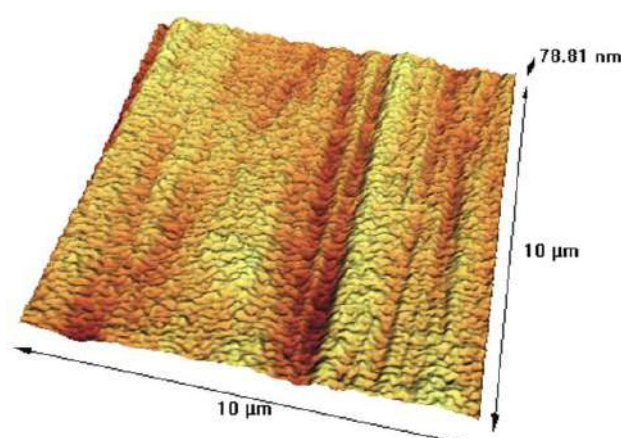
(الف)

شکل ۳-الف) آنالیز FTIR برای غشاهای ساخته شده در محدوده عدد موجی 4000 تا 400 cm^{-1} ؛ و (ب) آنالیز XRD برای غشاهای ساخته‌شده با استفاده از تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر

کامپوزیتی باعث می‌شود که جذب آب در طول فرایند وارونگی فاز را افزایش دهد و منجر به زبری بالاتر سطح غشا شود. با این توصیف می‌توان گفت غشاهای آب‌دوست با زبری بالاتر باعث افزایش سطح غشا و ایجاد حفره‌هایی می‌شود که نفوذ و خواص ضد رسوب را بهبود می‌دهند. همچنین این امر می‌تواند به مورفولوژی ذرات WO_3 در ماتریس غشا مربوط باشد که به واسطه نانو میله بودن آن به صورت برجستگی‌های کشیده در سطح قرارگیرند و ناهمواری بیشتری ایجاد کنند (Ahn, 2017; Zhang, 2022; Ayyaru and et al., 2022).



(ب)



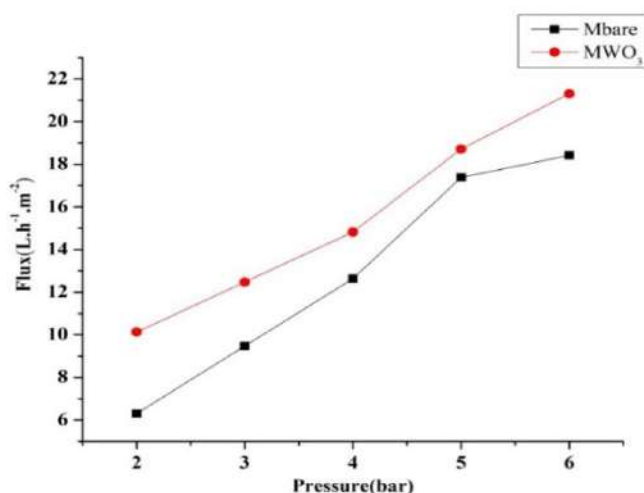
(الف)

شکل ۴- تصویر توپوگرافی AFM از غشاهای ساخته شده در ناحیه اسکن 5×5 : (الف) غشای خالص؛ و (ب) غشای حاوی نانومیله‌های WO_3

نقص‌های اکسیژنی، فرآیند تخریب حرارتی پلیمر را تسریع می‌کند. دوم، سطح ویژه بالای نانومیله‌ها باعث افزایش سطح تماس بین فاز معدنی و ماتریس پلیمری شده و مراکز فعال بیشتری برای شروع تخریب فراهم می‌سازد. سوم، برهم‌کنش‌های شیمیایی میان گروه‌های فعال موجود در WO_3 و زنجیره‌های پلیمر نظیر گروه‌های سولفون و اتر، می‌توانند ساختار پلیمری را ناپایدارتر کرده و شروع تخریب را به دمای پایین‌تری منتقل کنند. همچنین ورود این نانومیله‌ها به ساختار غشا احتمالاً باعث ایجاد اختلال در نظم فضایی زنجیره‌های PES شده که خود منجر به کاهش مقاومت حرارتی می‌شود. بر این اساس، مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات به ساختار غشا همواره موجب افزایش پایداری حرارتی نمی‌شود و نتیجه نهایی وابسته به ویژگی‌های ساختاری، شیمی سطحی و نحوه برهم‌کنش آن‌ها با ماتریس پلیمری است. بنابراین نتایج حاضر نشان می‌دهد که اثر نانوذرات بر پایداری حرارتی لزوماً بهبوددهنده نبوده و به شدت به نوع ذره، غلظت، کیفیت پراکنش آن در ساختار و همچنین تعامل نانو ذرات با ماتریس PES وابسته است (Daikha et al., 2024).

پایداری حرارتی (TGA) غشای خالص PES و غشای حاوی نانوذرات WO_3 با استفاده از نمودار شکل ۵ ارزیابی شد. پایداری حرارتی غشای تولیدشده به‌طور کامل در اتمسفر نیتروژن با استفاده از نرخ گرمایش $20^\circ C$ بر دقیقه و در محدوده دمایی $30^\circ C$ تا $800^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود افت حرارتی در غشاهای سنتز شده به‌صورت رادیکالی قابل مشاهده است. اولین مرحله کاهش وزن نمودارهای TGA در حدود $100^\circ C$ اتفاق افتاده است که با افت رطوبت برای غشاهای ساخته‌شده مطابقت دارد. دومین دمای ترک خوردگی حرارتی رادیکالی در دمای حدود $400^\circ C$ برای غشای خالص PES و برای غشای WO_3 در دمای حدود $398^\circ C$ مشاهده شد. نتایج آنالیز نشان داد که افزودن نانوذرات WO_3 برخلاف انتظار منجر به کاهش پایداری حرارتی و آغاز تخریب حرارتی در نمونه حاوی WO_3 در دمای پایین‌تری نسبت به نمونه خالص می‌شود. افزودن نانومیله‌های اکسید تنگستن (WO_3) به غشای پلی‌اتر سولفون (PES) منجر به کاهش پایداری حرارتی (TGA) آن می‌شود، که این رفتار به چند عامل کلیدی نسبت داده می‌شود. نخست، خاصیت کاتالیزوری WO_3 به دلیل ساختار بلوری و

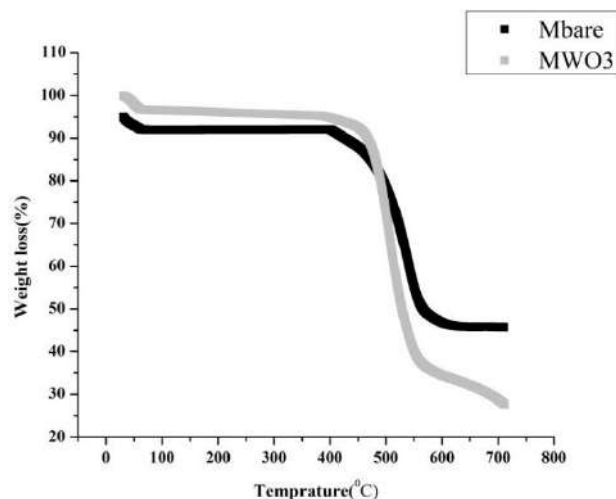
خالص (Mbare) و حاوی نانوذرات WO_3 (MWO_3) در پنج فشار مختلف بین ۲ تا ۶ بار اندازه‌گیری و در شکل ۶-ب ارائه شده است. این آزمایشات در دمای محیط انجام شد. غشای MWO_3 در تمامی فشارهای عملیاتی شار بالاتری نسبت به غشای Mbare نشان می‌دهد. این بهبود عمدتاً ناشی از آب‌دوستی و مورفولوژی نانومیله WO_3 است که با افزایش سطح تماس مؤثر و تعامل با زنجیره‌های PES، ترمودینامیک محلول پلیمری را به نفع تشکیل ساختار متخلخل تغییر می‌دهد. آرایش میله‌ها در ماتریس غشا مسیرهای ریز و طولانی برای عبور آب ایجاد کرده و مقاومت هیدرولیکی کلی غشا را کاهش می‌دهد، درحالی‌که افزایش تخلخل مؤثر و بهبود ترشوندگی سطحی، جریان آب را تسهیل می‌کند. در نتیجه، ترکیب این اثرات باعث افزایش محسوس شار آب در غشای MWO_3 نسبت به غشای مرجع می‌شود. حتی با کاهش شعاع متوسط منافذ (Dolatshah et al., 2024) علاوه بر این شار آب خالص غشاهای آماده‌شده با افزایش فشار افزایش می‌یابد که با نتایج علمی گزارشات در مقالات معتبر سازگار است (Vatanpour et al., 2012).



(ب)

شکل ۶-الف) شار آب خالص برای غشاهای مختلف در دمای محیط و فشار ۴ بار در بازه زمانی ۷۰ دقیقه؛ و (ب) شار آب خالص برای غشاهای ساخته‌شده در فشارهای مختلف و دمای محیط

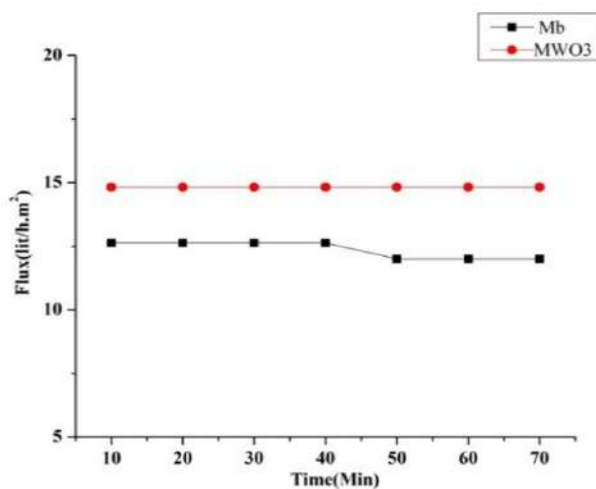
و محدود شدن مسیر عبور یون‌ها به واسطه حضور نانوذرات است. همچنین، تفاوت بالاتر دفع برای Na_2SO_4 نسبت به $NaCl$ به دلیل بار دوگانه و اندازه بزرگ‌تر یون SO_4^{2-} نسبت به یون‌های تک‌ظرفیتی Na^+ و Cl^- است، که باعث می‌شود یون‌های بزرگ‌تر و با بار بیشتر کمتر بتوانند از منافذ غشا عبور کنند. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن WO_3 نه تنها باعث افزایش کارایی حذف نمک می‌شود، بلکه تأثیر قابل توجهی بر انتخاب‌پذیری غشا نسبت به انواع یون‌ها دارد.



شکل ۵- آنالیز TGA برای غشاهای ساخته‌شده تحت اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش $10^\circ C$ بر دقیقه در بازه دمایی $30^\circ C$ تا $800^\circ C$

۴- کارایی نانوفیلتراسیون غشایی

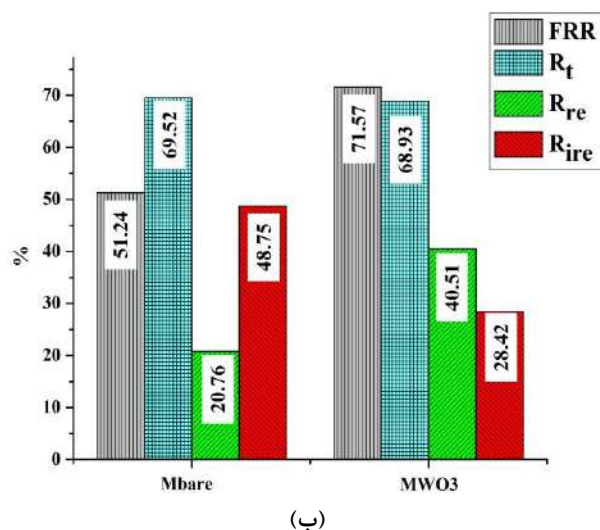
شار آب غشاهای ساخته‌شده در دمای محیط و فشار ۴ بار در شکل ۶-الف نشان داده‌شده است. هم‌چنین شار آب غشاهای PES



(الف)

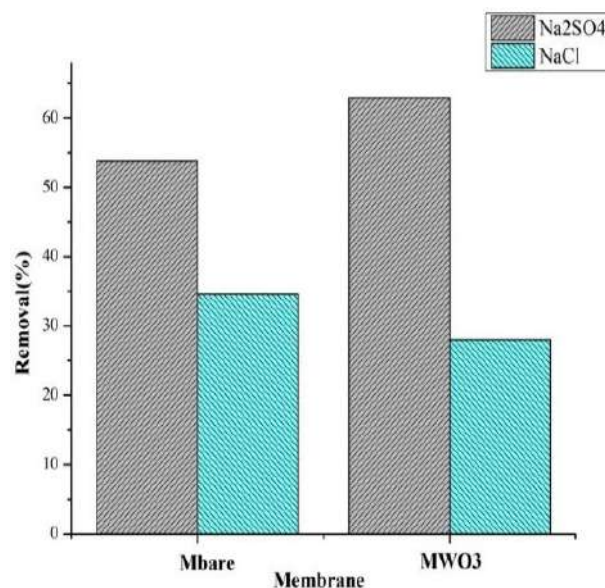
در این تحقیق دو محلول مختلف از نمک‌های $NaCl$ و Na_2SO_4 با غلظت 200 میلی‌گرم بر لیتر برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته‌شده استفاده شد. اثر افزودن نانوذرات WO_3 بر عملکرد غشای ساخته‌شده به‌وضوح در حذف یون‌ها مشاهده شد. غشای خالص PES توانست $53/77\%$ از Na_2SO_4 و 28% از $NaCl$ را حذف کند، درحالی‌که غشای کامپوزیت MWO_3 حذف را به $62/94\%$ و $34/97\%$ برای Na_2SO_4 و $NaCl$ افزایش داد (شکل ۷). افزایش دفع نمک نشان‌دهنده بهبود تراکم سطح و آب‌دوستی غشا

خالص نشان می‌دهد که به دلیل افزایش آب‌دوستی و تغییر مورفولوژی سطح ناشی از حضور نانوذرات WO_3 است (Xie, et al., 2025; Kusworo et al., 2017). با گذشت زمان و در طی فیلتراسیون، هر دو غشا دچار افت شار می‌شوند که بیانگر وقوع گرفتگی است و مولکولهای پروتئین گاوی می‌توانند از طریق برهمکنش‌های واندروالسی به سطح غشا متصل شوند و شار خروجی را کاهش دهند، اما وجود نانوذرات آب‌دوست همچون WO_3 در بدنه غشا با ایجاد لایه نازک آب بین مولکول‌های پروتئین گاوی و غشا، برهمکنش آب‌گریز بین آن‌ها را کاهش داده و در نتیجه گرفتگی را کاهش می‌دهد. این لایه به عنوان مانعی در برابر رسوب مولکول‌های پروتئین روی سطح غشا عمل می‌کند (Zareei, et al., 2019). افت شار در غشای MWO_3 کمتر و بازگشت شار پس از شستشو چشمگیرتر است. این رفتار نشان می‌دهد که گرفتگی در غشای اصلاح‌شده عمدتاً برگشت‌پذیر (reversible) است، زیرا نانوذرات WO_3 با ایجاد زبری نانویی و افزایش آب‌دوستی سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده‌اند. در نتیجه، غشای MWO_3 نه تنها شار اولیه بالاتری دارد، بلکه نسبت بازیافت شار (FRR) بالاتری نیز از خود نشان می‌دهد که تأییدی بر عملکرد ضدگرفتگی بهتر آن است.



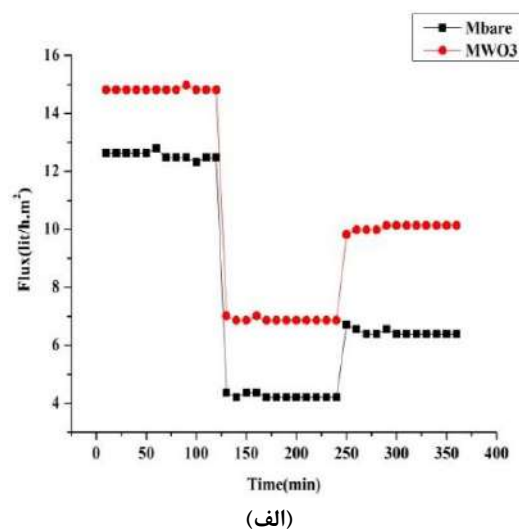
شکل ۸- الف) شار بازه‌های زمانی برای غشاهای ساخته‌شده در بازه زمانی ۳۶۰ دقیقه در فشار ۴ بار و دمای محیط؛ و ب) میزان FRR و پارامترهای مقاومت گرفتگی برای غشاهای ساخته شده

تقریباً دو برابر شده (از ۲۰/۷۷٪ به ۴۰/۵۱٪)، درحالی‌که مقاومت غیرقابل برگشت (R_{ire}) از ۴۸/۷۵٪ به ۲۸/۴۲٪ کاهش یافته است. این نتایج بیانگر آن است که حضور نانوذرات WO_3 با افزایش آب‌دوستی و ایجاد زبری نانویی مناسب بر سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده و فرآیند گرفتگی را عمدتاً به نوع برگشت‌پذیر تبدیل کرده است. در نتیجه، غشای اصلاح‌شده



شکل ۷- دفع نمک‌ها توسط غشاهای ساخته شده در دمای محیط و فشار ۴ بار

در شکل ۸ مشاهده می‌شود که شار تراوا (Permeate flux) برای دو نوع غشا، غشای خالص ($Mbare$) و غشای اصلاح‌شده با نانوذرات اکسید تنگستن (MWO_3)، در طول زمان مقایسه شده است. در مرحله اولیه، غشای MWO_3 شار بالاتری نسبت به غشای



همان‌طور که در شکل ۸-ب مشاهده می‌شود، مقدار FRR غشای اصلاح‌شده (MWO_3) از ۵۱/۲۴٪ در غشای خالص ($Mbare$) به ۷۱/۷۵٪ افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه بازیابی شار پس از شستشو است. درحالی‌که مقدار R_t در هر دو غشا تقریباً مشابه بود، توزیع اجزای آن تغییر معنی‌داری نشان داد. سهم مقاومت برگشت‌پذیر (R_{re}) در غشای MWO_3

نانو مواد CuO در بهبود خواص آبدهی و گرفتگی غشای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیت PVDF در تصفیه فاضلاب شهری"، نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸(۴)، ۲۲-۳۴.

پسندیده، ف.، غلامی، ف.، و اسدی، آ.، (۱۴۰۰)، "مروری بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح‌شده با نانومواد معدنی، کربنی و ترکیبی از آن‌ها"، نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸(۱)، ۱۵-۲۸.

Al Maliki, R., Al Maliki, R., Alsahy, Q.F., Al-Jubouri, S., AbdulRazak, A., Shehab, M., Nemeth, Z., Hernadi, K., and Majdi, H., (2023), "Enhanced antifouling in flat-sheet polyphenylsulfone membranes incorporating graphene oxide-tungsten oxide for ultrafiltration applications", *Membranes*, 13, 269, <https://doi.org/10.3390/membranes13030269>.

Ayyaura, S., and Ahn, Y., (2017), "Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 525, 210-219, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.048>.

Batool, M., Shafeeq, A., Haider, B., and Ahmad, N.M., (2021), "TiO₂ nanoparticle filler-based mixed-matrix PES/CA nanofiltration membranes for enhanced desalination", *Membranes*, 11, 433, <https://doi.org/10.3390/membranes11060433>.

Daikha, S., Hammani, S., Guerziz, S., Alsaedi, H., Sayegh, S., Bechlany, M., and Barhoum, A., (2024), "Urchin-like WO₃ particles form honeycomb-like structured PLA/WO₃ nanocomposites with enhanced crystallinity, thermal stability, rheological, and UV-blocking and antifungal activity", *Polymers*, 16, 2702, <https://doi.org/10.3390/polym16192702>.

Dipheko, T.D., Matabola, K.Ph., Kotlhaio, K., Moitloali, R., and Klink, M., (2017), "Fabrication and assessment of ZnO modified polyethersulfone membranes for fouling reduction of bovine serum albumin", *International Journal of Polymer Science*, 2017, 3587019, <https://doi.org/10.1155/2017/3587019>.

Dolatshah, M., Zinatizadeh, A., Zinadini, S., and Zangeneh, H., (2022), "Preparation, characterization and performance assessment of antifouling L-lysine (C, N codoped)-TiO₂/WO₃-PES photocatalytic membranes: A comparative study on the effect of blended and UV-grafted nanophotocatalyst", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108658, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108658>.

Erragued, R., Sharma, M., Costa, C., Bouaziz, M., and Ferreira, G., (2023), "Novel polyethersulfone mixed matrix adsorptive nanofiltration membrane fabricated from embedding zinc oxide coated by polyaniline", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111607, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111607>.

Gandomkar, E., and Fazlali, A., (2023), "Incorporating

عملکرد ضد گرفتگی و پایداری عملیاتی بهتری نسبت به غشای خالص از خود نشان داده است.

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان‌داد که استفاده از نانومیله‌های WO₃ به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده، راه‌کاری مؤثر برای بهبود هم‌زمان خواص ساختاری و عملکردی غشاهای پلی‌اتر سولفون است. افزایش آب‌دوستی سطح غشا و ایجاد تغییرات مطلوب در ریزساختار، منجر به افزایش شار عبوری، کاهش پدیده گرفتگی و بهبود دفع نمک شد. این موضوع بیانگر آن است که اصلاح غشا با نانوذرات اکسید تنگستن می‌تواند تعادل مناسبی میان نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری ایجاد کند که یکی از چالش‌های اساسی در فناوری غشا به‌شمار می‌رود. از منظر کاربردی، سادگی فرایند ساخت، پایداری مناسب نانومیله‌های WO₃ و بهبود هم‌زمان چندین شاخص عملکردی، این غشاها را به گزینه‌ای مستعد برای استفاده در سامانه‌های تصفیه آب، بازچرخانی پساب و پیش تصفیه واحدهای نمک‌زدایی صنعتی تبدیل می‌کند.

هم‌چنین امکان تلفیق این روش اصلاح با خطوط تولید متداول غشا، پتانسیل توسعه صنعتی آن را افزایش می‌دهد. با این‌حال، برای نزدیک شدن به مرحله تجاری‌سازی، پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های آینده اثر مقادیر بالاتر نانومیله‌های WO₃، پایداری بلندمدت غشا در شرایط عملیاتی واقعی، مقاومت شیمیایی و عملکرد غشا در مواجهه با پساب‌های واقعی مورد بررسی قرارگیرد. علاوه بر این، ارزیابی اقتصادی و مقایسه عملکرد این غشاها با نمونه‌های صنعتی موجود می‌تواند مسیر استفاده عملی از این فناوری را هموار سازد.

۶- اظهارنامه

در تدوین این مقاله، از هوش مصنوعی فقط در بخش‌هایی از فرآیند نگارش و سازمان‌دهی متن، به‌عنوان ابزار کمکی برای افزایش دقت و تسریع در شکل‌دهی مقاله استفاده شده است.

۷- مراجع

اکبرزاده، ع.، ولی‌پور مرندي، ع.، همنبرد، ن.، (۱۴۰۱)، آب‌های نامتعارف راه‌حلی پایدار برای کمبود آب، انتشارات آوای قلم، تهران.

پاکان، م.، میرایی، م.، و ولی‌پور، ع.، (۱۴۰۲)، "بررسی تاثیر ابعاد

- Journal of Chemical Engineering*, 33, 2968-2981, <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0154-y>.
- Shaheen, N., Waqas, M., Alazmi, A., Alkhudhayri, A.A., Hasan, M., Shahid, M., Warsi, M.F., and Alsafari, I., (2022), "Hydrothermal assisted WO₃@C nanowires supported g-C₃N₄ ternary nanocomposites for the removal of colored and colorless organic effluents and bacterial strains", *Materials Chemistry and Physics*, 292, 126754, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126754>
- Sotto, A., Boromand, A., Balta, S., Kim, J., and Bruggen, B., (2011), "Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1031, <https://doi.org/10.1039/C1JM11040C>.
- Vatanpour, V., Madaeni, S., Khataee, A., Salehi, E., Zinadini, S. and Monfared, H., (2012), "TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance", *Desalination*, 292, 19-29, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.006>.
- Xie, A., Wu, Y., Xu, J., Li, Q., Cui, J., and Li, Ch., (2025), "Preparation of Co₃O₄/PES composite nanofiltration membranes for efficient anti-fouling and dye removal", *New Journal of Chemistry*, 49, 3496. <https://doi.org/10.1039/D4NJ05284F>.
- Xu, D., Li, Ch., Liu, J., Liu, G., Zhu, H., Zhang, H., Yu, B and Guo, Y., (2023), "PES/Fe₃S₄@NiO self-cleaning membrane with rapid catalysis for effective emulsion separation and dye degradation", *Journal of Membrane Science*, 684, 121874, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121874>.
- Zareei, F., and Hosseini, M., (2019), "A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by cobalt ferrite-copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling property", *Separation and Purification Technology*, 226, 48-58, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.077>.
- Zhai, M., Peng, H., and Li, K., (2024) "High-performance loose nanofiltration membranes with excellent antifouling properties for dye/salt separation", *Journal of Membrane Science*, 708, 123028, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123028>.
- Zhang, Sh., Wang, Z., Cai, M., Lu, X., Fan, T., Wang, R., Liu, Y., and Min, Y., (2022), "Attapulgite nanorods incorporated MXene lamellar membranes for enhanced decontamination of dye wastewater", *Nanomaterials*, 12, 3094, <https://doi.org/10.3390/nano12183094>.
- Fe₃O₄ nanoparticles into PES membranes for enhanced water treatment efficiency", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 42, 10.
- Jamil, T., Mansor, E., Abdallah, H., Shaban, A., and Souaya, E., (2018), "Novel anti-fouling mixed matrix CeO₂/Ce₇O₁₂ nanofiltration membranes for heavy metal uptake", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3273-3282, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.006>.
- Johnson, D., and Hilal, N., (2022), "Nanocomposite nanofiltration membranes: State of play and recent advances", *Desalination*, 524, 115480, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115480>.
- Khorram, M., Chianeh, F.N., and Shamsodin, M., (2022), "Preparation and characterization of a novel polyethersulfone nanofiltration membrane modified with Bi₂O₃ nanoparticles for enhanced separation performance and antifouling properties", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 114, 456-474, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.036>.
- Kusworo, T.D., Ismail, A.F., Aryanti N., Widayat, W., Quadratus, Q., and Utomo, D.P., (2017), "Enhanced anti-fouling behavior and performances of nano hybrid PES SiO₂ and PES-ZnO membranes for produced water treatment", *Journal Teknologi*, 79(6), 129-140. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.10692>.
- Murayama, T., Sato, M., Nagai, H., and Yasui, E., (2023), "Visible-light-induced superhydrophilicity of crystallized WO₃ thin films fabricated by using a newly isolated W6+ complex salt of citric acid", *Nanoscale Advances*, 5, 1990-1998, <https://doi.org/10.1039/D2NA00717G>.
- Nhlengethwa, S.T., Tshangana, Ch.S., Mamba, B.B., and Muleja, A.A., (2024), "The application of TiO₂/ZrO₂-modified nanocomposite PES membrane for improved permeability of textile dye in water", *Membranes*, 14, 222, <https://doi.org/10.3390/membranes14100222>.
- Parvizian, F., Ansari, F., and Bandehali, S., (2020), "Oleic acid-functionalized TiO₂ nanoparticles for fabrication of PES-based nanofiltration membranes", *Chemical Engineering Research and Design*, 156, 433-444. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.02.019>.
- Pakan, M., Mirabi, M., and Valipour, A., (2023), "Effectiveness of different CuO morphologies nanomaterials on the permeability, antifouling, and mechanical properties of PVDF/PVP/CuO ultrafiltration membrane for water treatment", *Chemosphere*, 337, 139333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139333>.
- Rosyadah Ahmad, N., Ang, W., Teow, Y., Wahab, A.W., and Hilal, N., (2022), "Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review", *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102478, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102478>.
- Shafaei, N., Jahanshahi, M., Peyravi, M., and Najafpour, Q., (2016), "Self-cleaning behavior of nanocomposite membrane induced by photocatalytic WO₃ nanoparticles for landfill leachate treatment", *Korean*



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

Research Paper

مقاله پژوهشی

Optimization of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions Using Sol-Gel Synthesized $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ Nanophotocatalyst: Application of Response Surface Methodology (RSM)

Sajad Shahsavari¹ and Mohammad Saleh Shafeeeyan^{2*}

1- M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

*Corresponding Author, Email: ms.shafeeeyan@gmail.com

Received: 13/08/2025

Revised: 12/12/2025

Accepted: 22/12/2025

© IWWA

Abstract

In this study, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposites were synthesized via the sol-gel method in three different weight ratios (1:3, 1:1, and 3:1) to enhance their photocatalytic performance. The synthesized nanocomposites were thoroughly characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), and UV-Vis spectroscopy to evaluate their crystal structure, surface morphology, functional groups, optical band gap, and light absorption characteristics. The photocatalytic activity of the nanocomposites was investigated for the degradation of Methyl Orange (MO) dye in aqueous solution under Ultraviolet (UV) irradiation. Experimental design and statistical modeling were performed using Response Surface Methodology (RSM) based on Central Composite Design (CCD). The four input variables were varied within defined ranges, including UV light intensity (6-18 W), initial dye concentration (10-30 ppm), reaction time (0.2-5.5 hr), and catalyst dosage (0.1-1.9 g/L), and were used to develop the predictive regression model. The degradation of MO occurred predominantly through photocatalytic oxidation by the $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposite, and the pH of all experiments was maintained at a constant value of 4. Analysis of variance (ANOVA) confirmed the statistical significance and robustness of the developed quadratic regression model, with a high coefficient of determination ($R^2 > 0.99$) and a p -value below 0.0001, indicating excellent predictive capability and model accuracy. The optimal conditions for achieving the maximum dye removal efficiency of 96.36% were determined to be an initial dye concentration of 13.68 ppm, UVA irradiation at 17.55 W, a reaction time of 2.37 hr, and a catalyst dosage of 0.62 g/L. Enhanced light absorption in the UV region compared to individual TiO_2 or ZnO nanoparticles demonstrated the superior photocatalytic performance of the synthesized $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposite in degrading the target organic pollutant.

Keywords: Nanophotocatalyst, Sol-Gel, TiO_2 , ZnO , Methyl Orange, Response Surface Methodology (RSM)

بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده به روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)

سجاد شهسوار^۱ و محمد صالح شفیعیان^{۲*}

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: ms.shafeeeyan@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۲

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۹/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با هدف ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی در سه نسبت وزنی متفاوت (۱:۳، ۱:۱، ۳:۱) به روش سل-ژل سنتز شد. به منظور شناسایی ساختار بلوری، مورفولوژی سطح، گروه‌های عاملی، گاف انرژی و خواص نوری نمونه‌ها از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوری (FT-IR) و طیف‌سنجی UV-Vis استفاده شد. کارایی فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای حذف رنگ متیل اورانژ (MO) از محلول آبی تحت تابش نور فرابنفش (UV) ارزیابی شد. در طراحی آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ (RSM) مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی (CCD) استفاده شد تا تأثیر چهار متغیر شامل شدت تابش نور (۶-۱۸ وات)، غلظت اولیه رنگ (۱۰-۳۰ ppm)، مدت زمان واکنش (۰.۲-۵.۵ ساعت) و مقدار کاتالیست (۰.۱-۱.۹ گرم بر لیتر) بر بازده حذف رنگ مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گیرد. حذف رنگ متیل اورانژ عمدتاً از طریق اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ صورت گرفت و pH آزمایش‌ها در مقدار ثابت ۴ حفظ شد. برپایه نتایج تحلیل واریانس، مدل رگرسیونی توسعه‌یافته با مقدار ضریب تعیین (R^2) بیشتر از ۰.۹۹ و ضریب احتمال (p -value) کمتر از ۰.۰۰۰۱، تطابق و دقت آماری مناسبی را در پیش‌بینی راندمان حذف رنگ نشان داد. شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر بازده حذف رنگ معادل ۹۶.۳۶٪ شامل غلظت اولیه رنگ ۱۳.۶۸ ppm، شدت تابش UVA برابر با ۱۷.۵۵ وات، مدت زمان واکنش ۲.۳۷ ساعت و مقدار کاتالیست ۰.۶۲ گرم بر لیتر تعیین شد. جذب نوری تقویت‌شده در ناحیه UV نسبت به هر یک از نانو ذرات منفرد TiO_2 و ZnO نشان‌دهنده کارایی بالای نانوکامپوزیت سنتز شده در تجزیه این آلاینده آبی است.

کلمات کلیدی: نانوفتوکاتالیست، سل-ژل، TiO_2 ، ZnO ، متیل اورانژ، روش سطح پاسخ (RSM)

سطح انرژی TiO_2 می‌تواند از طریق ترکیب آن با سایر فتوکاتالیست‌ها افزایش یابد. افزون بر این، دوپ کردن TiO_2 با نیمه‌هادی‌های مناسب، موجب کاهش گاف انرژی آن شده و در نتیجه، محدوده جذب نوری آن از ناحیه فرابنفش به سمت نور مرئی انتقال می‌یابد (Wu et al., 2006). بنابراین، فعالیت نوری این ماده با کاهش نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره و بهبود کارایی انتقال بار سطحی، ارتقا می‌یابد. به عنوان نمونه، Helmy et al. (2018) خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 دوپ شده با کربن، گوگرد و ترکیب کربن-گوگرد را در حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و قرمز ۷۶ بررسی کردند. نتایج نشان داد که این فتوکاتالیست‌ها عملکرد به مراتب بهتری نسبت به TiO_2 خالص دارند. به گونه‌ای که پس از یک ساعت تابش نور مرئی، هر دو رنگزا به‌طور کامل از پساب حذف شدند.

پژوهشگران دیگری نیز با افزودن موادی مانند نانوذرات آهن (Ramírez-Franco and Zea-Ramírez, 2016)، فلئور و پلاتین (Murcia et al., 2019)، کربن (Mortazavian et al., 2019)، سیلیکا-اکسید آهن (Enayati Ahangar et al., 2016) به TiO_2 ، به فتوکاتالیست‌هایی با عملکرد بهبود یافته دست یافتند. اثر دوپینگ بر فعالیت فتوکاتالیستی به نوع عنصر دوپ‌شونده و هم‌چنین روش سنتز بستگی دارد. از جمله روش‌های متداول برای دوپینگ می‌توان به سل-ژل، میکرومولسیون، رسوب هم‌زمان و فرآیند هیدروترمال اشاره کرد. روش سل-ژل به دلیل مزایایی نظیر تولید نانو ذرات خالص و بلورین در دمای نسبتاً پایین، تحت فشار اتمسفری و با امکان کنترل دقیق استوکیومتری، یکی از تکنیک‌های پرکاربرد در سنتز فتوکاتالیست‌های پایه TiO_2 محسوب می‌شود و توسط پژوهشگران بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است. با وجود کارایی بالای فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی، این روش نیز با محدودیت‌هایی همراه است. به‌طور مثال، نیاز به تابش نور UV، حساسیت نسبت به پارامترهای عملیاتی مانند شدت نور و مقدار کاتالیست، و دشواری جداسازی و بازیابی نانوذرات از پساب می‌تواند کاربرد آن را در مقیاس صنعتی محدود کند. هم‌چنین، هزینه بالای سنتز نانوکامپوزیت‌ها و امکان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره از دیگر محدودیت‌های این روش محسوب می‌شوند.

مرور مطالعات پیشین نشان می‌دهد که در اغلب موارد، جفت شدن دو نیمه‌رسانا منجر به تولید نانو کامپوزیت‌هایی با راندمان بالاتر در فرآیندهای فتوکاتالیستی می‌شود. اثر هم‌افزایی میان این نیمه رساناها خواص الکترونی کامپوزیت را بهبود داده و با تسهیل انتقال حامل‌های بار نوری، موجب افزایش جداسازی جفت

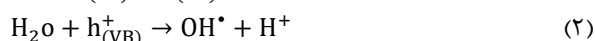
در دهه‌های اخیر، افزایش روزافزون جمعیت و توسعه صنعتی منجر به تولید حجم بالایی از فاضلاب‌های صنعتی آلوده شده است که سلامت محیط‌زیست و انسان را به‌طور جدی تهدید می‌کند. صنایع مختلفی مانند نساجی، رنگ‌سازی، چاپ و صنایع شیمیایی، روزانه مقادیر زیادی رنگ مصنوعی وارد محیط‌زیست می‌کنند. این رنگ‌ها معمولاً ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که زیست‌تخریب‌پذیری پایینی دارند، در برابر نور و حرارت مقاومند و می‌توانند مانع عبور نور در منابع آبی شوند، که در نهایت باعث کاهش میزان اکسیژن محلول و آسیب به زیست‌بوم‌های آبی می‌شوند (علی‌محمدی و همکاران، ۱۴۰۳). در بین رنگ‌های آزو، متیل اورانژ (MO) به عنوان یکی از رنگ‌های آنیونی پرکاربرد در صنایع مختلف، به دلیل پایداری بالا و سمیت قابل توجه آن مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف این رنگ‌ها از فاضلاب به کار رفته است که شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب سطحی، انعقاد-لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی و فتوکاتالیز اشاره کرد. با این حال، بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، تولید لجن ثانویه، نیاز به مواد شیمیایی زیاد و زمان ماند طولانی هستند (Jafari et al., 2016).

در این میان، استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به‌ویژه فتوکاتالیز ناهمگن مبتنی بر نور فرابنفش، به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet OH$) بسیار فعال که قادر به تجزیه آلاینده‌های آلی پیچیده به ترکیبات معدنی بی‌ضرر مانند H_2O و CO_2 هستند، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده است (فرهادیان و همکاران ۱۳۹۶). یکی از پرکاربردترین فتوکاتالیست‌ها در این زمینه، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) است که به دلیل خواصی مانند پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، فعالیت نوری بالا و هزینه نسبتاً کم، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، TiO_2 دارای محدودیت‌هایی مانند بازترکیب سریع زوج‌های الکترون-حفره و فعالیت محدود در ناحیه فرابنفش نور خورشید (به دلیل گاف انرژی حدود ۳/۲ eV) است که باعث کاهش راندمان کلی فرآیند می‌شود. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، پژوهشگران راه کارهایی مانند دوپ‌سازی با فلزات یا نافلزات، اصلاح سطحی، ساخت نانوکامپوزیت‌ها و ترکیب با سایر نیمه‌رساناها را مورد بررسی قرار داده‌اند (Wang et al., 2013; Zheng et al., 2015).

از این‌رو، در پژوهش حاضر تولید نانوذرات فتوکاتالیستی از طریق دوپینگ ZnO-TiO_2 با روش سل-ژل و بررسی عملکرد آن در حذف رنگ متیل اورانژ تحت تابش نور UV انجام شد. همچنین اثر تغییر در پارامترهای عملیاتی مانند شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مدت زمان واکنش و میزان کاتالیست مورد استفاده بر خواص فیزیکوشیمیایی و افزایش فعالیت فتوکاتالیست دوپ شده ارزیابی شد. بهینه‌سازی این پارامترها با استفاده از روش طراحی سطح پاسخ (RSM) انجام و شرایط بهینه برای حصول بیشینه بازده حذف رنگ بررسی شد.

۲- مکانیسم فرآیند فتوکاتالیز

استفاده از فتوکاتالیست‌ها روشی کارآمد در تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود. در این روش از نانوساختارهای نیمه‌رسانا استفاده می‌شود که تحت تابش نور، فعال شده و قادر به حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های موجود در آب هستند. فرآیند فتوکاتالیز به‌طور کلی به‌صورت تغییر یا تسریع در نرخ انجام یک واکنش شیمیایی، یا حتی آغاز آن، در اثر تابش نور فرابنفش، مرئی یا فروسرخ در حضور ماده‌ای به نام «فتوکاتالیست» تعریف می‌شود؛ ماده‌ای که نور را جذب کرده و در واکنش‌های شیمیایی بعدی شرکت می‌کند. در مکانیسم رایج فتوکاتالیز، از یک نیمه‌رسانا به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود که در معرض تابش نوری با انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی آن قرار می‌گیرد. در این حالت، جفت الکترون-حفره (اکسایتون) در ساختار فتوکاتالیست تولید می‌شود. این جفت‌ها قادرند گونه‌های فعال اکسنده یا کاهنده مانند رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$) و یون هیدروکسیل ($\text{OH}^{\cdot}$) را در فاز آبی تولید کنند. گونه‌های حاصل از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای ثانویه، آلاینده‌های آلی و معدنی را تجزیه کرده و از محیط حذف می‌نمایند (Zhang et al., 2021). در برخی موارد، حذف آلاینده‌ها ممکن است مستقیماً از طریق انتقال الکترون یا حفره از سطح کاتالیست به مولکول آلاینده صورت گیرد. فرآیند فتوکاتالیز شامل مراحل پیوسته از جمله نفوذ واکنش‌دهنده‌ها به سطح کاتالیست، جذب سطحی آن‌ها، انجام واکنش در سطح، واجذب محصولات و انتقال آن‌ها به فاز بیرونی است. واکنش‌های اصلی شیمیایی که در طول این فرآیند اتفاق می‌افتد عبارتند از (Bokhari et al., 2020).



الکترون-حفره و در نتیجه طول عمر حامل‌ها می‌شود (Wu et al., 2006). یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناهایی که به‌طور گسترده برای بهبود عملکرد TiO_2 مورد توجه قرار گرفته، نانوذرات اکسید روی (ZnO) است. ZnO دارای گاف انرژی مشابه TiO_2 ، پایداری شیمیایی بالا، خواص نوری مناسب، زیست‌سازگاری و هزینه تولید پایین است. این ماده همچنین توانایی جذب در ناحیه نور فرابنفش و تشکیل مؤثر رادیکال‌های فعال را دارا است.

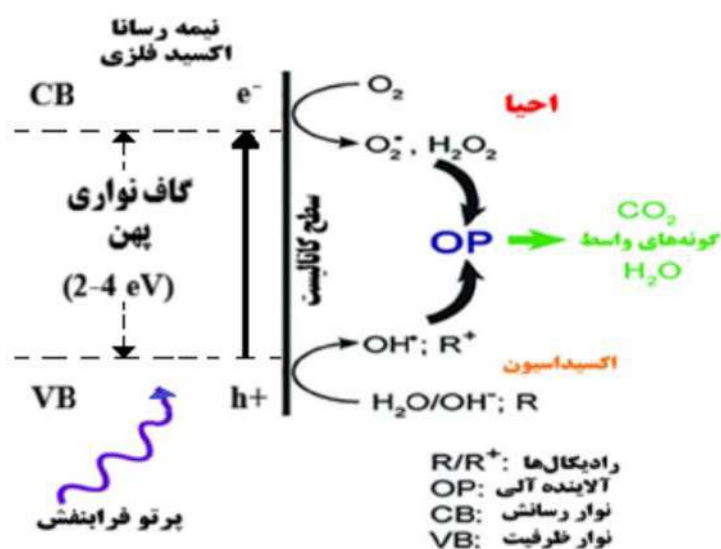
مطالعات متعددی نشان داده‌اند که ترکیب TiO_2 و ZnO می‌تواند منجر به ایجاد نانوکامپوزیت‌هایی با رفتار سینرژیک شود که با کاهش نرخ بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره، موجب بهبود قابل توجه عملکرد فتوکاتالیستی می‌شوند (Wang et al., 2013). در مقایسه با TiO_2 ، ZnO دارای تحرک الکترون بالاتری است که منجر به ایجاد تغییرات مثبت در ظرفیت و پتانسیل باند هدایت آن می‌شود. به‌دلیل نزدیکی گاف انرژی این دو نیمه‌رسانا، ساختار ترکیبی آن‌ها می‌تواند به‌طور مؤثر عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود بخشد. در این ترکیب نوار رسانش ZnO بالاتر از TiO_2 و نوار والانس آن پایین‌تر از TiO_2 قرار می‌گیرد. این آرایش باند موجب ممانعت از بازترکیب الکترون-حفره و تسهیل جداسازی آن‌ها شده و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. برای نمونه، (Pozan and Kambur, 2014) نانوکامپوزیت ZnO-TiO_2 را تهیه کرده و از آن در تجزیه ۴-کلروفلن استفاده نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که فتوکاتالیست حاوی ۲۰٪ وزنی ZnO دارای فعالیت بالاتری نسبت به TiO_2 و نمونه خالص P-25 بود.

همچنین، (Zheng et al., 2015) نانوساختار فوتونی $\text{ZnO/TiO}_2\text{-PC}$ را از طریق پیرولیز تهیه کرده و عملکرد آن در تجزیه رنگ متیل اورانژ را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که ساختار ناهمگن سنتز شده فعالیت فتوکاتالیستی مؤثرتری نسبت به $\text{TiO}_2\text{-PC}$ ، ZnO و P-25 ارائه می‌دهد. در مطالعه‌ای دیگر، (Xiao et al., 2014) نانوذرات ZnO اصلاح‌شده با TiO_2 آمورف را برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی فیلم‌های ZnO تهیه کردند. آن‌ها گزارش دادند که فیلم‌های اصلاح‌شده کارایی فتوکاتالیستی بهتری در تخریب متیل اورانژ تحت تابش فرابنفش نسبت به ZnO خالص از خود نشان می‌دهند. (Wang et al., 2014) نیز با استفاده از روش هیدروترمال بدون الگو، میکروسفرهای توخالی مزوپور ZnO/TiO_2 را سنتز کردند. ارزیابی عملکرد این ساختارها نشان داد که ترکیب TiO_2 و ZnO در قالب میکروسفر توخالی باعث بهبود قابل ملاحظه‌ای در عملکرد تخریب فتوکاتالیستی در مقایسه با TiO_2 خالص یا نانوصفات ZnO می‌شود.

وابسته به توانایی فتوکاتالیست در تولید مؤثر جفت‌های الکترون-حفره با دریافت انرژی نوری است. از آن‌جا که اکسایش‌های تولیدشده ناپایدار بوده و طول عمر کوتاهی دارند، پایدارسازی آن‌ها برای انجام واکنش‌های ثانویه ضروری است. استفاده از نانوساختارهای نیمه‌رسانا به دلیل سطح ویژه‌ی بالاتر نسبت به مواد بالک، منجر به افزایش نواحی فعال و کاهش نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره می‌شود و در نتیجه، عملکرد فتوکاتالیستی بهبود می‌یابد (Zhang et al., 2021).



در نهایت، این گونه‌های فعال با مولکول‌های آلاینده وارد واکنش شده و آن‌ها را به محصولات نهایی نظیر دی‌اکسید کربن، اسیدهای معدنی و ترکیبات هیدروکسیله‌شده تبدیل می‌کنند (Dai et al., 2025). شکل ۱، شماتیکی از فرایند تصفیه فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. فعالیت فتوکاتالیستی به شدت



شکل ۱- مکانیسم کلی فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی

روی دی هیدرات در بشر ۲ با اتانول ترکیب و در شرایط مشابه (۶۰ °C و به مدت یک ساعت) هم‌زده شده تا محلولی یکنواخت به دست آید. برای تنظیم pH به مقدار ۴، محلول حاوی اسید کلریدریک یا اسید استیک به صورت قطره‌قطره به محلول‌های اتانولی اضافه‌شد. سپس محتویات بشر ۱ به آرامی به بشر ۲ منتقل‌شد و محلول شیری‌رنگ حاصل به مدت یک ساعت تحت هم‌زدن در دمای ۶۰ °C قرارگرفت تا سل تشکیل‌شود. پس از آن، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط برای فرآیند پیرسازی نگهداری‌شد تا به ژل تبدیل‌شود. ژل حاصل در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲ ساعت در آن خشک‌شد. پودر خشک‌شده پس از آسیاب با هاون، در کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت کلسینه‌شد تا نانوکامپوزیت نهایی حاصل‌شود.

۳-۳- راکتور فتوکاتالیستی

راکتور مورد استفاده در این پژوهش از یک بشر با حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر، ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۱۰ سانتی‌متر تشکیل

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- مواد

تیتانیوم ایزو پروپوکسید، استات روی دی هیدرات، اتانول، اسید استیک، اسیدکلریدریک، متانول و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک (Merck) تهیه‌شد و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرارگرفتند.

۳-۲- سنتز فتوکاتالیست TiO_2-ZnO

نانوکامپوزیت‌های فتوکاتالیستی TiO_2-ZnO با سه نسبت وزنی متفاوت (۱:۳، ۳:۱ و ۱:۱) از TiO_2 به ZnO به روش سل-ژل سنتز شدند. برای سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، ابتدا مقدار مشخصی از تیتانیوم ایزو پروپوکسید در بشر ۱ با اتانول مخلوط و تحت هم‌زدن مغناطیسی در دمای ۶۰ °C به مدت یک ساعت هم‌گن‌شد تا محلولی زرد و شفاف حاصل‌شود. به‌طور مشابه، برای تهیه نانو ذرات اکسید روی، مقدار مناسبی از استات

۳-۵- فعالیت فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده از طریق تجزیه فتوکاتالیستی محلول آبی متیل اورانژ (MO) با غلظت‌های مختلف و تحت تابش نور فرابنفش با شدت‌های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، مقادیر از پیش تعیین شده فتوکاتالیست در محلول آبی حاوی متیل اورانژ معلق شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی و با هم‌زن مغناطیسی همگن شد تا تعادل جذب و واجذب بین فاز محلول و جامد برقرار شود. سپس، محلول برای زمان‌های مشخصی تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۴۰۰ نانومتر قرار گرفت و فرآیند فتوکاتالیز در این مدت پایش شد. برای تامین اکسیژن مورد نیاز واکنش‌های رادیکالی، در طول فرآیند تابش، هوا به صورت پیوسته به داخل راکتور تزریق شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط (۱ ± ۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام و به منظور تثبیت دما، راکتور با یک ژاکت آبی احاطه شد. اولین نمونه پس از ۳۰ دقیقه تابش برداشت و نمونه‌های بعدی در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه جمع‌آوری شدند. میزان تخریب رنگ با استفاده از رابطه (۵) محاسبه شد.

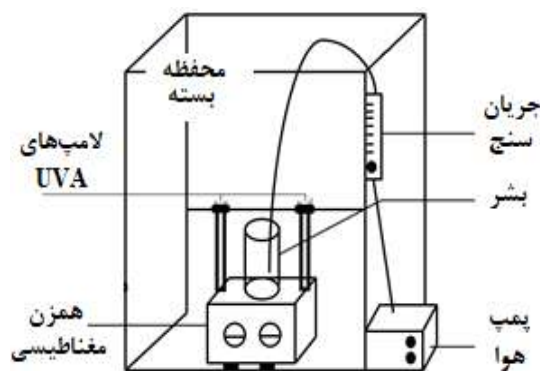
$$\text{درصد تخریب رنگ} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

که C_0 و C_t : به ترتیب غلظت اولیه و لحظه‌ای متیل اورانژ (برحسب میلی گرم بر لیتر) هستند.

۳-۶- طراحی آزمایش

روش رایج برای بهینه‌سازی فرآیندهای چندعاملی، روش تغییر یک عامل در هر بار (One Factor At a Time) است. در این روش، در هر مرحله تنها یکی از عوامل تغییر داده می‌شود، درحالی‌که سایر عوامل ثابت نگه‌داشته می‌شوند. این روش علی‌رغم سادگی، زمان‌بر بوده و معمولاً به بهینه واقعی منجر نمی‌شود، زیرا اثرات متقابل میان متغیرها در آن لحاظ نمی‌شود. به منظور رفع این محدودیت، روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) به عنوان یک رویکرد آماری قدرتمند برای بهینه‌سازی پارامترها با حداقل تعداد آزمایش و امکان بررسی تعاملات بین متغیرها پیشنهاد شده است (طهماسبی و همکاران، ۱۴۰۲). این روش پیش‌تر کارایی خود را در تحلیل فرآیندهای تصفیه شیمیایی به اثبات رسانده است. بر همین اساس، در این پژوهش از نرم افزار Design-Expert نسخه ۱۳ برای طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و ارائه مدل‌های رگرسیونی و بهینه‌سازی شرایط ساخت فتوکاتالیست استفاده شد.

شده بود. به منظور یکنواخت‌سازی محتویات راکتور، از هم‌زن مغناطیسی استفاده شد. برای تابش نور از لامپ‌های UVA با توان ۹ و ۶ وات با طول موج ۳۹۵ نانومتر ساخت شرکت Osram استفاده شد. این لامپ‌ها دارای طول ۱۶۵ میلی‌متر و قطر ۳۲ میلی‌متر بوده و درون یک محفظه تاریک برای جلوگیری از نشت نور به بیرون قرار گرفتند. طبق اطلاعات ارائه شده توسط شرکت Osram، شدت تابش فرابنفش در طول موج ۳۹۵ نانومتر برابر با ۰/۱۴ وات بر مربع گزارش شده است. برای تامین اکسیژن و توزیع یکنواخت آن در محیط واکنش، از یک پمپ هوا استفاده شد. شکل ۲، شماتیک کلی راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- شماتیک راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در این پژوهش

۳-۴- آزمون‌های مشخصه‌یابی

به منظور شناسایی فازهای بلوری و ساختار کریستالی نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه PW1730- PHILIPS ساخت کشور هلند انجام شد. تابش پرتو X با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم توسط منبع $\text{CuK}\alpha$ و در بازه زاویه‌ای ۱۰ تا ۸۰ درجه (2θ) با زمان شمارش ۱ ثانیه برای هر گام اعمال شد. برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطح نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک استفاده شد. کلیه نمونه‌ها پیش از تصویر برداری در خلاء خشک و سپس با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود و بررسی پیوندهای در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) با دستگاه AVATAR ساخت شرکت THERMO کشور آمریکا استفاده شد. نمونه‌ها به صورت قرص KBr آماده شدند و طیف‌ها در ناحیه $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

جدول ۱ محدوده تغییرات این متغیرها را به صورت مقادیر واقعی و کدگذاری شده نشان می‌دهد. برای تحلیل آماری، متغیرهای عددی واقعی (X_1, X_2, X_3, X_4)، براساس معادله (۶) به مقادیر کدگذاری شده (x_1, x_2, x_3, x_4) تبدیل شدند.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (6)$$

که x_i : مقدار کدگذاری شده، X_0 و ΔX : به ترتیب مقدار واقعی، مقدار واقعی در سطح مرکزی و بازه تغییرات هر متغیر هستند.

طراحی آزمایش‌ها با استفاده از طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design) با مقدار $\alpha=0.5$ در چارچوب روش سطح پاسخ انجام شد. در این مطالعه، تاثیر چهار متغیر مستقل شامل شدت تابش نور (X_1) در بازه ۶ تا ۱۸ وات، مدت زمان واکنش (X_2) در بازه ۰.۵ تا ۲.۵ ساعت، غلظت اولیه رنگ (X_3) در بازه ۱۰ ppm تا ۳۰ ppm و مقدار کاتالیست (X_4) در بازه ۰.۱ تا ۰.۹ گرم بر لیتر، در پنج سطح مختلف بر متغیر وابسته (راندمان حذف رنگ) مورد بررسی قرار گرفت. محدوده و سطوح انتخابی متغیرهای مستقل با بررسی مطالعات پیشین تعیین شده‌اند (Xiao et al., 2014; Zheng et al., 2015; Jafari et al., 2016;)

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح انتخابی آن‌ها (مقادیر واقعی و کدگذاری شده) در طراحی آزمایش

متغیر	واحد	نماد	سطوح انتخابی متغیرها (کدگذاری شده و واقعی)				
			مقادیر کد شده				
			-۱	-۰.۵	۰	+۰.۵	+۱
شدت تابش نور	W	X_1	۶	۹	۱۲	۱۵	۱۸
زمان واکنش	h	X_2	۰.۵	۱	۱.۵	۲	۲.۵
غلظت اولیه رنگ	ppm	X_3	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
مقدار کاتالیست	g/L	X_4	۰.۱	۰.۳	۰.۵	۰.۷	۰.۹

برازش مدل چندجمله‌ای توسعه یافته (رابطه (۷))، با استفاده از ضریب تعیین (R^2) بررسی شد. این ضریب میزان تغییرات حول میانگین را که توسط مدل تعیین شده است، اندازه‌گیری می‌کند (براساس رابطه (۸)). همچنین، ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) که براساس رابطه (۹) به دست می‌آید، معیاری از میزان تغییرات حول میانگین است که از طریق آزمایش‌ها تعیین شده و برای تعداد پارامترهای موجود در مدل تعدیل شده است (Shafeeeyan et al., 2012).

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{residual}}{SS_{model} + SS_{residual}} \quad (8)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_{residual}/DF_{residual}}{(SS_{model} + SS_{residual})/(DF_{model} + DF_{residual})} \quad (9)$$

که SS : مجموع مربع‌ها و DF : درجه آزادی هستند.

بررسی معنی‌داری آماری مدل با تعیین نسبت کفایت دقت با استفاده از معادلات (۱۰) و (۱۱) و همچنین با آزمون فیشر (F -test) در نرم‌افزار بررسی شد.

در مجموع، ۳۰ آزمایش به صورت تصادفی (به منظور به حداقل رساندن اثر عوامل کنترل نشده) انجام شد. این طراحی شامل شش تکرار در نقطه مرکزی (مرکز طراحی) بود تا برآورد دقیق تری از خطای آزمایش به دست آید. اطلاعات مربوط به سطوح متغیرهای مستقل در جدول ۱ و نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. چند جمله‌ای درجه دوم (Quadratic Model) که برای پیش‌بینی متغیر وابسته به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و برهمکنش‌های آن‌ها استفاده می‌شود طبق معادله (۷) بیان می‌شود (Davoodi and Shafeeeyan, 2024).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7)$$

که Y : بیانگر پاسخ، n : تعداد عوامل متغیر، β_0 : عرض از مبدا، i, j و ij همراه با β : بیانگر مقدار ضرایب اثرات خطی، Quadratic و برهمکنش عوامل و x_i و x_j : نشان‌دهنده سطوح کدشده متغیرهای مستقل هستند.

تحلیل واریانس (ANOVA) به منظور ارزیابی برازش مدل و شناسایی برهمکنش‌ها بین متغیرها و پاسخ به کار گرفته شد. میزان

هستند.

مدل نهایی پس از حذف پارامترهای غیرمعنی‌دار (از نظر آماری) با استفاده از آزمون F به‌دست آمد. نمودارهای سه‌بعدی پاسخ برای نمایش اثرات فردی و برهمکنش متغیرهای مستقل ارائه شدند. در نهایت، مقادیر بهینه متغیرهای مستقل به‌منظور بیشینه‌سازی مقدار پاسخ تعیین‌شد. همچنین، آزمایش‌های تکمیلی در شرایط بهینه انجام‌شد تا پیش‌بینی حاصل از مدل رگرسیون مورد راستی‌آزمایی قرارگیرد.

$$\text{Adequate Precision} = \frac{\max(Y) - \min(Y)}{\sqrt{\bar{V}(Y)}} \quad (10)$$

$$\bar{V}(Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{V}(Y) = \frac{p\sigma^2}{n} \quad (11)$$

که Y : پاسخ پیش‌بینی‌شده، p : تعداد پارامترهای مدل، σ : میانگین مربعات باقی‌مانده و n : تعداد آزمایش‌ها هستند. این معیار، دامنه مقادیر پیش‌بینی‌شده در نقاط طراحی را با میانگین خطای پیش‌بینی مقایسه می‌کند. نسبت‌هایی بزرگ‌تر از ۴ نشان‌دهنده توانایی مناسب مدل در تمایزگذاری (تفکیک‌پذیری)

جدول ۲- ماتریس طراحی آزمایش و نتایج مربوط به راندمان حذف رنگ متیل اورانژ

ترتیب آزمایش	شدت تابش نور (W) (X_1)	زمان واکنش (hr) (X_2)	غلظت اولیه رنگ (ppm) (X_3)	مقدار کاتالیست (g/L) (X_4)	درصد حذف رنگ (%) (Y)
۱	۱۸	۰/۵	۳۰	۰/۹	۸۱/۱۱
۲	۹	۱/۵	۲۰	۰/۵	۷۷/۴۴
۳	۱۸	۰/۵	۱۰	۰/۹	۸۷/۶۲
۴	۶	۲/۵	۳۰	۰/۱	۵۹/۵۸
۵	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۳	۸۰/۸۷
۶	۶	۰/۵	۱۰	۰/۱	۵۶/۵۱
۷	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۵/۱۱
۸	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۴/۵۴
۹	۱۵	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۸/۷۱
۱۰	۶	۰/۵	۱۰	۰/۹	۶۳/۸۱
۱۱	۶	۲/۵	۱۰	۰/۹	۷۴/۸۵
۱۲	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۷	۸۳/۹۶
۱۳	۱۸	۰/۵	۱۰	۰/۱	۷۸/۵۹
۱۴	۶	۲/۵	۱۰	۰/۱	۶۶/۰۸
۱۵	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۲/۷۹
۱۶	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۳/۶۱
۱۷	۱۲	۲	۲۰	۰/۵	۸۴/۸۱
۱۸	۱۸	۲/۵	۳۰	۰/۱	۸۰/۹۸
۱۹	۱۸	۲/۵	۳۰	۰/۹	۸۵/۳۸
۲۰	۱۸	۰/۵	۳۰	۰/۱	۷۴/۵۲
۲۱	۱۲	۱	۲۰	۰/۵	۸۲/۲۸
۲۲	۶	۲/۵	۳۰	۰/۹	۶۲/۶۱
۲۳	۶	۰/۵	۳۰	۰/۹	۵۴/۰۶
۲۴	۱۸	۲/۵	۱۰	۰/۱	۸۵/۶۷
۲۵	۱۲	۱/۵	۱۵	۰/۵	۸۵/۳۵
۲۶	۱۲	۱/۵	۲۵	۰/۵	۸۱/۹۸
۲۷	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۳/۱۹
۲۸	۶	۰/۵	۳۰	۰/۱	۵۱/۰۲
۲۹	۱۲	۱/۵	۲۰	۰/۵	۸۳/۵۸
۳۰	۱۸	۲/۵	۱۰	۰/۹	۹۶/۲۲

۴- نتایج و بحث

۴-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$

شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ را نشان می‌دهد که در کوره تیوپی با دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده‌اند. در این شکل، الگوی نمونه A مربوط به نسبت وزنی ۱:۳ ($\text{TiO}_2\text{-ZnO}$) و الگوی نمونه B مربوط به نسبت ۳:۱ است. TiO_2 به‌طور معمول در سه فاز کریستالی اصلی آناتاز (تتراگونال)، روتیل (تتراگونال) و بروکیت (ارتورومبیک) ظاهر می‌شود. فاز آناتاز معمولاً به‌عنوان فاز غالب در فرآیند سل-ژل تشکیل می‌شود، درحالی‌که فاز بروکیت عمدتاً به‌عنوان محصول جانبی در محیط‌های اسیدی و در دماهای پایین مشاهده می‌شود (Bakardjieva et al., 2006; Di Paola et al., 2013). فاز روتیل پایدارترین ساختار از نظر ترمودینامیکی محسوب می‌شود، درحالی‌که فازهای آناتاز و بروکیت متاپایدار هستند که معمولاً با افزایش دما به روتیل تبدیل می‌شوند (Di Paola et al., 2013). به‌طور کلی، بروکیت نسبت به آناتاز واکنش‌پذیرتر است، اما تهیه آن به‌صورت خالص و بدون حضور فازهای دیگر نسبتاً دشوار است. به‌همین دلیل مطالعات محدودی بر روی آن انجام شده است. علاوه بر این، فاز آناتاز فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با روتیل دارد، زیرا حداقل باند هدایت بالاتر آن (۰/۲ eV) موجب ایجاد نیروی محرکه بیشتری برای انتقال الکترون به O_2 می‌شود. این ویژگی به موقعیت باند هدایت مربوط است که مستقیماً بر سرعت انتقال الکترون و به تبع آن بر نرخ بازترکیب حامل‌های بار تأثیر می‌گذارد. بنابراین، این پارامتر نقش کلیدی در تعیین عملکرد فتوکاتالیستی ایفا می‌کند. همچنین، گزارش‌هایی حاکی از آن است که فعالیت فتوکاتالیستی فازهای آناتاز و روتیل به‌شدت تحت تأثیر نوع زیرلایه‌های به‌کار رفته قرار دارد (Tryba et al., 2007).

در نمونه‌های کلسینه‌شده، به‌ویژه در نمونه B با درصد وزنی بیشتر TiO_2 ، پیک‌های مشخص فاز آناتاز در زاویه‌های $2\theta^\circ$ حدود $25/3^\circ$ ، $37/8^\circ$ و $48/0^\circ$ مشاهده شدند. همچنین، پیک‌های ضعیف‌تری مربوط به فاز بروکیت ظاهر شد که نشان از حضور این فاز به‌صورت فرعی دارد. علاوه بر این، پیک‌هایی در $2\theta^\circ$ حدود $27/5^\circ$ و $54/3^\circ$ نیز مربوط به فاز روتیل بودند که حاکی از تبدیل جزئی آناتاز به روتیل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است (Bakardjieva et al., 2006). در رابطه با ZnO ، پیک‌های پراش مربوط به این فاز در زوایای استاندارد $2\theta^\circ$ حدود $31/7^\circ$ ، $34/4^\circ$ و $36/2^\circ$ شناسایی شدند. با این حال، برخی از پیک‌های ضعیف ZnO

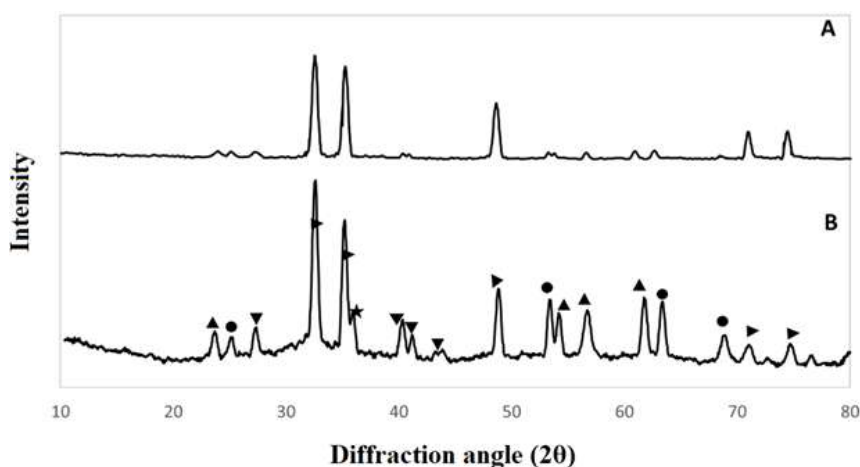
با فازهای TiO_2 تداخل داشته یا به‌طور واضح قابل تفکیک نبودند. نمونه B (با نسبت بالاتر TiO_2) پیک‌های شدیدتر و واضح‌تری از فاز آناتاز را نسبت به نمونه A نشان داد که بیانگر افزایش تبلور TiO_2 با افزایش درصد وزنی آن در ساختار کامپوزیت است.

شدت پیک‌های XRD در نمونه‌های مختلف با درصد‌های متفاوت TiO_2 نشان داد که افزایش محتوای TiO_2 باعث تقویت پیک‌های آناتاز شده، درحالی‌که شدت پیک‌های مربوط به ZnO نسبتاً کاهش یافته است. این امر می‌تواند به افزایش نظم بلوری TiO_2 و تأثیر آن بر ساختار کلی کامپوزیت نسبت داده شود. همچنین، با افزایش درصد وزنی نانوذرات TiO_2 اضافه‌شده به ماتریس سل، شدت پیک‌های XRD افزایش یافت. نمونه B با $33/3\%$ وزنی TiO_2 ، پیک‌های XRD شدید و مشخصی نشان داد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش محتوای TiO_2 باعث افزایش وضوح و شدت پیک‌های فاز آناتاز شده است. به‌طور کلی، حضور فازهای آناتاز، بروکیت و روتیل در کنار ZnO در نمونه‌های سنتز شده نشان‌دهنده ایجاد یک سیستم چندفازی است که می‌تواند در افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نقش مؤثری ایفا کند. فاز آناتاز به‌دلیل موقعیت مناسب‌تر باند هدایت (حدود ۰/۲ eV بالاتر از روتیل) و کاهش نرخ بازترکیب حامل‌های بار، معمولاً فعالیت فتوکاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهد. بنابراین، تشکیل غالب فاز آناتاز در این ساختار می‌تواند عاملی کلیدی در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نهایی باشد.

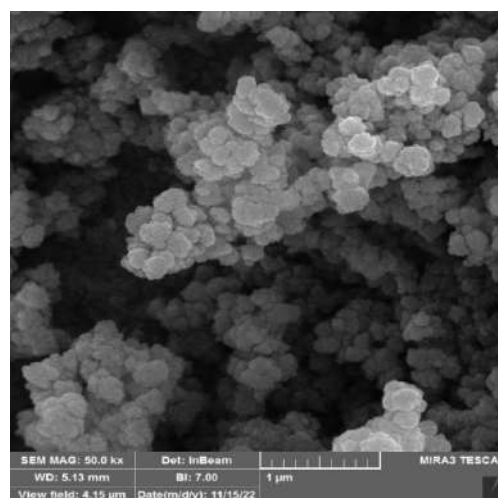
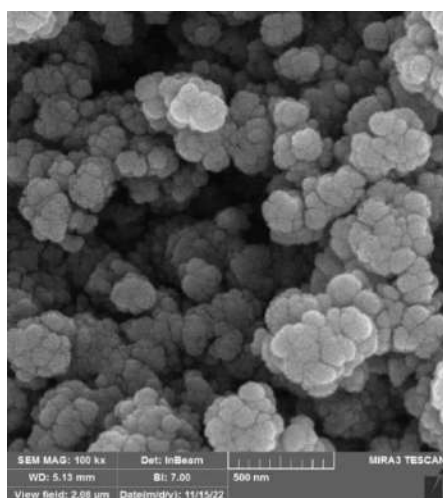
بررسی مورفولوژی سطح نانوذرات سنتز شده $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. شکل ۴ تصاویر FESEM نمونه B را در دو بزرگنمایی متفاوت نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ساختاری خوشه‌ای و گل‌کلمی شکل هستند که حاصل رشد تجمعی و ناهمگن نانوذرات در حین فرآیند سنتز است. این تجمعات احتمالاً به‌علت نیروی واندروالسی بالا بین نانوذرات و همچنین انرژی سطحی زیاد آن‌ها رخ داده است. از تصاویر مشخص است که ذرات دارای ابعاد نانومتری هستند و ساختاری متخلخل و تا حدودی آگلومره دارند. آگلومره شدن جزئی می‌تواند به افزایش سطح ویژه منجر شود که یک ویژگی مطلوب برای کاربردهای فتوکاتالیستی محسوب می‌شود. این ساختار متخلخل، امکان دسترسی بهتر آلاینده‌ها به سطح فعال کاتالیست را فراهم می‌سازد و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد. براساس مطالعات پیشین از جمله پژوهش‌های Asadzadeh Patehkhori et al. (2021)، افزایش دمای کلسینه‌سازی موجب رشد اندازه حفرات و در برخی موارد افزایش تبلور ذرات می‌شود.

فراهم کرده است. در مجموع، نتایج FESEM نشان‌دهنده‌ی موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانوکامپوزیت B با ساختاری مناسب برای کاربردهای تصفیه‌ای و فتوکاتالیستی است.

در نمونه حاضر (B)، عملیات کلسینه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت‌گرفته که شرایط مناسبی برای شکل‌گیری فازهای کریستالی مطلوب و همچنین ایجاد حفرات بین ذره‌ای



شکل ۳- الگوهای XRD از $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C: (A) TZ3 و (B) T3Z (●: آناتاز، ▼: روتایل، ▲: بروکیت، ►: ZnO ، ★: ZnTiO_3)



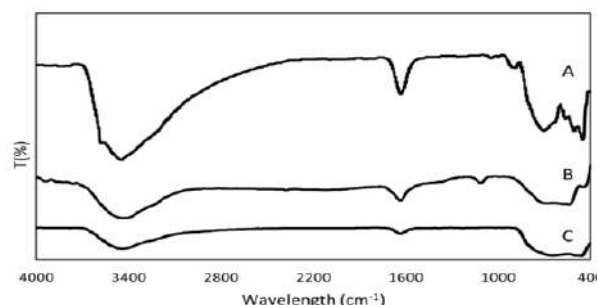
شکل ۴- تصاویر FESEM مربوط به نانوذره B سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در دو بزرگنمایی متفاوت

هیدروکسیل است. همچنین پیک جذب در $1636/18 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش خمشی پیوند (H-OH) نسبت داده می‌شود که مؤید حضور آب جذب‌شده در ساختار نانوذرات است. در نواحی $1112/94$ و $2113/97$ و $2374/34$ به ترتیب پیک‌هایی مشاهده می‌شود که به ارتعاشات پیوندهای C-H، C=C و C=O نسبت داده می‌شوند (Zakir et al., 2025). این گروه‌های عاملی می‌توانند از بقایای ترکیبات آلی پیش‌ساز یا حلال مورداستفاده در فرایند سنتز ناشی شده باشند. نتایج حاصل از تحلیل FTIR وجود پیوندهای شیمیایی مشخص را بین TiO_2 و ZnO تأیید می‌کند که نشان‌دهنده هیبریداسیون موفق این دو نیمه‌رسانا در ساختار

تغییرات شیمیایی سطح نانوذرات TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR در ناحیه 400 تا 4000 cm^{-1} بررسی شد (شکل ۵). هر پیک مشاهده‌شده در این طیف نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی خاصی در ساختار نمونه‌ها است. در نمونه کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ، پیک مشاهده شده در $446/38 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی Zn-O و پیک $542/63 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات گروه O-Ti-O است (Bui et al., 2020). پیک گسترده‌ای در ناحیه $3438/23 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH-) نسبت داده می‌شود که معمولاً ناشی از جذب مولکول‌های آب یا گروه‌های سطحی

نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (نمونه B)، مجموعه‌ای از مدل‌های رگرسیونی با استفاده از طراحی آزمایش توسعه یافتند. در این مدل‌ها، راندمان حذف رنگ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل شامل شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش در نظر گرفته شد. مدل رگرسیونی پیشنهادی نرم‌افزار شامل یک مقدار ثابت، ترم‌های خطی، درجه دوم و برهم‌کنش بین پارامترها است که به منظور ارزیابی تأثیرات انفرادی و متقابل این عوامل بر عملکرد فتوکاتالیستی توسعه یافته است. شاخص‌های آماری برازش و دقت مدل از جمله ضریب تعیین (R^2)، R^2 تعدیل شده و R^2 پیش‌بینی شده در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مقادیر این شاخص‌ها نشان‌دهنده دقت و اعتبار مدل آماری ارائه شده است. مقدار بالای ضریب تعیین R^2 نشان می‌دهد که حدود ۹۹/۸۲٪ از تغییرات مربوط به تخریب رنگ توسط مدل توضیح داده می‌شود، درحالی‌که هم‌خوانی قوی بین مقادیر R^2 تعدیل شده و R^2 پیش‌بینی شده (اختلاف کمتر از ۰/۲)، عملکرد پیش‌بینی بسیار مطلوب مدل را تأیید می‌کند. مقدار کفایت دقت مدل برابر با ۹۵/۲۲ بوده که به مراتب بیشتر از حداقل آستانه قابل قبول ۴ است، و این امر نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز قوی و قابلیت بالای مدل در بهینه‌سازی فرآیند است. علاوه بر این، ضریب پراکندگی برابر با ۰/۸۶٪ و انحراف معیار برابر با ۰/۶۷ گزارش شده است که همگی بر پایداری و اعتبار مدل تأکید دارند. نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهند که مدل توانایی بالایی در توصیف دقیق رفتار سیستم داشته و قابلیت پیش‌بینی پاسخ را در شرایط تجربی مشابه و جدید دارا است.

نهایی است. همچنین، با افزایش نسبت TiO_2 ، شدت پیک در ناحیه $1636/18 \text{ cm}^{-1}$ افزایش یافته که به افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطحی نسبت داده می‌شود. این تغییرات می‌تواند در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی موثر باشد. براساس مقایسه با نتایج گزارش شده در مطالعه (Menazea and Awwad (2020) پیک‌های مشاهده شده به خوبی با طیف FTIR ترکیبات TiO_2 و ZnO مطابقت دارند و اعتبار ساختار سنتز شده را تأیید می‌کنند. لازم به ذکر است که با افزایش درصد ZnO ، شدت پیک‌های مربوط به Zn-O در ناحیه پایین‌تر از 500 cm^{-1} بیشتر نمایان می‌شود، درحالی‌که افزایش TiO_2 باعث تقویت پیک‌های اختصاصی آن در ناحیه بالاتر از 500 cm^{-1} می‌شود.



شکل ۵- طیف FTIR مربوط به نمونه‌های نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$:
A: TZ3؛ B: $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ؛ و C: TiO_2

۴-۲- بررسی اثر متغیرهای عملیاتی بر راندمان حذف رنگ با استفاده از تحلیل‌های آماری

براساس نتایج حاصل از واکنش فتوکاتالیستی در حضور

جدول ۳- شاخص‌های آماری برازش و دقت مدل برای پیش‌بینی راندمان حذف رنگ

مقدار	شاخص	مقدار	شاخص	مقدار	شاخص
۸۵/۹۸	ضریب پراکندگی (%)	۹۵/۲۲	کفایت دقت	۰/۹۹۸۲	R^2
۲۵/۱	مجموع مربعات خطای پیش‌بینی شده	۰/۶۶۷۲	انحراف معیار	۰/۹۹۶۶	R^2 تعدیل شده
		۷۷/۵۹	میانگین	۰/۹۹۳۳	R^2 پیش‌بینی شده

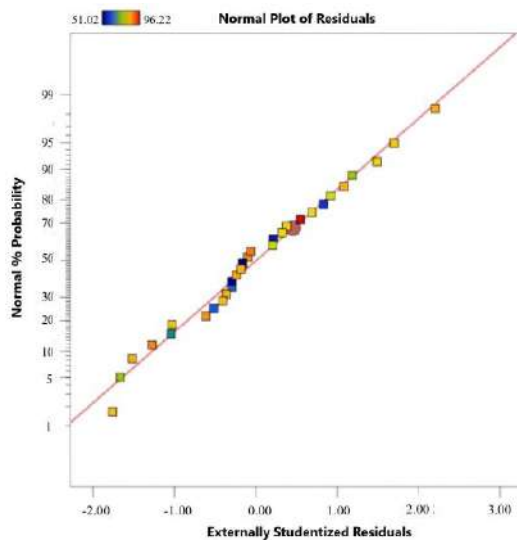
یک خط مستقیم تضمین می‌کند که باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی (یعنی تفاوت بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده، تقسیم بر انحراف معیار تخمینی آن باقی‌مانده، که با حذف داده موردنظر از مدل محاسبه شده است) از توزیع نرمال پیروی می‌کنند. این نوع باقی‌مانده معیاری دقیق‌تر نسبت به فاصله هر نقطه از مدل رگرسیون است، زیرا تأثیر آن نقطه بر مدل حذف می‌شود و بنابراین برای شناسایی نقاط پرت (outliers) و نقاط با نفوذ بالا (influential points) بسیار مناسب است. نتایج ارائه شده

دقت مدل در پیش‌بینی بازده حذف رنگ در شکل‌های ۶-الف تا ۶-د نشان داده شده است. شکل ۶-الف پراکنش پاسخ‌های پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی را نمایش می‌دهد. خوشه‌بندی نزدیک نقاط داده در اطراف خط قطری بیانگر توافق بسیار خوب بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده بوده و بر کارآمدی مدل در بهینه‌سازی فرآیند فتوکاتالیستی در دامنه شرایط تعریف شده تجربی صحنه می‌گذارد. شکل ۶-ب نشان‌دهنده نمودار باقی‌مانده در مقابل احتمال نرمال است. جای‌گیری نقاط بر روی

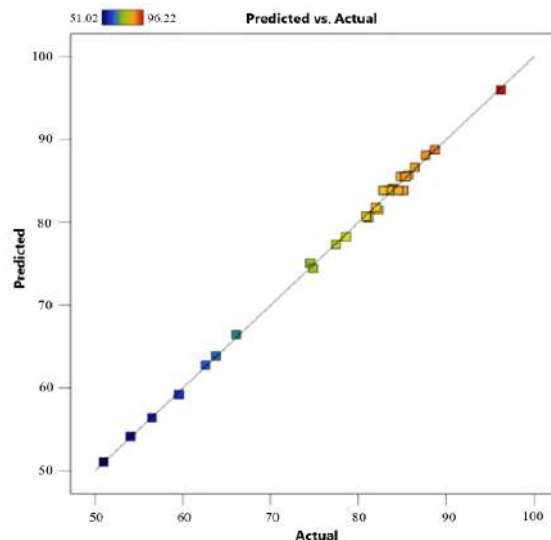
شکل ۶-د نمودار باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی را نشان می‌دهد. این باقی‌مانده‌ها بیانگر میزان انحراف مقدار واقعی از مقدار پیش‌بینی شده به واحد انحراف معیار هستند، با این تفاوت که تأثیر داده موردنظر در مدل حذف شده است. بنابراین دقت بیشتری در شناسایی نقاط پرت و داده‌های با نفوذ بالا دارند. همان‌طور که در شکل ۶-د مشخص است، همه باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی در بازه در بازه -4 و $+4$ قرار دارند که نشان می‌دهد مدل برازش یافته دقت مناسبی در پیش‌بینی پاسخ آزمایشی داشته و هیچ داده پرت یا غیرعادی‌ای شناسایی نشده است. این موضوع نشان‌دهنده صحت و کفایت مدل ارائه شده برای تطبیق با داده‌های تجربی است.

در شکل ۶-ب نشان می‌دهد که هیچ نشانه‌ای از غیرنرمال بودن باقی‌مانده‌های خارجی وجود ندارد و داده پرت یا نقطه با نفوذ غیرعادی که باعث تخطی از فرضیات نرمال بودن یا استقلال خطاها شود، مشاهده نشد.

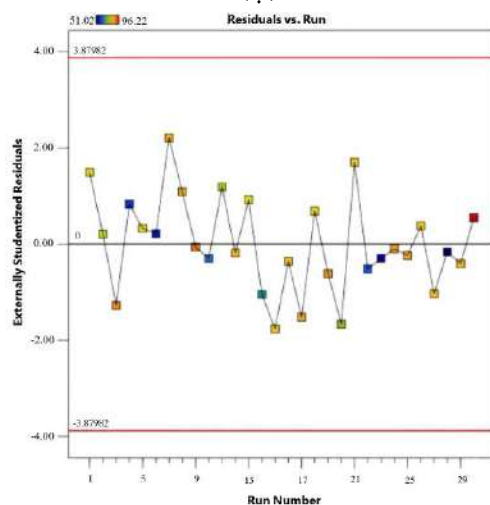
شکل ۶-ج باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی را در برابر نرخ واکنش پیش‌بینی شده نشان می‌دهد. الگوی پراکندگی تصادفی این نقاط و قرارگیری تمامی مقادیر در بازه -4 و $+4$ انحراف معیار بیانگر این است که فرض یکنواختی واریانس رعایت شده و مدل از نظر نوسانات باقی‌مانده‌ها پایدار است. همچنین، هیچ نقطه پرت یا غیرعادی شناسایی نشد که بتواند نشان‌دهنده اختلال در کیفیت مدل باشد. در نتیجه، از دیدگاه باقی‌مانده‌های خارجی، مدل از انطباق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است.



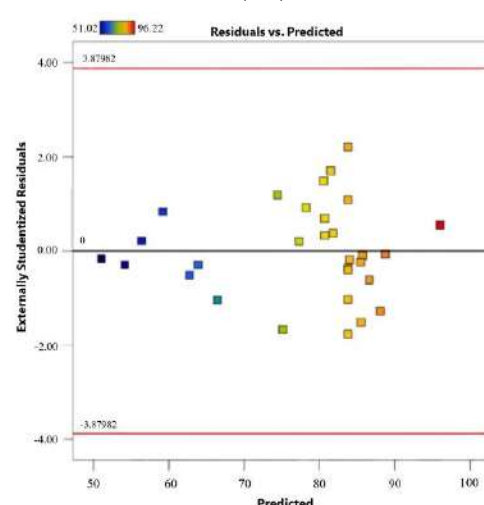
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

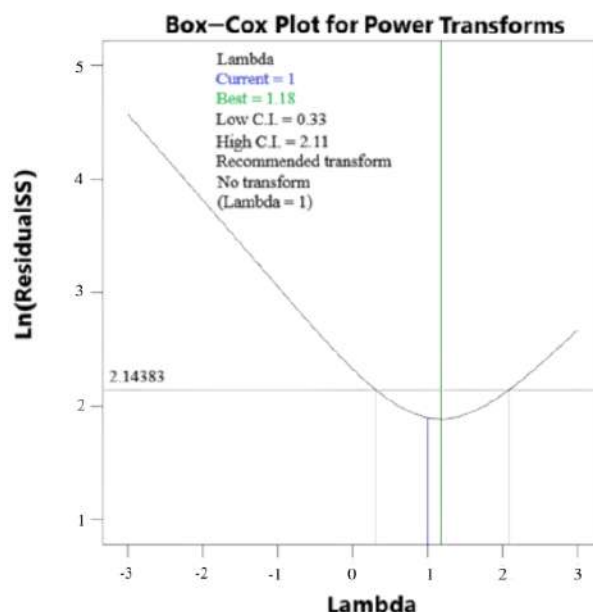
شکل ۶- نمودارهای تشخیصی برای ارزیابی برازش مدل: (الف) نمودار پراکندگی مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی؛ (ب) نمودار احتمال نرمال و باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی برای متغیر پاسخ؛ (ج) نمودار نرخ پیش‌بینی شده در برابر باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی؛ و (د) نمودار باقی‌مانده‌های استاندارد شده خارجی برای بررسی نقاط پرت و صحت برازش مدل

متغیرهای فرآیند، آنالیز واریانس (ANOVA) بر روی داده‌ها انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آمده است. ANOVA یک تکنیک آماری است که تغییرات کلی موجود در یک مجموعه داده را به اجزای تشکیل‌دهنده‌ای که مربوط به منابع خاصی از تغییرات هستند تقسیم می‌کند. این روش امکان آزمون فرضیه‌ها را براساس پارامترهای مدل فراهم می‌سازد. مقدار بسیار کوچک ضریب احتمال ($p\text{-value} < 0.0001$) و هم‌چنین فیشر محاسبه شده ($F\text{-value} = 604/14$)، نشان می‌دهد که مدل از نظر آماری بسیار معنادار است. ضریب احتمال کمتر از ۰/۰۵ و مقدار فیشر بزرگتر از ۱ نشان می‌دهد که مدل یا پارامتر موردنظر در سطح اطمینان ۹۵٪ از نظر آماری معنادار بوده و برای پیش‌بینی مقادیر پاسخ مناسب هستند (Shafeeyan et al., 2012).

ارزیابی اهمیت هر یک از پارامترها براساس ضریب احتمال و مقدار فیشر محاسبه‌شده در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان‌داد که شدت تابش نور (X_1) و زمان واکنش (X_2) بیشترین تأثیر را بر راندمان تجزیه رنگ داشتند و پس از آن به ترتیب غلظت اولیه رنگ (X_3) و مقدار کاتالیزور (X_4) در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. برخی از ترم‌های مربوط به اثرات متقابل (مانند X_1X_2 و X_1X_3 و X_1X_4 و X_2X_3 و X_2X_4 و X_3X_4) و هم‌چنین اثرات درجه دوم (مانند X_1^2 و X_4^2) نیز از نظر آماری معنادار بودند. مقادیر $F\text{-value}$ حاصل برای این ترم‌ها دلالت بر نقش غیرخطی مهم آن‌ها در فرآیند تجزیه دارد. عدم برازش یکی از معیارهای ارزیابی قابلیت مدل در تطابق با نتایج تجربی است. نتایج حاصل با تأکید بر غیرمعنادار بودن عدم برازش (با توجه به مقدار $p\text{-value}$ بزرگتر از ۰/۱) نشان می‌دهد که مدل ارائه‌شده برای پیش‌بینی نتایج تجربی مناسب است. مدل نهایی پس از حذف مؤلفه‌های غیرمعنادار از نظر آماری با معادله رگرسیون چند جمله‌ای مرتبه دوم زیر با استفاده از ضرایب تعیین‌شده به صورت معادله (۱۲) به دست می‌آید. مقادیر ضرایب منفی در این معادله کدشده نشان‌دهنده همبستگی متضاد بین متغیرها است، درحالی‌که ضرایب مثبت دلالت بر یک رابطه هم‌افزایی بین متغیرها دارد.

$$Y_{\text{(معادله کد شده)}} = 83.85 + 11.41x_1 + 4.02x_2 - 3.68x_3 + 3.35x_4 - 0.64x_1x_2 + 0.554x_1x_3 + 0.590x_1x_4 - 0.467x_2x_3 - 1.11x_3x_4 - 3.24x_1^2 - 5.88x_4^2 \quad (12)$$

نمودار تبدیل Box-Cox (شکل ۷) یک ابزار تشخیصی است که برای تعیین مناسب‌ترین تبدیل توانی به منظور پایداری واریانس و بهبود نرمال بودن باقی‌مانده‌ها در مدل‌های رگرسیونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، پارامتری به نام لامبدا (λ) به گونه‌ای بهینه می‌شود که مجموع مربعات باقی‌مانده‌ها را به حداقل رسانده و برازش بهتری بین مدل و داده‌های تجربی فراهم آورد. مقدار مثبت لامبدا برای اصلی داده‌های پاسخ را حفظ می‌کند، درحالی‌که مقدار منفی لامبدا منجر به معکوس شدن منحنی می‌شود. کمترین نقطه روی منحنی Box-Cox معرف مقدار بهینه لامبدا است که تبدیل متناظر با آن، بیشترین انطباق با فرض‌های واریانس ثابت (هم‌واریانسی) و توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها را دارد (Silviana et al., 2019). در این نمودار، خط آبی مسیر تبدیل مدل را نمایش می‌دهد، خط سبز مقدار لامبدای بهینه را مشخص می‌کند و خطوط قرمز نیز بازه اطمینان ۹۵ درصدی را نشان می‌دهند. اگر بازه اطمینان ۹۵٪ حول این مقدار لامبدا شامل عدد ۱ باشد، آن‌گاه نرم‌افزار تبدیل خاصی را توصیه نمی‌کند. همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، داده‌های این تحقیق نیازی به هیچ‌گونه تبدیلی نداشت، زیرا مقدار $\lambda = 1$ (خط آبی) در بازه اطمینان ۹۵٪ قرار گرفته بود. این نتیجه، صحت آماری مدل پیشنهادی و هم‌راستایی آن با فرضیات رگرسیون را تأیید می‌کند.



شکل ۷- نمودار تبدیل Box-Cox برای متغیر پاسخ

به منظور ارزیابی کیفیت مدل آماری توسعه‌یافته، بررسی معناداری ترم‌های منفرد مدل و شناسایی برهم‌کنش بین

جدول ۴- تجزیه و تحلیل واریانس برای راندمان حذف رنگ به دست آمده با روش CCD

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر (F-value)	ضریب احتمال (p-value)	معناداری
مدل	۳۷۶۴/۹۲	۱۴	۲۶۸/۹۲	۶۰۴/۱۴	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_1	۲۱۴۷/۱۹	۱	۲۱۴۷/۱۹	۴۲۳۸/۷۱	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_2	۲۶۷/۱۳	۱	۲۶۷/۱۳	۶۰۰/۱۱	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_3	۲۲۳/۸۵	۱	۲۲۳/۸۵	۵۰۲/۸۹	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_4	۱۸۴/۹۱	۱	۱۸۴/۹۱	۴۱۵/۳۹	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_1X_2	۶/۶۴	۱	۶/۶۴	۱۴/۹۲	۰/۰۰۱۵	معنادار
X_1X_3	۴/۹۲	۱	۴/۹۲	۱۱/۰۵	۰/۰۰۴۶	معنادار
X_1X_4	۵/۵۸	۱	۵/۵۸	۱۲/۵۴	۰/۰۰۳۱	معنادار
X_2X_3	۳/۴۹	۱	۳/۴۹	۷/۸۳	۰/۰۱۳۵	معنادار
X_2X_4	۰/۲۱	۱	۰/۲۱	۰/۴۵	۰/۵۱۲۶	غیر معنادار
X_3X_4	۱۹/۳۴	۱	۱۹/۳۴	۴۳/۴۴	$< ۰/۰۰۰۱$	معنادار
X_1^2	۱/۷۵	۱	۱/۷۵	۳/۹۲	۰/۰۶۶۴	معنادار
X_2^2	۰/۳۲	۱	۰/۳۲	۰/۷۱	۰/۴۱۲۶	غیر معنادار
X_3^2	۰/۱۳	۱	۰/۱۳	۰/۲۹	۰/۵۹۹۱	غیر معنادار
X_4^2	۵/۷۵	۱	۵/۷۵	۱۲/۹۲	۰/۰۰۲۷	
باقیمانده‌ها	۶/۶۸	۱۵	۰/۴۴			
عدم برازش	۲/۹۴	۱۰	۰/۲۹	۰/۳۹	۰/۹۰۲۳	غیر معنادار
خطای خالص	۳/۷۴	۵	۰/۷۵			
کل تصحیح شده	۳۷۷۱/۶۱	۲۹				

ارتقای راندمان حذف دارد، خصوصاً در غلظت‌های پایین‌تر رنگ، که شیب افزایش راندمان محسوس‌تر است. این پدیده را می‌توان با افزایش تولید رادیکال‌های فعال به واسطه افزایش فوتون‌های ورودی به سیستم توجیه کرد. در غلظت‌های بالا، اثر مثبت شدت تابش کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش نفوذ فوتون‌ها به عمق محلول (افزایش جذب نور توسط مولکول‌های رنگ) و همچنین تجمع مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیست و اشباع شدن آن است. در شکل ۸-ب اثر متقابل شدت تابش نور و مقدار کاتالیست بررسی شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش هر دو عامل، راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد تا زمانی که مقدار کاتالیست به ۶۲/۰ گرم بر لیتر برسد. پس از آن، افزایش بیشتر مقدار کاتالیست نه تنها بهبود راندمانی ایجاد نمی‌کند بلکه به دلیل افزایش کدورت سوسپانسیون، افزایش پراکندگی و ممانعت از نفوذ نور، منجر به تضعیف فرآیند فعال‌سازی نوری می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، واکنش فتوکاتالیستی تحت تابش نور شدیدتر عملکرد بهتری دارد، چرا که جفت‌های الکترون-حفره بیشتری فعال شده و راندمان تجزیه را افزایش می‌دهند.

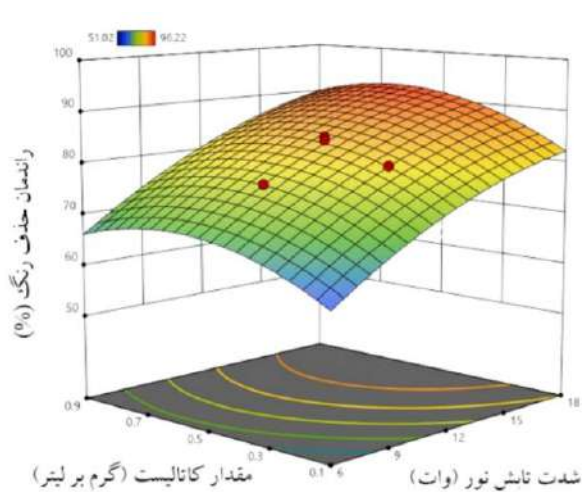
شکل ۸-ج نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش، فرصت کافی برای تعامل بین مولکول‌های آلاینده و رادیکال‌های فعال فراهم و منجر به افزایش پیوسته راندمان حذف رنگ شده است.

فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده از طریق بررسی توانایی آن در حذف رنگ متیل اورانژ تحت تابش نور فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا، ترکیبی از سطوح مختلف شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست و زمان واکنش به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست، مدنظر قرار گرفت. تجزیه فتوکاتالیستی ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی متیل اورانژ با غلظت‌های ۱۰-۳۰ ppm در حضور ۰/۱-۰/۹ گرم از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ و در بازه‌های زمانی مختلف انجام گرفت. میانگین راندمان حذف رنگ تحت تابش نور فرابنفش حدود ۸۴/۲٪ بود و در نمونه بهینه، حداکثر حذف رنگ ۹۶/۳٪ مشاهده شد. بهترین روش برای بیان تأثیر پارامترهای شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست و زمان واکنش بر راندمان حذف رنگ، تولید نمودارهای سطح پاسخ براساس معادله مدل است. برای این منظور، از ضرایب خطی، درجه دوم، و متقاطع در مدل چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد تا نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ و نمودارهای کانتور دوبعدی ترسیم شوند.

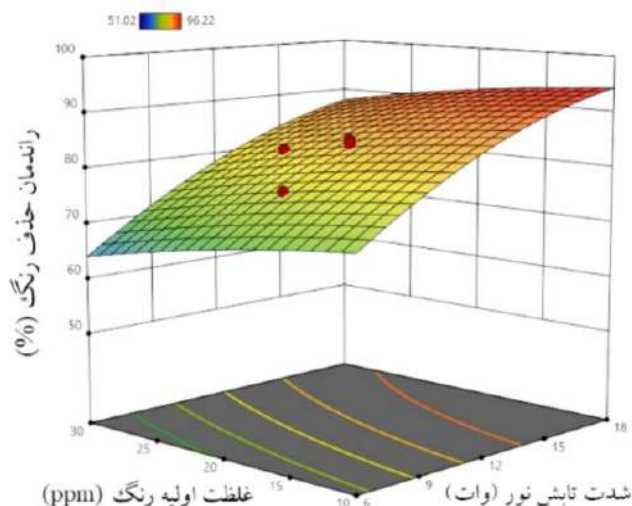
شکل‌های ۸-الف تا ۸-د سطوح پاسخ سه‌بعدی حاصل از برهم‌کنش این پارامترها را نشان می‌دهند. شکل ۸-الف تأثیر متقابل شدت تابش نور و غلظت اولیه رنگ بر راندمان حذف متیل اورانژ نشان می‌دهد. افزایش شدت تابش نور تأثیر به‌سزایی در

اسید قرمز ۱۴ در آب با استفاده از ZnO گزارش شده است. همچنین Wang et al. (2013) نتایج مشابهی در حذف رنگ‌های متنوع از جمله متیل اورانژ، رودامین B، قرمز کنگو و متیلن بلو با استفاده از کامپوزیت $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ گزارش کرده‌اند. در شکل ۸-۵، مشاهده می‌شود که افزایش غلظت رنگ به‌طور کلی باعث کاهش بازده حذف شده است، درحالی‌که افزایش غلظت کاتالیست تا رسیدن به مقدار بهینه باعث بهبود عملکرد فرآیند شده است. همانند توضیحات پیشین، در غلظت‌های بالاتر رنگ، نور کمتری به سطح کاتالیست می‌رسد و احتمال اشباع آن نیز افزایش می‌یابد. این نمودار تأثیر متقابل منفی دو پارامتر را به‌خوبی نشان می‌دهد، به‌ویژه در شرایطی که هر دو متغیر در سطح بالا قرار دارند.

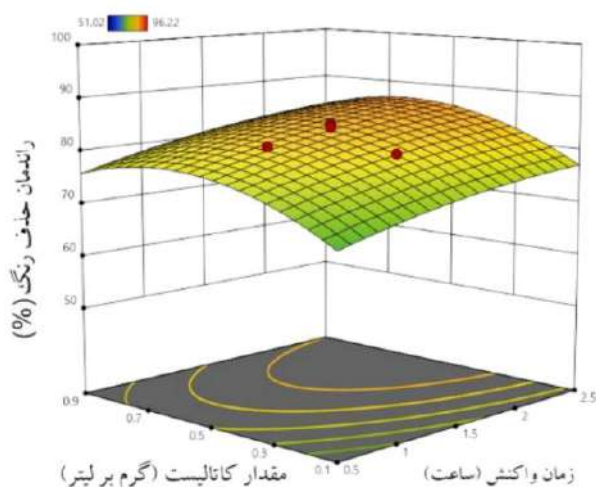
غلظت کاتالیست نیز همانند نمودار ۸-ب، تا حد مشخصی (بیشینه عملکرد در مقدار ۰/۶۲ گرم بر لیتر) باعث افزایش راندمان شده است. با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست در غلظت‌های بالاتر، کاهش در حذف رنگ مشاهده شد. این امر نیز به‌علت محدودیت جذب نور در غلظت‌های زیاد کاتالیست قابل توجه است. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گرفت که افزایش مقدار کاتالیست تنها تا رسیدن به مقدار بهینه منجر به افزایش مکان‌های فعال سطحی و ارتقای راندمان می‌شود. همچنین، احتمال مهار رادیکال‌های OH بر سطح کاتالیست افزایش‌یافته که بر کاهش بازده در مقادیر بالاتر کاتالیست تأثیرگذار است. نتایج مشابهی توسط Daneshvar et al., (2004) برای تجزیه رنگ آزو



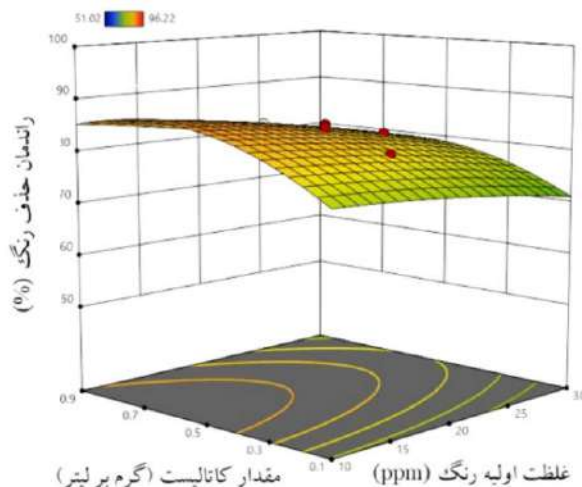
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۸ - نمودارهای سطح سه‌بعدی به‌دست آمده برای بررسی اثرات متقابل متغیرهای فرآیند بر راندمان حذف رنگ: (الف) اثر متقابل غلظت اولیه رنگ و شدت تابش؛ (ب) اثر متقابل مقدار کاتالیست و شدت تابش؛ (ج) اثر متقابل مقدار کاتالیست و زمان واکنش؛ و (د) اثر متقابل مقدار کاتالیست و غلظت اولیه رنگ

برای ارزیابی دقت معادله مرتبه دوم، سه آزمایش اضافی با استفاده از نتایجی که تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شده با RSM تهیه شده بودند، انجام شد. میانگین مقادیر آزمایش‌های مکرر و نتیجه پیش‌بینی شده در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، خطای انحراف بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده از مدل CCD (رگرسیون) تطابق مناسب میان عملکرد واقعی سیستم و مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل را نشان می‌دهد.

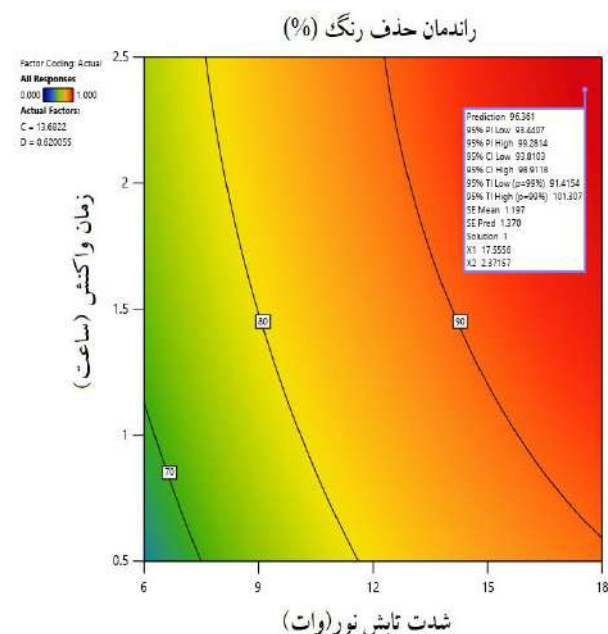
جدول ۵- مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی برای میزان حذف

رنگ در شرایط بهینه		
مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل (%)	متوسط مقادیر تجربی (%)	خطای نسبی (%)
۹۶/۳۶	۹۴/۱۲	۲/۳۲

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش سطح پاسخ به‌منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی مؤثر بر کارایی فتوکاتالیستی نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ سنتز شده به‌روش سل-ژل در حذف رنگ متیل اورانژ از محیط آبی استفاده شد. بر این منظور، یک مدل چند جمله‌ای درجه دوم توسعه‌یافت تا بازده حذف رنگ (به‌عنوان متغیر پاسخ) را براساس متغیرهای مستقل شامل شدت تابش نور، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش و مقدار کاتالیست پیش‌بینی نماید. نتایج تحلیل واریانس نشان‌داد که شدت تابش نور به‌عنوان تأثیرگذارترین پارامتر بر راندمان حذف رنگ شناخته می‌شود؛ با این‌حال، در غلظت‌های بالای رنگ، اثر مثبت آن به‌دلیل کاهش نفوذ فوتون‌ها در عمق محلول و تجمع مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیست کاهش‌یافت. نتایج نشان‌داد، بیشینه راندمان حذف رنگ برابر با ۹۶/۳۶٪ در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه متیل اورانژ برابر با ۱۳/۶۸ ppm، مقدار کاتالیست برابر با ۰/۶۲ گرم بر لیتر، زمان تابش UVA به مدت ۲/۳۷ ساعت با شدت ۱۷/۵۵ وات و نسبت وزنی ۱:۳ از TiO_2 به ZnO حاصل شد. مقایسه بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل رگرسیونی حاکی از هم‌خوانی بسیار مطلوب میان آن‌ها بود. این موضوع دلالت بر دقت و قابلیت اعتماد بالای مدل توسعه‌یافته در پیش‌بینی عملکرد سیستم فتوکاتالیستی در محدوده متغیرهای مورد بررسی دارد. در مجموع، نتایج این تحقیق می‌تواند مبنایی ارزشمند برای طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های تصفیه پیشرفته

به‌منظور شناسایی ترکیب بهینه از متغیرهای فرآیند که در آن بیشینه بازده حذف رنگ حاصل می‌شود، جعبه‌ابزار بهینه‌سازی پاسخ موجود در نرم‌افزار Design-Expert برای روش CCD استفاده شد. بهینه‌یابی با استفاده از قابلیت پیش‌بینی نقطه‌ای (Point prediction) و تابع مطلوبیت (Desirability function) نرم‌افزار انجام گرفت. این ابزار، شرایط عملیاتی بهینه را از طریق بیشینه‌سازی متغیر پاسخ (بازده حذف رنگ) و در عین حال حفظ پارامترهای ورودی- شامل غلظت اولیه رنگ، مقدار کاتالیست، شدت تابش نور و زمان واکنش در محدوده‌های مطالعه شده، تعیین می‌کند. تابع مطلوبیت که از صفر (کمترین مطلوبیت) تا یک (بیشترین مطلوبیت) مقدار می‌گیرد، در تحقیق حاضر برای رسیدن به بیشینه مقدار پاسخ تنظیم شد. بر این اساس، شرایط بهینه پیش‌بینی شده با بالاترین مقدار مطلوبیت عبارت بودند از: غلظت اولیه رنگ ۱۳/۶۸ ppm، مقدار کاتالیست ۰/۶۲ گرم بر لیتر، شدت تابش نور برابر با ۱۷/۵۵ وات و زمان واکنش به مدت ۲/۳۷ ساعت. در این شرایط بهینه، مدل پیش‌بینی کرد که بازده حذف رنگ به‌میزان ۹۶/۳۶٪ خواهد رسید. شکل ۹ نمودار کانتور حاصل از مدل را نشان می‌دهد که سطح پاسخ متغیرهای مورد مطالعه و ناحیه بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده حذف رنگ را ترسیم می‌کند. این یافته‌ها، پایه‌ای ارزشمند برای توسعه صنعتی و ارتقای بیشتر این فرآیند فراهم کرده و استفاده از روش سطح پاسخ را به‌عنوان ابزاری مؤثر در بهینه‌سازی سیستم‌های پیشرفته تصفیه فتوکاتالیستی تأیید می‌نماید.



شکل ۹ - نمودار کانتور نشان‌دهنده راندمان حذف رنگ به‌عنوان تابعی از متغیرهای مورد بررسی

برپایه فتوکاتالیست‌های نانوساختار فراهم آورد.

۶- اظهارنامه

در هیچ یک از مراحل تهیه و نگارش این مقاله از ابزار هوش مصنوعی استفاده نشده است.

۷- مراجع

- V., (2020), "Preparation of conjugated polyvinyl chloride/TiO₂ nanotubes for Rhodamine B photocatalytic degradation under visible light", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(10), 2707-2714, <https://doi.org/10.1002/jctb.6466>.
- Dai, M., Yang, C., Yang, L., Lin, Y., He, S., Li, X., Niu, Q., and Wu, S., (2025), "Performances and mechanisms of catalytic ozonation for paint wastewater via catalysts of Fe-Mn deposited within graphitized beads of γ -Al₂O₃", *Journal of Cleaner Production*, 495, 145099, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145099>.
- Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A., (2004), "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2-3), 317-322, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2).
- Davoodi, Y., and Shafeeyan, M.S., (2024), "Tailoring photocatalytic performance through Fe-doped TiO₂/ZnO for effective remediation of organic contaminants", *Water Resources and Industry*, 31, 100239, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100239>.
- Di Paola, A., Bellardita, M., and Palmisano, L., (2013), "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst", *Catalysts*, 3, 36-73, <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- Enayati Ahangar, L., Movassaghi, K., Emadi, M., and Yaghooobi, F., (2016), "Photocatalytic application of TiO₂/SiO₂-based magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂) for reusing of textile wastewater", *Nanochemistry Research*, 1(1), 33-39, <https://doi.org/10.7508/ncr.2016.01.004>.
- Helmy, E.T., El Nemr, A., Mousa, M., Arafa, E., and Eldafrawy, S., (2018), "Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C, S co-doped TiO₂ nanoparticles", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(2), 116-127, <https://doi.org/10.22090/jwent.2018.02.003>.
- Jafari, A.J., Kakavandi, B., Kalantary, R.R., Gharibi, H., Asadi, A., Azari, A., and Takdastan, A., (2016), "Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: Process optimization using response surface methodology", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(10), 2878-2890, <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0155-x>.
- Khaki, M.R.D., Shafeeyan, M.S., Raman, A.A.A., and Daud, W.M.A.W., (2018), "Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation", *Journal of Molecular Liquids*, 258, 354-365, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.030>.
- Menazea, A., and Awwad, N.S., (2020), "Antibacterial activity of TiO₂ doped ZnO composite synthesized via laser ablation route for antimicrobial application", *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9434-9441, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.103>.
- طهماسبی، ع.، صرافزاده، م.ج.، و غفاری، س.ب.، (۱۴۰۲)، "بهینه‌سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال سولفاتی برای کاهش مواد آلی فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۸(۳)، ۴۷-۵۸، <https://doi.org/10.22112/JWWSE.2023.370878.1334>.
- علی‌محمدی، ف.، قبادی‌نژاد، ز.، و برقی، س.م.، (۱۴۰۳)، "بهینه‌سازی شرایط رنگ‌زدایی رنگ Reactive Red 194 از پساب سنتتیک توسط کپک بومی *Trametes species*"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۹(۳)، ۲۹-۴۱، <https://doi.org/10.22112/jwwse.2024.420674.1377>.
- فرهادیان، م.، ساکی، آ.، و داوری، ن.، (۱۳۹۶)، "بررسی عوامل موثر فرآیندی در تخریب علف‌کش بنتازون در آب‌های آلوده توسط نانواکسیدهای فلزی تیتانیوم (IV) و آهن (III) برپایه ژئولیت طبیعی"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۲(۳)، ۲۱-۳۲، <https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.92536.1037>.
- Asadzadeh Patehkhori, H., Fattahi, M., and Khosravi-Nikou, M., (2021), "Synthesis and characterization of ternary chitosan-TiO₂-ZnO over graphene for photocatalytic degradation of tetracycline from pharmaceutical wastewater", *Scientific Reports*, 11(1), 24177, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03492-5>.
- Bakardjieva, S., Stengl, V., Szatmary, L., Subrt, J., Lukac, J., Murafa, N., Niznansky, D., Cizek, K., Jirkovsky, J., and Petrova, N., (2006), "Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: Correlation between microstructure and photoactivity", *Journal of Materials Chemistry*, 16(18), 1709-1716, <https://doi.org/10.1039/B514632A>.
- Bokhari, T.H., Ahmad, N., Jilani, M.I., Saeed, M., Usman, M., Haq, A.U., Rehman, R., Iqbal, M., Nazir, A., and Javed, T., (2020), "UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/SnO₂ and Fe/H₂O₂ based advanced oxidation processes for the degradation of disperse violet 63 in aqueous medium", *Materials Research Express*, 7(1), 015531, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c15>.
- Bui, D.P., Huu Pham, H., Minh Cao, T., and Van Pham,

- Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Zegzouti, A., Abouelfida, A., and Outzourhit, A., (2025), "A study on the influence of metal Ag, Cu, and Fe doping on the morphological, structural, and photocatalytic activity of TiO_2 nanostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177141, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177141>.
- Zhang, R., Ma, Y., Lan, W., Sameen, D.E., Ahmed, S., Dai, J., Qin, W., Li, S., and Liu, Y., (2021), "Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electrospray TiO_2 /graphene oxide on polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin nanofibrous membranes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105343, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105343>.
- Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., Wang, J., He, Y., and Zheng, Y., (2015), "Construction of ZnO/TiO_2 photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 408-415, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.001>.
- Mortazavian, S., Saber, A., and James, D.E., (2019). "Optimization of photocatalytic degradation of acid blue 113 and acid red 88 textile dyes in a UV-C/ TiO_2 suspension system: Application of response surface methodology (RSM)", *Catalysts*, 9(4), 360, <https://doi.org/10.3390/catal9040360>.
- Murcia, J.J., Cely, Á.C., Rojas, H.A., Hidalgo, M.C., and Navío, J.A., (2019), "Fluorinated and platinized titania as effective materials in the photocatalytic treatment of dyestuffs and stained wastewater coming from handicrafts factories", *Catalysts*, 9(2), 179, <https://doi.org/10.3390/catal9020179>.
- Pozan, G.S., and Kambur, A., (2014), "Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO_2 catalysts for 4-chlorophenol degradation", *Chemosphere*, 105, 152-159, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.022>.
- Ramírez-Franco, J.H., and Zea-Ramírez, H.R., (2016), "Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis", *Dyna*, 83(196), 80-85, <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n196.47446>.
- Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Houshmand, A., and Arami-Niya, A., (2012), "The application of response surface methodology to optimize the amination of activated carbon for the preparation of carbon dioxide adsorbents", *Fuel*, 94, 465-472, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.035>.
- Silviana, S., Darmawan, A., Subagyo, A., and Dalanta, F., (2019), "Statistical approaching for superhydrophobic coating preparation using silica derived from geothermal solid waste", *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 91-99, <https://doi.org/10.22146/ajche.51178>.
- Tryba, B., Toyoda, M., Morawski, A.W., Nonaka, R., and Inagaki, M., (2007), "Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO_2 in the relation to crystallinity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(3-4), 163-168, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.036>.
- Wang, J., Mi, W., Tian, J., Dai, J., Wang, X., and Liu, X., (2013), "Effect of calcinations of TiO_2/ZnO composite powder at high temperature on photodegradation of methyl orange", *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 758-767, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.053>.
- Wang, Y., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., and Guo, J., (2014), "The effects of doping copper and mesoporous structure on photocatalytic properties of TiO_2 ", *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 178152, <https://doi.org/10.1155/2014/178152>.
- Wu, L., Jimmy, C.Y., and Fu, X., (2006), "Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO_2 nanocrystals under visible light irradiation", *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 244(1-2), 25-32, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.047>.
- Xiao, S., Zhao, L., Leng, X., Lang, X., and Lian, J., (2014), "Synthesis of amorphous TiO_2 modified ZnO nanorod film with enhanced photocatalytic properties", *Applied Surface Science*, 299, 97-104, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.192>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

از علاقه‌مندان به حوزه‌های مرتبط با علوم و صنعت آب و فاضلاب دعوت می‌شود تا برای شروع فرآیند عضویت خود در انجمن آب و فاضلاب ایران، از طریق لینک <http://irwwa.ir>، به سایت انجمن مراجعه و با ایجاد حساب کاربری در سایت، اقدام به دریافت نام کاربری و رمز ورود اقدام کنند. سپس وارد حساب کاربری خود شده و پنجره عضویت را از نوار بالای صفحه انتخاب نموده و ضمن تکمیل فرم عضویت حقیقی، مدارک درخواستی را بارگزاری نمایند. مراحل پرداخت حق عضویت و اعطای شماره عضویت پس از ارسال ایمیل تأییدیه از سوی انجمن، شروع خواهد شد.

هزینه چاپ آگهی در نشریات انجمن

نوع	مبلغ (ریال)
۱ صفحه در یک شماره	۲۰۰۰۰۰۰
۲ صفحه در یک شماره	۴۰۰۰۰۰۰
۱ صفحه در چهار شماره پی‌اپی*	۹۰۰۰۰۰۰
۲ صفحه در چهار شماره پی‌اپی*	۱۲۰۰۰۰۰۰

* شامل یک‌سال عضویت حقوقی انجمن

حق عضویت اعضای حقیقی

نوع	مبلغ (ریال)
حق عضویت با تاخیر سال‌های ۱۳۹۵ تا ۱۴۰۳ (به‌ازای هر سال)	۱۲۰۰۰۰۰
حق عضویت دو ساله (۱۴۰۴ - ۱۴۰۵)	۳۵۰۰۰۰۰
حق عضویت چهار ساله (۱۴۰۴ - ۱۴۰۷)	۶۰۰۰۰۰۰
حق عضویت دو ساله دانشجویی (۱۴۰۴ - ۱۴۰۵)	۲۰۰۰۰۰۰
عضویت دائمی	۲۰۰۰۰۰۰۰

شماره حساب: ۱۳۵۷۲۰۶۲۳

شماره شب: IR9301800000000000135720623

شماره کارت مجازی: ۵۸۵۹-۸۳۷۰-۰۹۹۰-۳۱۰۱

بانک تجارت شعبه دانشگاه (کد ۱۸۶) به‌نام انجمن آب و فاضلاب ایران

لطفاً اسکن فیش واریزی را به ایمیل واحد پذیرش انجمن (membership@irwwa.ir) ارسال فرمایید.

جدول مزایای اعضای حقوقی طرح جدید

سـطـح عضـوـیـت (مبلغ پرداختی)	برنزی (سالانه ۱۰) (میلیون تومان)	نقره‌ای (سالانه ۱۵) (میلیون تومان)	طلایی (سالانه ۲۰) (میلیون تومان)	الماسی (سالانه ۲۵) (میلیون تومان)
مزایای عضویت				
دریافت اعتبار یک‌ساله (نحوه استفاده از اعتبار دریافتی، در ذیل جدول شرح داده شده است)	سالانه ۵ میلیون تومان	سالانه ۸ میلیون تومان	سالانه ۱۲ میلیون تومان	سالانه ۱۵ میلیون تومان
درج لوگوی شرکت در نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب و خبرنامه و سایت انجمن (با مشخص بودن سطح عضویت) در مدت زمان عضویت	*	*	*	*
دریافت اشتراک یک ساله نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب به صورت رایگان (۴ شماره) در مدت زمان عضویت	*	*	*	*
درج رایگان آگهی نیم صفحه (با متن دلخواه) در یک شماره نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب در مدت زمان عضویت			*	*
ارائه ۵۰٪ تخفیف در اجاره غرفه نمایشگاهی هم‌زمان با همایش‌های سالانه انجمن در مدت زمان عضویت (در صورت داشتن اعتبار، مبلغ اجاره غرفه از اعتبار کسر خواهد شد)			*	*
امکان انتقال ۵۰٪ از اعتبار باقیمانده به سال بعد (در صورت تمدید عضویت)			*	*
امکان برگزاری کارگاه و وبینار کاربردی (براساس پروژه ها و عملکرد محصولات و ...) مشترک با انجمن (پس از ارائه پروپوزال و انجام هماهنگی‌های لازم) در مدت زمان عضویت			*	*
دریافت گواهی عضویت دوزبانه	*	*	*	*
دریافت پرچم رومیزی انجمن آب و فاضلاب ایران	*	*	*	*

- اعضای محترم حقوقی / حامیان انجمن، می‌توانند از **اعتبار خود** در یک یا چند مورد از موارد زیر استفاده کنند:
- درج آگهی در نشریه علوم و مهندسی آب و فاضلاب (تمام صفحه، معادل ۲ میلیون تومان اعتبار و نیم صفحه معادل ۱ میلیون تومان اعتبار)؛
 - استفاده از کارگاه‌ها و دوره‌های آموزشی (متناسب با هزینه کارگاه و تعداد شرکت‌کنندگان معرفی شده از سوی شرکت از اعتبار کسر می‌شود)؛
 - شرکت در همایش‌های انجمن (متناسب با هزینه شرکت در همایش و تعداد شرکت‌کنندگان معرفی شده از سوی شرکت از اعتبار کسر می‌شود)؛
 - امکان اجاره غرفه نمایشگاهی که هم‌زمان با همایش‌های انجمن برگزار می‌شوند (متناسب با متراژ غرفه از اعتبار کسر می‌شود)؛
 - صدور گواهی شرکت در وبینار (صدور هر گواهی برای شرکت‌کنندگان معرفی شده از سوی شرکت معادل ۵۰ هزار تومان اعتبار است)؛
- * لازم به ذکر است که پس از اتمام اعتبار، اعضای محترم حقوقی کماکان می‌توانند مطابق با روال گذشته، از تخفیفات و مزایای عضویت به شرح زیر بهره‌مند شوند.

مزایای عضویت در انجمن آب و فاضلاب ایران

عضو حقیقی	مزایای عضویت
٪۲۰	تخفیف شرکت در همایش‌های انجمن
٪۲۰	تخفیف شرکت در دوره‌های آموزشی انجمن
٪۲۰	تخفیف شرکت در کارگاه‌ها و بازدیدهای انجمن
٪۱۰	تخفیف چاپ مقالات در مجلات انجمن

و در سایت اعلام کند.

❖ فایل‌های لازم

نویسنده مسئول مقاله به‌هنگام ثبت مقاله، فایل‌های زیر را برای دفتر مجله از طریق سامانه ارسال می‌نماید:

- فایل word مقاله بدون نام نویسندگان، که شامل کلیه اجزا و محتویات مقاله است و شکل‌ها و جدول‌ها در جای خود جانمایی شده‌اند.

- فایل pdf مقاله بدون نام نویسندگان که شامل کلیه اجزا و محتویات مقاله است و شکل‌ها و جدول‌ها در جای خود جانمایی شده‌اند.

- فایل مشخصات نویسندگان.

- فایل حق چاپ (Copy Right): نامه‌ای است که نویسندگان با مضمون تعهد ارسال مقاله فقط برای مجله علوم و مهندسی آب و فاضلاب تهیه می‌کنند و با امضای کلیه مولفین با ترتیبی که قرار است چاپ شود، ارسال می‌نمایند (نمونه این نامه در زمان ثبت مقاله در قسمت نامه به سردبیر قابل رویت است).

- فایل تعارض منافع (Conflict of Interests): نامه‌ای است که نویسندگان با مضمون تعهد به رعایت کلیه اصول اخلاق نشر ارسال می‌نمایند (نمونه این نامه در زمان ثبت مقاله در قسمت نامه به سردبیر قابل رویت است).

❖ نرم‌افزار حروف‌چینی: نرم‌افزار Microsoft Word 2013 یا بالاتر

❖ عنوان: کوتاه اما معرف محتوای مقاله است و از ۱۵ واژه تجاوز نمی‌کند.

❖ نام نویسنده(گان):

به‌همان ترتیبی که در مقاله چاپ می‌شود، در یک فایل جداگانه به‌طور کامل آورده می‌شود. عناوین دانشگاهی نویسنده(گان) به‌ترتیب نویسنده: مرتبه علمی، گروه، دانشکده، دانشگاه، شهر، کشور نشان داده می‌شود. عناوین غیر دانشگاهی نیز به‌ترتیب عنوان آخرین مدرک دانشگاهی، سمت، محل کار، شهر و کشور نشان داده شود. ثبت اسامی تمامی نویسندگان به‌همراه پست الکترونیکی و اطلاعات تماس ایشان در سامانه الزامی است. با توجه به سیستم الکترونیک مجله برای پیشبرد وضعیت مقالات، مقاله مستقیماً برای داور ارسال می‌شود، لذا تاکید می‌شود که فایل‌های ارسالی به مجله فاقد نام نویسنده(گان) باشد. در غیر این‌صورت تا اصلاح شدن فایل، ارسال مقاله برای داوران متوقف می‌شود.

❖ نام مؤسسه:

نام مؤسسه در بخش فارسی و انگلیسی منطبق بر نام مصوب و

نویسندگان محترم پس از آماده‌سازی مقاله مطابق راهنمای تدوین مقالات، از طریق ثبت‌نام در سامانه الکترونیک مجله علوم و مهندسی آب و فاضلاب به آدرس jwwse.ir می‌توانند وارد صفحه شخصی خود شده و با تکمیل بخش‌های مربوطه، مقاله خود را ارسال نمایند.

توجه به نکات زیر در ارسال مقاله ضروری است:

- ارسال مقاله منحصراً از طریق ثبت‌نام در سامانه الکترونیک مجله علوم و مهندسی آب و فاضلاب انجام می‌شود.

- نویسنده‌ای که برای بار چندم اقدام به ارسال مقاله می‌نماید، حتماً باید از طریق صفحه شخصی قبلی خود نسبت به ارسال مقاله اقدام نموده و به‌هیچ عنوان دوباره در سامانه ثبت نام نکند.

- وارد کردن اسامی و اطلاعات کامل تمامی نویسندگان در سامانه و در محل مربوط به مشخصات نویسندگان مقاله، الزامی است.

- نویسندگان در طی مراحل ارسال مقاله، در قسمت نامه به سردبیر، متعهد می‌شوند که مقاله صرفاً برای مجله علوم و مهندسی آب و فاضلاب تهیه شده و برای چاپ یا ارزیابی به مجله دیگری ارائه نشده است.

- نویسندگان در قسمت ارسال فایل‌ها با ارسال یک فایل word که به امضای همه نویسندگان رسیده است، حق چاپ مقاله را به مجله علوم و مهندسی آب و فاضلاب واگذار می‌نمایند. در غیر این‌صورت مقاله در روند داوری قرار نخواهد گرفت.

- فایل‌هایی که نویسنده در مرحله اولیه ارسال می‌کنند شامل فایل word مقاله بدون نام نویسندگان، فایل pdf بدون نام نویسندگان، فایل مشخصات کامل نویسندگان و فایل اصلی شکل‌ها در محیط نرم‌افزاری مربوطه است.

❖ دستورالعمل نگارش و تنظیم مقالات:

مجله علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب به زبان فارسی و با چکیده انگلیسی چاپ می‌شود. تعداد صفحات مقاله کامل و نیز مروری حداکثر ۱۲ صفحه و یادداشت فنی بین ۴ تا ۶ صفحه قابل چاپ است. لازم به ذکر است که مقاله ارسالی نباید هم‌زمان در مجله دیگری چاپ شده یا تحت داوری باشد.

با توجه به آیین‌نامه جدید نشریات وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، از این پس امکان چاپ مقالات پژوهشی نیز وجود دارد و نوع هر مقاله در بالای آن درج خواهد شد.

❖ انواع مقالات:

این نشریه مقالات مروری، پژوهشی، یادداشت فنی (ترویجی) و یادداشت کوتاه را به چاپ می‌رساند. بنابراین نویسنده محترم باید در هنگام ارسال مقاله، نوع مقاله را از بین چهار گروه فوق انتخاب

رایج مؤسسه است (نام رسمی مندرج در سربرگ رسمی مؤسسات، دانشگاه‌ها، سازمان‌ها و ...).

❖ چکیده فارسی:

شامل مقدمه، مواد و روش‌ها (روش تحقیق)، نتایج و بحث و نتیجه‌گیری است. حداقل تعداد کلمات در چکیده ۱۵۰ و حداکثر ۲۵۰ کلمه باشد.

❖ چکیده انگلیسی: باید دقیقاً معادل چکیده فارسی باشد.

❖ واژه‌های کلیدی فارسی و انگلیسی:

باید یکسان و شامل حداقل چهار و حداکثر شش واژه مجزا باشد که موضوع تحقیق، بیشتر پیرامون آن‌ها است.

❖ متن مقاله:

متن کامل مقاله در دو فایل جداگانه شامل یک فایل ورد با قلم نازک B Nazanin با اندازه ۱۲ برای زبان فارسی و قلم Times New Roman با اندازه ۱۰ برای زبان انگلیسی و با فاصله بین خطوط ۱/۵ سانتیمتر به صورت تک‌ستونی و یک فایل با فرمت pdf ارائه می‌شود. فایل word مقاله، یک مقاله کامل و شامل تمامی اجزای ضروری است و با جانمایی درست شکل‌ها و جدول‌ها ارائه می‌شود. در فایل pdf، مقاله به صورت کامل و با جانمایی درست شکل‌ها و جدول‌ها ارائه می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، در هر دو فایل word و pdf اسامی و مشخصات نویسندگان به طور کامل حذف می‌شوند.

متن مقاله شامل بخش‌های چکیده، مقدمه، مواد و روش‌ها (روش تحقیق)، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری و مراجع و همچنین شکل‌ها و جدول‌ها است. در صورت لزوم، بخش‌های ابتدای مقاله و قبل از بخش مراجع نوشته می‌شود. بخش‌های مختلف متن و همه صفحات و همین‌طور تمام سطرها به ترتیب شماره‌گذاری می‌شوند.

- معادل انگلیسی کلمات فارسی که نیاز به توضیح به زبان اصلی دارد، وقتی برای اولین بار در مقاله به کار می‌روند، به صورت پی‌نوشت در انتهای مقاله و قبل از فهرست مراجع درج می‌شوند. پی‌ها در هر صفحه با گذاردن شماره فارسی در گوشه بالای آخرین حرف از کلمه، در متن مشخص می‌شود.

❖ جدول‌ها و شکل‌ها:

جدول‌ها و شکل‌ها در محل مناسب بعد از معرفی آن‌ها در متن مقاله در فایل word مقاله با کیفیت مناسب چاپ، ارائه می‌شوند. همه جدول‌ها و شکل‌ها شماره‌گذاری شده و عنوان جدول در بالای آن و عنوان شکل در زیر آن نوشته می‌شود. در عنوان جدول‌ها و نمودارها باید سه ویژگی «چه، کجا و کی» برای محتوای آن مشخص شود. مثلاً نوشته شود: نوسان‌های دبی آب خام در تصفیه خانه بابا شیخ علی شهر اصفهان در سال ۱۳۹۵. در ضمن اگر شکل یا جدولی از مرجع دیگری اخذ شده است، به

مرجع موردنظر در آخر عنوان جدول یا شکل اشاره می‌شود و مشخصات مأخذ در بخش مراجع درج می‌شود. همچنین ارسال فایل اصلی شکل‌ها در محیط نرم‌افزاری به همراه کاربرگ داده‌های نمودار نیز ضروری است. در فایل pdf مقاله، تمامی شکل‌ها و جدول‌ها در محل خودشان در متن مقاله جانمایی می‌شوند.

- در صورتی که در مقاله از عکس استفاده شده باشد، ارسال فایل اصلی آن الزامی است.

- در مورد نمودارهایی که با نرم‌افزارهای تخصصی تهیه شده‌اند، ارسال کاربرگ داده‌های رسم نمودار نیز ضروری است.

❖ معادلات:

معادلات به صورت خوانا با حروف و علائم مناسب با استفاده از Microsoft Equation تهیه می‌شوند. واحدها برحسب واحد بین‌المللی (SI) و معادلات به ترتیب شماره‌گذاری می‌شوند. تمام پارامترهای هر معادله باید بلافاصله در زیر آن معرفی شوند.

❖ مراجع:

در داخل متن: نگارش مراجع در این مجله براساس شیوه مرجع‌نویسی هاروارد است. در متن مقاله به منظور اشاره به مرجع به صورت (نویسنده، سال) عمل می‌شود. ارجاع در داخل متن به بیش از یک مرجع در کنار هم، به این صورت است که مراجع با نقطه ویرگول (؛) از هم جدا می‌شوند. فقط مراجعی که در متن مقاله به آن‌ها اشاره شده است، در بخش مراجع آورده می‌شوند. در متن مقاله نام نویسندگان مراجع فارسی (به صورت فارسی) و مراجع انگلیسی (به صورت انگلیسی) نوشته می‌شود. در صورتی که نویسندگان تا دو نفر باشند، نام هر دو نویسنده و در صورتی که بیش از دو نفر باشند، از عبارت (و همکاران) یا (et al.) در متن مقاله استفاده می‌شود.

در فهرست مراجع: نگارش مراجع در این مجله براساس شیوه مرجع‌نویسی هاروارد است. در انتهای مقاله مرجع‌نویسی به صورت الفبایی است. تاکید می‌شود که در بخش فهرست مراجع، نام مجله، انتشارات، موسسه، کنفرانس و غیره به صورت کامل درج می‌شود و از به کار بردن نام اختصاری آن‌ها (Abbreviation) خودداری شود.

تذکر: لازم است در انتهای اطلاعات هر مرجع در لیست مراجع، doi مقاله در صورت وجود درج شود.

در نگارش انواع مراجع از فرمت زیر استفاده شود:

• مقاله فارسی:

تابش، م.، بهبودیان، ص.، و بیگی، س.، (۱۳۹۳)، "پیش‌بینی بلندمدت تقاضای آب شرب (مطالعه موردی: شهر نیشابور)"، *تحقیقات منابع آب/ ایران*، ۱۰(۳)، ۱۴-۲۵.

عنبری، م.، (۱۳۹۲)، "تحلیل ریسک سیستم‌های فاضلاب با استفاده از شبکه‌های بیزین"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد

مهندسی عمران-آب، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

• مقاله غیر فارسی:

Tabesh, M., Roozbahani, A., Roghani, B., Rasi Faghihi, N., and Heydarzadeh, R., (2018), "Risk assessment of factors influencing Non-Revenue Water using Bayesian Networks and Fuzzy Logic", *Water Resources Management*, 31(9), 2561-2578, <https://doi.org/10.1007/s11269-018-2011-8>.

• مقاله منتشر نشده:

Foladori, P., Tamburini, S. and Bruni, L., (2017), "Bacteria permeabilisation and disruption caused by sludge reduction technologies evaluated by flow cytometry", *Journal of Water Research*, in press.

• کتاب:

Briere, F.G., (2014), *Drinking-water distribution, sewage, and rainfall collection*, Presses Internationales Polytechnique, Paris.

• بخشی از کتاب:

Meltzer, P.S., Kallioniemi, A., and Trent, J.M., (2002), "Chromosome alterations in human solid tumors", In: B. Vogelstein and K.W. Kinzler (eds.), *The genetic basis of human cancer*, McGraw-Hill, New York, pp. 93-113.

• موسسه به جای نویسنده:

WHO, (2011), *Nitrate and nitrite in drinking-water-background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*, World Health Organization, Geneva.

• مقالات کنفرانسی:

Murphy, L.J., Dandy, G.C. and Simpson, A.R., (1994), "Optimum design and operation of pumped water distribution systems", *Proceeding Conference on Hydraulics in Civil Engineering*, Institution of Engineers, Brisbane, Australia, pp. 149-155.

• پایان نامه:

de Schaetzen, W., (2000), "Optimal calibration and sampling design for hydraulic network models", Doctoral Dissertation, University of Exeter, Exeter, UK.

• سایت اینترنتی:

Burka, L.P., (2003), "A hypertext history of multiuser dimensions", Viewed 5 Dec. 2015, <http://www.ccs.neu.edu/>

دستورالعمل استفاده از هوش مصنوعی و مدل‌های زبانی

در تهیه مقالات

مقدمه

در جهان امروز که هوش مصنوعی و مدل‌های زبانی به‌طور گسترده در دسترس پژوهشگران و متخصصان قرار گرفته‌اند، نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب با هدف راهنمایی و حمایت از پژوهشگران، دستورالعملی را برای استفاده صحیح و

مسئولانه از این فناوری‌ها تهیه کرده است. این دستورالعمل، یک راهنمای جامع و توصیه‌ای است که به نویسندگان کمک می‌کند تا از مزایای هوش مصنوعی در پژوهش‌های خود بهره ببرند، بدون این که به اصالت و کیفیت علمی مقاله‌ها آسیبی وارد شود. مفاد این دستورالعمل به شرح زیر است:

۱- استفاده از هوش مصنوعی به‌عنوان دستیار پژوهشی و

ابزار ویرایش

- پژوهشگران می‌توانند از مدل‌های هوش مصنوعی برای بهبود کیفیت زبانی و نگارشی مقاله استفاده کنند. از این فناوری‌ها می‌توان برای ویرایش و تصحیح متن، بهبود وضوح و روانی نوشتار و همچنین سازمان‌دهی بخش‌های مختلف مقاله بهره گرفت.
- به‌کارگیری هوش مصنوعی به‌عنوان یک ابزار کمک‌رسان در مراحل ابتدایی نگارش مقاله و ساختاربندی محتوا نیز مورد پذیرش است. این مورد شامل تنظیم متن به‌صورت حرفه‌ای و استفاده از ابزارهای مبتنی بر هوش مصنوعی برای جستجوی سریع منابع و مفاهیم مرتبط با موضوع پژوهش است.

۲- پرهیز از استفاده از هوش مصنوعی در تولید داده‌ها و

نتایج پژوهشی

- تولید داده‌های پژوهشی و انجام تحلیل‌های اصیل و دقیق علمی باید به‌طور کامل توسط پژوهشگران و با استفاده از روش‌های علمی و قابل‌اعتماد صورت گیرد. استفاده از مدل‌های زبانی و هوش مصنوعی برای تولید داده‌های فرضی، شبیه‌سازی داده‌ها و یا تولید نتایج پژوهشی که به‌صورت مستقل قابل تأیید نیستند، غیر قابل قبول است و ممکن است موجب گمراهی علمی شود.
- استخراج نتایج و انجام تحلیل‌های نهایی پژوهشی نیز باید تنها با ابزارهای تحقیقاتی و روش‌های معتبر علمی انجام شود. استفاده از هوش مصنوعی برای نتیجه‌گیری یا تفسیر یافته‌های پژوهشی پذیرفته نیست، چرا که امکان دارد به نتایجی غیرقابل اتکا منجر شود.
- نویسندگانی که از ابزارهای هوش مصنوعی به‌منظور نوشتن چکیده، تولید تصاویر، شکل‌ها و یا در جمع‌آوری و تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده می‌کنند، باید در افشای مواد و روش‌های به‌کار رفته در مقاله شفاف باشند. یعنی این که چگونه و از کدام یک از ابزارهای از هوش مصنوعی استفاده نموده‌اند.

۳- شفاف سازی در مورد استفاده از هوش مصنوعی

- در صورتی که از هوش مصنوعی در تهیه مقاله استفاده شده باشد، توصیه می شود نویسندگان در بخش «تقدیر و تشکر» یا در بخشی جداگانه مانند «استفاده از ابزارهای هوش مصنوعی» به این موضوع اشاره کنند. این شفاف سازی به خوانندگان کمک می کند تا از جنبه هایی که هوش مصنوعی در تهیه مقاله کمک کرده است آگاه باشند و هم زمان اصول شفافیت علمی حفظ شود. به عنوان مثال، نویسندگان می توانند توضیح دهند که از هوش مصنوعی برای ویرایش زبانی، اصلاح نگارشی، یا ساختاربندی مقاله استفاده کرده اند و بخش هایی از مقاله که به واسطه ابزارهای هوش مصنوعی بهبود یافته است را به صورت مختصر معرفی کنند. این اقدام هم به پژوهشگران و هم به داوران اطمینان می دهد که تمامی داده ها و تحلیل های علمی به طور مستقل و توسط نویسندگان تهیه شده است.
- صحت، اعتبار و تناسب محتوا و هرگونه استناد ایجاد شده توسط هوش مصنوعی بررسی شود و هرگونه خطا یا تناقض اصلاح شود.

۴- استفاده از هوش مصنوعی در جستجوی منابع علمی

- از مدل های هوش مصنوعی می توان به عنوان یک ابزار کمک رسان در جستجوی منابع معتبر و علمی بهره برد. پژوهشگران مجازند از ابزارهای مبتنی بر هوش مصنوعی برای یافتن مقالات و کتب مرتبط با موضوع پژوهش خود استفاده کنند به شرط آن که اصالت و اعتبار منابع انتخاب شده را به صورت دقیق بررسی نمایند.
- نویسندگان باید توجه داشته باشند که تنها از منابع معتبر علمی و پایگاه های داده ای قابل اعتماد استفاده کنند و از استناد به منابعی که ممکن است اعتبار علمی کافی نداشته باشند و یا به صورت مصنوعی توسط مدل های زبانی تولید شده باشند، بپرهیزند. بدین ترتیب، هوش مصنوعی تنها به عنوان ابزاری برای تسهیل جستجو و گردآوری منابع معتبر عمل می کند و اصالت منابع به دقت بررسی می شود.

۵- حفظ استقلال علمی پژوهشگران و اصالت تحقیقات

- پژوهشگران باید تمامی مراحل اصلی تحقیق، از جمله طراحی آزمایش، جمع آوری داده ها، تحلیل یافته ها و نتیجه گیری نهایی را به صورت مستقل و با دانش تخصصی خود انجام دهند. استفاده از هوش مصنوعی نباید به گونه ای باشد که نقش اصلی پژوهشگر در تولید علم و تحلیل علمی تحت تأثیر قرار گیرد.

- مدل های هوش مصنوعی موجود در حال حاضر کاملاً عینی یا واقعی نیستند. نویسندگانی که از هوش مصنوعی برای نوشتن تحقیقات خود استفاده می کنند باید تمام تلاش خود را برای اطمینان از صحت خروجی ها انجام دهند و منابع ارائه شده، منعکس کننده ادعاهای مطرح شده باشند.

۶- مسئولیت پذیری نویسندگان در برابر محتوا

- نویسندگان به عنوان مسئول اصلی محتوای علمی مقاله، وظیفه دارند که اطمینان حاصل کنند تمامی داده ها و تحلیل های ارائه شده اصیل و مستقل هستند. هوش مصنوعی نباید در تولید داده های علمی یا نتیجه گیری های پژوهشی جایگزین کار اصلی پژوهشگر شود و در صورت استفاده از هوش مصنوعی برای جنبه های پشتیبانی، لازم است شفافیت در این خصوص حفظ شود. نویسندگان مسئول محتوای دست نوشته خود هستند، حتی آن قسمت هایی که توسط یک ابزار هوش مصنوعی تولید شده است. در نتیجه باید در قبال هرگونه نقض اصول اخلاقی در انتشار آن پاسخگو باشند.

نتیجه گیری

این دستورالعمل با هدف حمایت از اصول علمی و حفظ اصالت پژوهش ها در نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب تنظیم شده است. ما به عنوان یک نشریه علمی، به کاربردهای مثبت و مسئولانه هوش مصنوعی به عنوان دستیار پژوهشی احترام می گذاریم و استفاده از این ابزارها را به شرط رعایت دقیق اصول علمی و تحقیقاتی توصیه می کنیم. از نویسندگان دعوت می شود که با رعایت این توصیه ها، ضمن بهره گیری از فناوری های جدید، بر اصالت و کیفیت پژوهش های خود تمرکز کنند تا مقالاتی با ارزش علمی بالا و دارای صحت و اعتبار منتشر شود.

❖ تذکر مهم:

بر اساس مصوبه هیئت تحریریه و تایید هیئت مدیره انجمن آب و فاضلاب ایران، کلیه مقالاتی که از ابتدای سال ۱۴۰۴ به مجله ارسال می شود باید مبلغ دو میلیون و پانصد هزار ریال برای هزینه پردازش اولیه و مبلغ پنج میلیون ریال برای هزینه انتشار به شماره کارت: ۳۱۰۱-۰۹۹۰-۸۳۷۰-۵۸۵۹ به نام انجمن آب و فاضلاب ایران در بانک تجارت شعبه دانشگاه (کد ۱۸۶) واریز و فیش آن را به همراه فایل های مقاله در سایت نشریه بارگزاری کنند.

Journal of Water and Wastewater Science and Engineering

Vol. 11, No. 1, Spring 2026

License from Ministry of Science, Research and Technology of
Iran: No. 3/18/290129 on 6 March 2017.

License from Ministry of Culture and Islamic Guidance: No.
86092 on 20 January 2020.

Concessionaire: Iran Water and Wastewater Association (IWWA)
Director-in-Charge: Tabesh, M. (Ph.D.)
Editor-in-Chief: Haghighi, A. (Ph.D.)

Editorial Board:



Farmani, R. (Ph.D.): Associate Professor, University of Exeter (UK)
Giustolisi, O. (Ph.D.): Professor, University of Bari (Italy)
Jalili Ghazizadeh, M.R. (Ph.D.): Associate Professor, University of Shahid Beheshti
Nazif, S. (Ph.D.): Associate Professor, University of Tehran
Rashidi Mehrabadi, A. (Ph.D.): Associate Professor, University of Shahid Beheshti
Safavi, H.R. (Ph.D.): Professor, Isfahan University of Technology
Sajadifar, S.H. (Ph.D.): Tehran Water and Wastewater Engineering Company and Assistant Professor, Islamic Azad University
Sarrafzadeh, M.H. (Ph.D.): Professor, University of Tehran and Chairholder of UNESCO Chair on Water Reuse
Savic, D. (Ph.D.): Professor, University of Exeter (UK)
Tabesh, M. (Ph.D.): Professor, University of Tehran
Takdastan, A. (Ph.D.): Professor, Ahwaz Jundishapur University of Medical Science
Talebbeydokhti, N. (Ph.D.): Professor, Shiraz University
Tanyimboh, T. (Ph.D.): Associate Professor, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa
Torabian, A. (Ph.D.): Professor, University of Tehran
Vosoghi, M. (Ph.D.): Professor, Sharif University of Technology
Yazdi, J. (Ph.D.): Associate Professor, University of Shahid Beheshti

Industrial Water and Wastewater Policy Council:

Amini, H. (Ph.D.): Managing Director, National Water and Wastewater Engineering Company (NWVEC)
Ghane, A.A. (M.Sc.): The head of the Coordination Center of Water and Wastewater Knowledge, Industry, Market, Scientific Vice Presidency
Ghannadi, M. (M.Sc.): Director General of the Office of Research, Development and Industry Relations, NWVEC
Honari, H. (M.Sc.): Retired Faculty Member, Tehran University of Medical Science

Editorial Staff:
Graphic Designer:
Page Setting:
Publisher:
Address:
Tel:
Fax:
Print ISSN:
Online ISSN:
E-Mail:

Akhtari, N.
Shahangian, S.A. (Ph.D.)
Akhtari, N.
Iran Water and Wastewater Association (IWWA)
No. 7, 4th Floor, 429 Taleghani Street, Tehran, Iran
+98 21 88956097
+98 21 88391390
2588-3941
2588-396X
info@jwwse.ir



ISSN 2588-3941

Journal of Water and Wastewater Science and Engineering

Volume 11, No. 1, Spring 2026

Preface

- The Need to Upgrade Surface Water Treatment Plants within the Framework of the Water Safety Program in Order to Control and Eliminate Emerging Pollutants** 2
Afshin Takdastan

Papers

- A Review of Operational Methods for Preventing Silica Scaling in Water Treatment Plants** 4
Kourosh Esfandiari, Ashkan Arbabi, Hamed Saffarian and Ramin Zarei
- Optimization of Bioremediation Alternatives in Petroleum-Contaminated Aquifers: A Case Study of Shiraz Oil Refinery** 17
Soroush Amirakbari and Saeed Alimohammadi
- Optimization of Antibiotic Reduction Process from Hospital Wastewater Using UASB Reactor** 33
Amir Ali Emadi Khiav, Roya MafiGholami, Asghar Daoud, Amir Hossein Mahvi and Lida Salimi
- Evaluation of Decision Variable Vector Modeling Methods in Multiphase Optimal Design of Water Distribution Networks** 47
Mohammad Mehdi Riyahi, Amin E. Bakhshipour, Carlo Giudicianni, Ali Haghighi and Enrico Creaco
- The Influence of Tungsten Oxide Nanorods on Water Flux, Salt Rejection, and Antifouling Performance of Polyethersulfone Membranes** 63
Nazanin Hamnabard, Maryam Dargahi, Abbas Akbarzadeh and Alireza Valipour
- Optimization of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions Using Sol-Gel Synthesized TiO₂-ZnO Nanophotocatalyst: Application of Response Surface Methodology (RSM)** 75
Sajad Shahsavari and Mohammad Saleh Shafeeyan