

مطالعه اثر چند پارامتر سینتیکی و هیدرولیکی بر مدل سینتیکی تصفیه فتوکاتالیستی فنول و بهینه‌سازی هزینه تصفیه

فاطمه عزیزپور^۱، فرهاد قادری^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی عمران، گرایش محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۲ استادیار دانشکده مهندسی عمران، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۱۱ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۱۰

چکیده

فرایندهای فتوکاتالیستی یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته تصفیه فاضلاب‌ها است و ارائه راهکاری برای کاهش هزینه‌های تصفیه از چالش‌های فعلی است. هزینه تصفیه فاضلاب به سرعت تجزیه آلاینده بستگی دارد و پارامترهای سینتیکی شاخصه اصلی سرعت تجزیه آلاینده در فرایندهای فتوکاتالیستی است. پارامترهای سینتیکی فرایند فتوکاتالیستی به عوامل متعددی بستگی دارد. از عوامل مؤثر بر پارامترهای سینتیکی فرایند فتوکاتالیستی، پارامترهای هیدرولیکی و خصوصیات فیزیکی فتوراکتورهای مورد استفاده است که در این تحقیق برای نخستین بار اثر پارامترهای هیدرولیکی و خصوصیات فیزیکی فتوراکتور پلکانی بر راندمان حذف آلاینده فنول هنگام استفاده از نانوذره TiO_2 بررسی شده است. متغیر مستقل شدت هوادهی، غلظت اولیه آلاینده، دبی جریان، pH، شیب و ارتفاع پله در راکتور پلکانی مورد بررسی قرار گرفتند و راندمان حذف آلاینده فنول در حالات مختلف به‌دقت آمد. بر اساس راندمان حاصل و با کمک روش دیفرانسیلی مرتبه واکنش و ثابت سینتیک تجزیه متغیرهای مستقل به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: راکتور پلکانی، پارامترهای هیدرولیکی، مدل‌سازی سینتیکی، بهینه‌سازی انرژی مصرفی

* F.qaderi@nit.ac.ir

مقدمه

بسیاری از پساب‌های تولیدی صنایعی مانند پالایشگاه‌های نفت، کارخانه‌های پلیمر سازی، استخراج نفت، نساجی، پتروشیمی و... حاوی آلاینده‌های آلی خطرناکی مانند فنول و مشتقات آن هستند [۱]. فنول نوعی هیدروکربن آروماتیک و دارای خاصیت حلالیت پذیری بالایی در آب بوده و پس از حل شدن در آب خاصیت اسیدی پیدا می‌کند. این ماده سمی، پایدار بوده و خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای انسان دارد [۲]. سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز فنول در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته است [۳]. در سال‌های اخیر تلاش برای حذف فنول به دلیل خاصیت سمی بودن آن به طرز چشم‌گیری افزایش یافته است. از روش‌های سنتی به کار رفته برای حذف فنول می‌توان به تهنشینی [۴]، انعقاد و لخته‌سازی [۵]، تجزیه بیولوژیکی [۶]، تقطیر [۷]، آنزیم و میکروارگانسیم‌ها [۸] و... اشاره کرد. روش‌های قدیمی حذف فنول از لحاظ اقتصادی غیرقابل دسترس بوده و راندمان و اثربخشی پایینی دارند. همچنین توانایی حذف کامل فنول را نداشته و پسماند اضافه تولید می‌کنند که خود نیاز به حذف دارد [۹].

در سال‌های اخیر توجه محققین به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)^۱ معطوف شده است زیرا این روش‌ها با تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) توانایی تبدیل مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر را به محصولات ساده‌تر و با سمیت کمتر دارند. از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته که برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات نفتی به کار رفته‌اند می‌توان به استفاده از ترکیب الکتروکواگولیشن و فرآیند فوتو-فنتون [۱۰]، UV/H₂O₂/TiO₂ [۱۱]، UV/H₂O₂/NiO [۱۲]، O₃ [۱۳]، O₃/UV/TiO₂ [۱۴] اشاره کرد.

روش فتوکاتالیستی با نانوذره نیمه‌هادی، روشی نسبتاً جدید در تصفیه فاضلاب بوده و پتانسیل بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی دارد. فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم روش جدید و تأثیرگذاری در حذف آلاینده آلی از فاضلاب است. Chiou, Juang در سال ۲۰۰۷ به بررسی حذف فتوکاتالیستی فنول از فاضلاب با نانوذرات داپنت شده TiO₂ و Pr در حضور نور UV پرداختند. آن‌ها در زمان ۲ ساعت و غلظت ۱۲/۵ میلی‌گرم در لیتر توانستند به راندمان ۹۹ درصد دست یابند [۱]. Saratale و همکاران در سال ۲۰۱۴ اثر پارامترهای مختلف غلظت اولیه فنول، دوز کاتالیست TiO₂، دما و pH را بر روی راندمان حذف فنول تحت نور UV بررسی کردند و به راندمان ۹۸ درصد رسیدند [۱۵].

استفاده از یک راکتور فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده در روش فتوکاتالیستی می‌تواند از جهات مختلفی مؤثر واقع شود. راکتورهای فتوکاتالیستی اغلب دو دسته‌اند: دسته اول راکتورهایی که کاتالیست در آن‌ها به صورت معلق (دوغابی) است و دوم راکتورهایی که فتوکاتالیست در آن‌ها تثبیت شده است [۱۶]. تحقیقات مختلفی در زمینه حذف فنول در راکتور با فتوکاتالیست دوغابی انجام گرفته است [۱۷ و ۱۹]. اما در این تایپ از راکتورها نانوماده با فاضلاب مخلوط شده و پس از تصفیه فاضلاب، نیاز به یک مرحله اضافی برای حذف ذرات نانوماده است. این کار بر هزینه و زمان تصفیه می‌افزاید؛ بنابراین استفاده از نانوماده تثبیت‌شده، اقتصادی‌تر است و مشکلات کم‌تری ایجاد می‌کند [۲۰]، بنابراین یافتن راهی برای افزایش نرخ انتقال جرم در طراحی فتوراکتورهایی با فتوکاتالیست تثبیت شده، می‌تواند

¹ Advanced Oxidation Process

فاکتور مثبتی در استفاده گسترده از این راکتورها تلقی گردد [۲۱]. برخی محققان از نانوکاتالیست تثبیت شده در تحقیقات خود در زمینه حذف فنول استفاده کرده‌اند [۲۴ و ۲۲].

برخی تحقیقات به بررسی عواملی پرداختند که نرخ انتقال جرم را در فتوراکتورها افزایش خواهد داد. میرزایی و همکاران در سال ۲۰۱۷ از فتوراکتور دیسک چرخشی بافل دار برای حذف فنول استفاده کردند. در این تحقیق اثر دو نوع بافل و سرعت چرخش دیسک بر روی نرخ انتقال جرم بررسی شد [۲۱]. در پژوهشی که توسط Xiang در سال ۲۰۱۳ انجام شد نیز اثر عواملی همچون سرعت چرخشی استوانه‌ای، حجم مایع در راکتور و تعداد شیارها بر روی نرخ انتقال جرم در راکتور فتوکاتالیستی شیاردار بررسی شد [۲۵]. امیری و همکاران در سال ۲۰۱۷ به بررسی تأثیر زبری مصنوعی و نرخ جریان بر روی افزایش انتقال جرم در راکتور بستر ثابت پرداختند [۲۶].

هدف در این پژوهش، استفاده از فتوراکتور پلکانی در حذف فتوکاتالیستی فنول در فرآیند UV/TiO₂ است. نانوذرات TiO₂ به صورت تثبیت شده در راکتور قرار داده شدند. این پژوهش با بررسی سه راکتور پلکانی با شیب‌های مختلف ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه، اثر پارامترهای شیب طبقات، نرخ جریان، غلظت اولیه فنول، pH و شدت نور را در سه این راکتور، مقایسه کرده‌است.

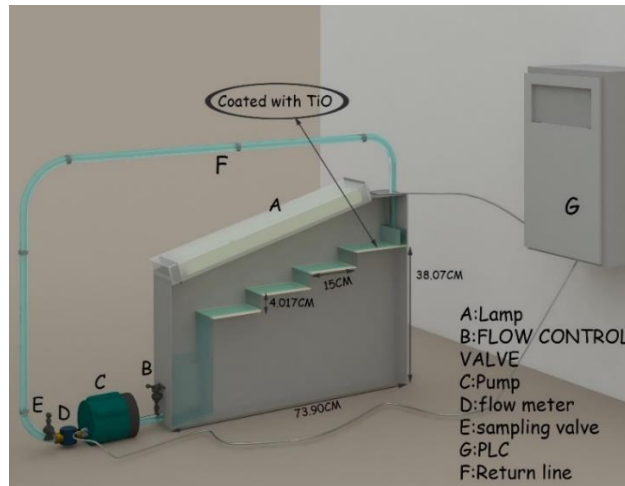
مواد و تجهیزات

فنول استفاده شده در این سری آزمایش‌ها به صورت کریستالی از مرک آلمان خریداری شد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (دگوسای ژاپن) با متوسط اندازه ذرات ۱۰۰-۱۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. سه لامپ فرابنفش UV-C ۲۰ وات ساخت ژاپن، شدت نور مورد نیاز را تأمین نمود. با اضافه کردن غلظت‌های مختلف از فنول به آب مقطر، فاضلاب مصنوعی ساخته شد. عدد جذب و در نتیجه غلظت فنول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UNICOO UV/VS2800 و بر اساس دستورالعمل درج شده در استاندارد متد اندازه‌گیری شد.

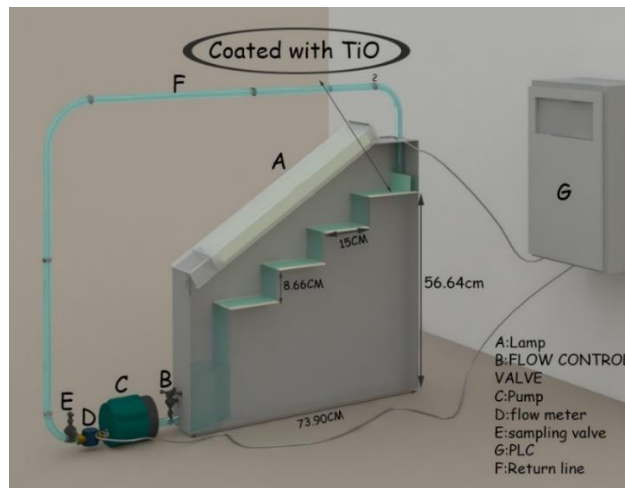
ساخت راکتورها

در این پژوهش به منظور ساخت راکتور فتوکاتالیستی برای حذف فنول از فاضلاب، از صفحات پلکسی گلاس با ضخامت ۳ میلی‌متر استفاده شد. سه راکتور با شیب‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه ساخته شد که هر کدام شامل ۴ پله بود. ابعاد سطح پله‌ها ۱۵×۱۰ بوده و فاصله بین سطوح در آن‌ها متفاوت بود. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به روش حرارتی بر روی سطوح شیشه سندبلاست با تراکم سطح ۳ mg/cm² تثبیت شده و شیشه‌ها روی سطح پله‌ها قرار داده شد. از فویل آلومینیومی به منظور جلوگیری از ورود نور بیرون به داخل فتوراکتور استفاده شد. لامپ‌های UV در روی راکتور به صورت حائل جایگذاری شد، به صورتی که نور به تمام سطوح پله‌ها برسد.

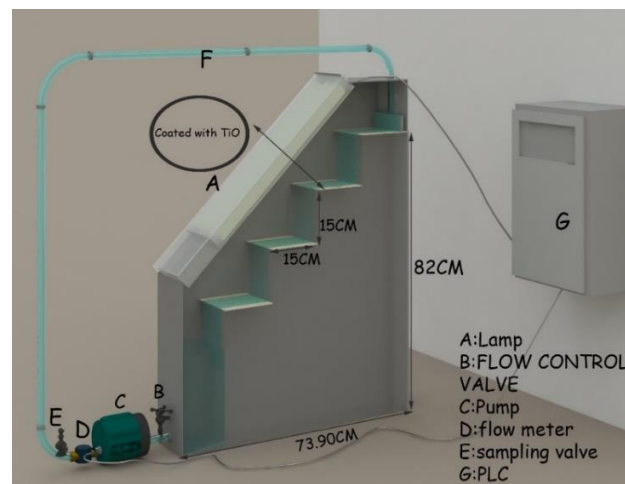
مکانیسم کار این راکتورها به این صورت بود که فاضلاب توسط پمپ مگنتی ویگور مدل MD-15-R-N به مخزن بالای راکتور پمپ شده و از پله‌ها جریان یافت. فاضلاب در مسیر عبور از پله‌ها، توسط فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO₂ تصفیه شده و در نهایت به مخزن پایین انتقال یافت. این روند به صورت مداوم در هر سه راکتور ادامه یافت. شماتیک هر سه راکتور در شکل ۱ آورده شده است.



a



b



c

شکل ۱- شماتیک پایلوت‌های به کار رفته برای تصفیه فنول (a: ۱۵ درجه، b: ۳۰ درجه، c: ۴۵ درجه)

روش کار

فاکتورهای اثرگذار شامل شیب طبقات (۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه)، نرخ جریان ($2-4-6-8-10 \text{ Lit mit}^{-1}$)، غلظت اولیه فنول ($10-20-30-40-50-60 \text{ mg L}^{-1}$)، PH (۳-۵-۷-۱۰) بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از سیستم TiO_2/UV مورد مطالعه قرار گرفتند. محلول‌ها توسط UV مورد تابش قرار گرفتند. آزمایش‌ها برای مدت ۷ ساعت به اجرا درآمدند و در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ ساعت نمونه‌گیری (۱۰ ml) انجام شد. غلظت فنول با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UNICOO UV/VS2800 و با روش 5530-D (رنگ سنجی 4-aminoantipyrine) استاندارد متد تعیین شد [۲۷].

تعیین پارامترهای سینتیکی

در این تحقیق از روش دیفرانسیلی برای تعیین ضرایب سینتیکی استفاده شده است [۲۸]. بر این اساس از معادله پایه سینتیک به شرح رابطه ۱ استفاده شد و پس از خطی‌سازی، رابطه ۲ به دست آمد.

$$\frac{-dc}{dt} = +kC^n \quad (1)$$

که در آن:

n : مرتبه واکنش

k : ثابت سینتیکی

C : غلظت فنول در زمان ماند (mg/L)

$$\log\left(\frac{-dc}{dt}\right) = \log k + n \log C \quad (2)$$

بر اساس روش عددی Central Euler و به کمک نتایج آزمایشگاهی، مقدار $\frac{-\Delta C}{\Delta t}$ محاسبه شده و با برازش خطی $\log\left(\frac{-dc}{dt}\right)$ برحسب $\log C$ ، مقدار مرتبه واکنش از شیب خط حاصل به دست آمد.

پس از این که مرتبه واکنش برای شرایط متفاوت از پارامترهای مستقل تعیین گردید، رابطه بین تغییر مرتبه واکنش با هر یک از پارامترهای مستقل از طریق برازش توابع مناسب (بین مقادیر متغیرهای مستقل و مرتبه‌های واکنش محاسبه شده برای هر حالت) مطابق با روابط ۳، ۴ و ۵ به دست آمد.

$$n = f(C_0) \quad (3)$$

$$n = f(Q) \quad (4)$$

$$n = f(\text{pH}) \quad (5)$$

که در رابطه ۴، Q بیان‌گر دبی جریان (L/min) و در رابطه ۵، pH بیانگر pH اولیه محلول است.

در پایان با حل معادله دیفرانسیل رابطه ۱، رابطه ۶ به دست آمد.

با جایگذاری توابع ۳، ۴ و ۵ به جای مقدار مرتبه واکنش در رابطه ۶، مقدار غلظت آلاینده در زمان دلخواه (با تغییر در متغیرهای مستقل) محاسبه گردید.

$$C = \frac{C_0^{n-1}}{\sqrt{(n-1)ktC_0^{n-1} + 1}} \quad (6)$$

بررسی انرژی مورد نیاز برای تصفیه

در این تحقیق برای بررسی هزینه تصفیه از میزان انرژی مصرفی برای حذف هر میلی گرم از آلاینده استفاده شده است. رابطه ۷ برای این هدف استفاده گردید.

$$CEE = \frac{(P_u) \times t}{C_0 - C} \quad (7)$$

که در آن:

CEE: انرژی الکتریکی مصرفی ($\frac{kw \cdot h}{mg/L}$)

P_u : توان الکتریکی مصرفی در راکتور (kw)

t: زمان ماند (h)

C_0 : غلظت اولیه فنول (mg/L)

C: غلظت فنول در زمان ماندهای مختلف (mg/L)

نتایج و بحث

در این پژوهش در ابتدا اثر هوادهی خالص بر راندمان حذف فنول بررسی شد تا مشخص شود فتوراکتور پلکانی به تنهایی و بدون اعمال UV/TiO₂ به چه اندازه در راندمان حذف فنول تأثیرگذار است. برای این کار ۲ لیتر محلول فاضلاب مصنوعی با غلظت فنول ۵۰ میلی گرم در لیتر را وارد مخزن هر فتوراکتور نموده و با روشن کردن پمپ، محلول در فتوراکتور شروع به گردش کرد. به این ترتیب با عبور از روی پله‌ها و به دلیل وجود جریان آشفته، هوادهی صورت گرفت. در زمان‌های ۱، ۳، ۵، و ۷ ساعت غلظت فنول اندازه‌گیری شد. در پایان این زمان به ترتیب حدود ۲۰، ۲۲ و ۲۶ درصد حذف در راکتورهای ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه مشاهده شد. داده‌های غلظت و راندمان حذف فنول در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱- تأثیر هوادهی بر راندمان حذف فنول در پایلوت‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه

راکتور c (شیب ۴۵ درجه)		راکتور b (شیب ۳۰ درجه)		راکتور a (شیب ۱۵ درجه)		زمان (hr)
راندمان حذف (%)	غلظت اولیه فنول (mg/L)	راندمان حذف (%)	غلظت اولیه فنول (mg/L)	راندمان حذف (%)	غلظت اولیه فنول (mg/L)	
۰	۵۰	۰	۵۰	۰	۵۰	۰
۶/۳۶	۴۶/۸۱	۸/۳۴	۴۵/۸۲	۲/۴۱	۴۸/۷۹	۱
۱۶/۲۵	۴۱/۸۷	۱۴/۲۷	۴۲/۸۶	۶/۳۶	۴۶/۸۱	۳
۲۰/۲۱	۳۹/۸۹	۱۸/۲۳	۴۰/۸۸	۱۲/۳۰	۴۳/۸۴	۵
۲۶/۱۴	۳۶/۹۲	۲۲/۱۸	۳۸/۹۰	۲۰/۲۱	۳۹/۸۹	۷

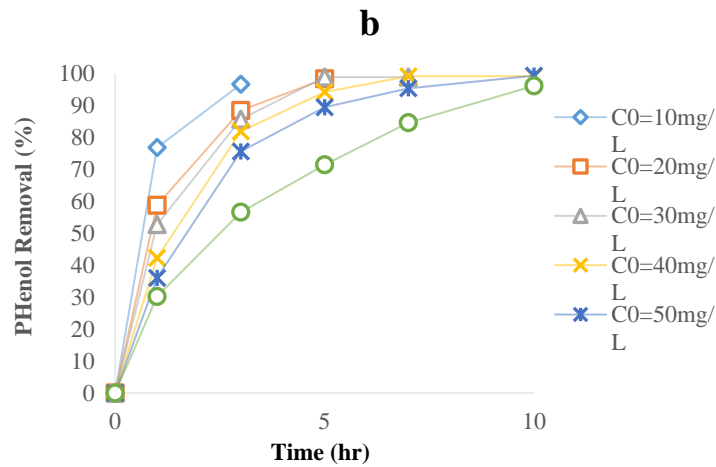
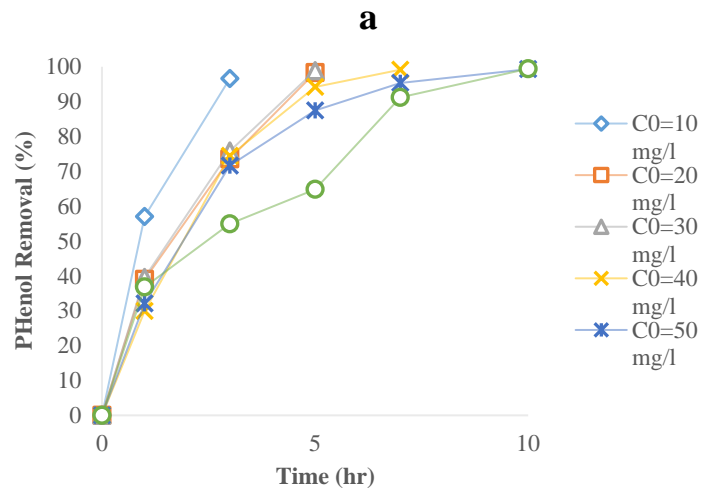
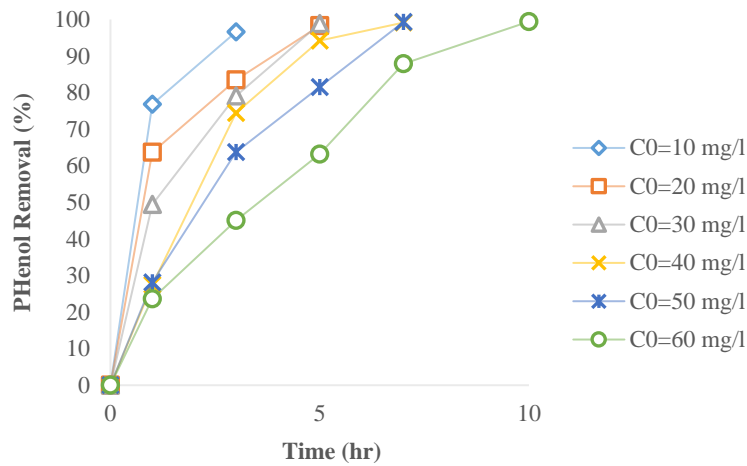
بررسی اثر پارامترهای مستقل بر راندمان حذف

در این پژوهش به بررسی تأثیر پارامترهای مختلف نظیر غلظت اولیه فنول، نرخ جریان، pH و شیب راکتور فتوکاتالیستی بر راندمان حذف فنول در سه راکتور فتوکاتالیستی a، b و c پرداخته شد. یکی از اهداف استفاده از

راکتور پلکانی، ایجاد هوادهی و افزایش نرخ انتقال جرم و در نتیجه افزایش راندمان حذف بدون هیچ هزینه اضافه برای هوادهاست.

• اثر غلظت اولیه فنول بر راندمان حذف آن

نتایج حذف فنول در غلظت‌های اولیه مختلف (۶۰-۱۰ mg/L) با استفاده از UV/TiO₂ در شکل ۲ نشان داده شده است.



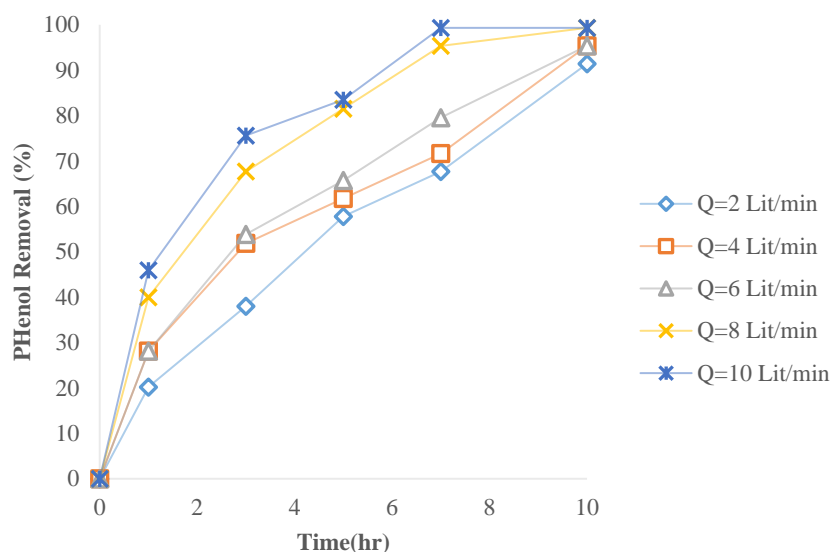
شکل ۲- نمودارهای تأثیر غلظت اولیه فنول بر راندمان حذف آن در راکتورهای a: ۱۵ درجه، b: ۳۰ درجه و c: ۴۵ درجه

با توجه به شکل ۲ مشخص شد هنگامی که غلظت اولیه فنول کم است در زمان کمتری (حدود ۲ تا ۳ ساعت) حذف ۱۰۰٪ حاصل می‌شود. اما وقتی غلظت بالا رفت، راندمان حذف کاهش یافته و در زمان طولانی‌تری حذف کامل صورت گرفت. این نتیجه برای هر سه پایلوت با شیب ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه صادق بود. برای مثال در پایلوت ۳۰ درجه، غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان حدود ۲ ساعت به حذف ۱۰۰٪ رسید اما زمان لازم برای حذف کامل غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر، حدود ۸ ساعت بود. به بیانی دیگر، راندمان حذف فنول در محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۳ ساعت ۱۰۰٪ بوده که این راندمان برای محلول با غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر در همین مدت زمان به ۵۴٪ کاهش یافت.

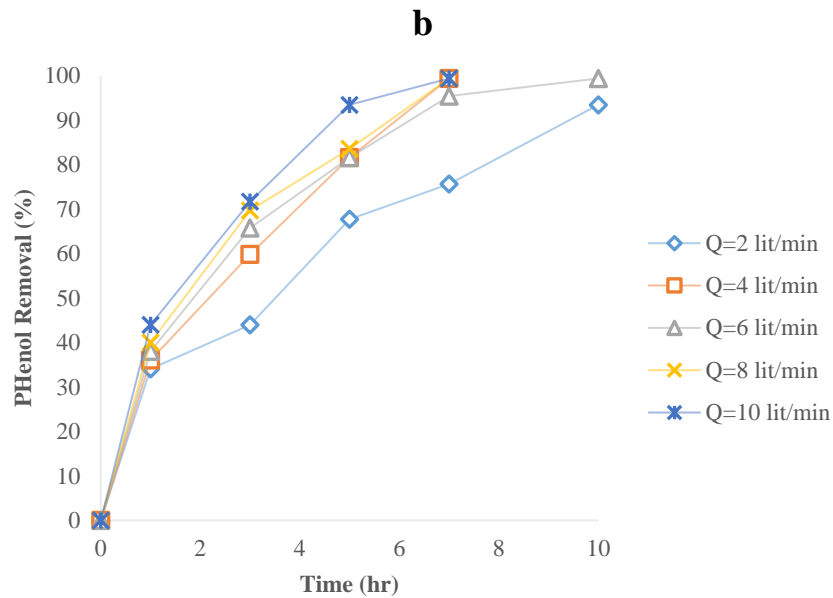
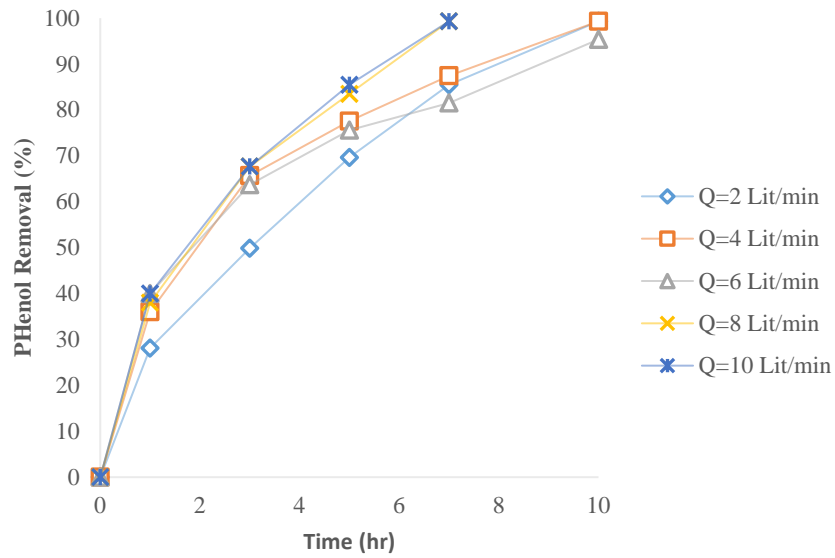
کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت فنول، می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت فنول، جذب نور UV توسط آلاینده بیش‌تر از سطح فتوکاتالیست است. بنابراین نور جذب شده کارایی نداشته و حذف اتفاق نمی‌افتد. همچنین با افزایش غلظت اولیه، جذب فنول روی سطح کاتالیست افزایش یافته و احتمال جذب OH^- روی سطح کاهش می‌یابد. در نتیجه مقادیر جذب OH^- و O_2^- بر روی سطح فتوکاتالیست، و احتمال واکنش ملکول‌های فنول با OH^- کاهش می‌یابد. این موضوع منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. به دلایل مشابهی آنچه ذکر شد در تحقیقات فتوکاتالیستی پیشین اشاره شده است [۱۵].

• اثر نرخ جریان در راکتور بر راندمان حذف فنول

در شکل ۳، اثر نرخ جریان بر راندمان حذف فتوکاتالیستی در هر سه راکتور، بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. با عبور نرخ‌های جریان (۲-۱۰ L/min) در زمان‌های مختلف از روی سطوح راکتور فتوکاتالیستی و اندازه‌گیری غلظت فنول در هر زمان، نرخ تجزیه فتوکاتالیستی به دست آمد. به‌طور کلی افزایش دبی از ۲ تا ۱۰ لیتر در دقیقه موجب افزایش راندمان حذف شد. این اتفاق می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش نرخ جریان و ایجاد اغتشاش بیش‌تر در جریان فاضلاب، هوادهی و در نتیجه راندمان حذف فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.



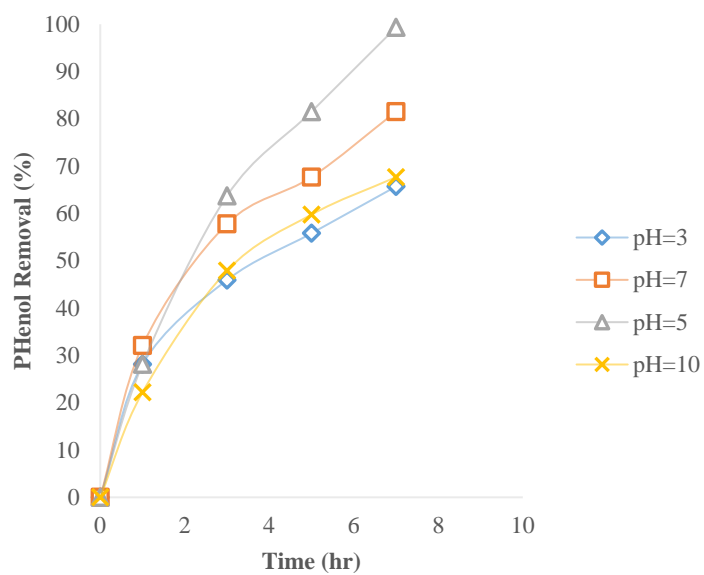
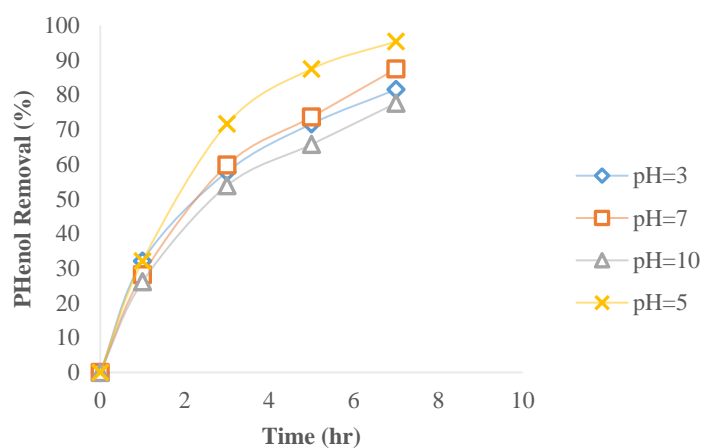
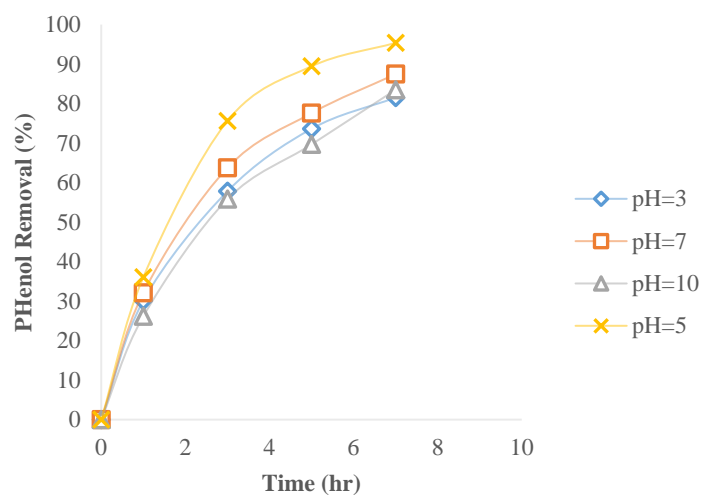
a


c

شکل ۳- نمودارهای تأثیر نرخ جریان بر راندمان حذف فنول در راکتورهای a: ۱۵ درجه، b: ۳۰ درجه و c: ۴۵ درجه

• اثر pH فاضلاب بر راندمان حذف فنول در راکتور فتوکاتالیستی

تأثیر pH محلول در شکل ۴ ارائه شده است.


a

b

c

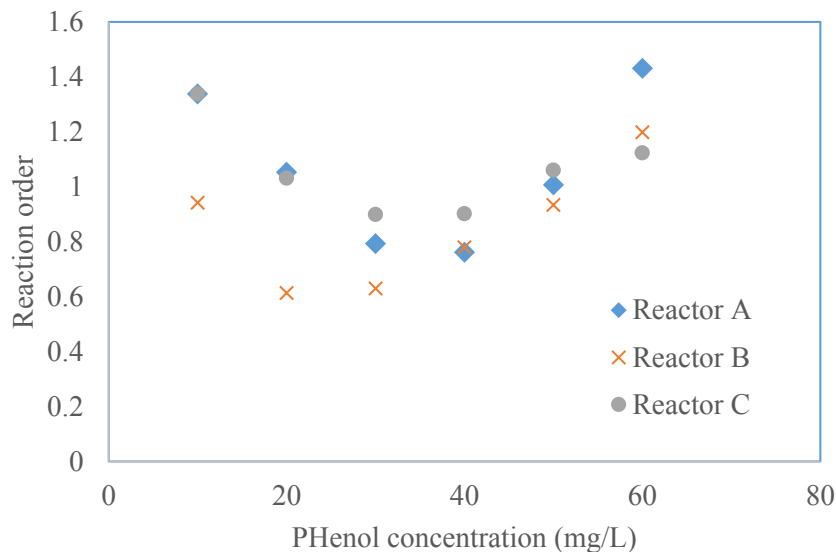
شکل ۴- نمودارهای تأثیر pH بر راندمان حذف فنول در راکتورهای a: ۱۵ درجه، b: ۳۰ درجه و c: ۴۵ درجه

تأثیر pH محلول، فاکتور کلیدی و مهمی برای واکنش فتوکاتالیستی است و بر جذب آلاینده روی سطح فتوکاتالیست تأثیرگذار است. در این پژوهش نرخ حذف فتوکاتالیستی فنول در محدوده pH اسیدی تا بازی (۳، ۵، ۷ و ۱۰) بررسی شد. بیشترین راندمان حذف در pH ۵ اتفاق افتاد. شکل ۳ تأثیر pH های مختلف در سه راکتور فتوکاتالیستی را بر راندمان حذف فنول نشان می‌دهند. Naeem و Feng نیز در پژوهش خود به همین pH به‌عنوان pH بهینه رسیدند [۲۹].

نقطه بار صفر الکتریکی دی‌اکسید تیتانیوم برابر ۶/۸ است، بنابراین در pH پایین‌تر از این مقدار، TiO₂ دارای سطح با بار مثبت، و در pH پایین‌تر از این مقدار، دارای سطح با بار منفی است. می‌توان گفت دلیل کاهش نرخ حذف فنول در pH های بالا این است که هنگام بالا بودن غلظت OH⁻ در محلول، از رسیدن نور UV به سطح کاتالیست جلوگیری می‌شود. از طرف دیگر، pH بالا موجب تشکیل یون‌های کربنات می‌شود که رابنده یون‌های OH⁻ هستند و نرخ تجزیه را کاهش می‌دهند [۳۰]. تأثیر pH بر راندمان حذف فنول در هر سه راکتور فتوکاتالیستی در شکل ۴ نشان داده شده است.

ارائه مدل سینتیکی اثر غلظت اولیه

نتایج محاسبه تغییرات مرتبه واکنش با تغییر غلظت اولیه در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵- روند تغییرات مرتبه واکنش با تغییر غلظت اولیه در راکتور با زاویه شیب پله مختلف

(نرخ جریان = ۱۰ lit/min، pH = ۱۰)

بر اساس شکل ۵، با برازش یک تابع درجه ۲ بر داده‌های مربوط به مرتبه واکنش در راکتورهای مختلف مورد استفاده، می‌توان روابط ۸، ۹ و ۱۰ را به ترتیب برای راکتورهای با زاویه شیب ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درجه به‌دست آورد.

$$n = 0.001C_0^2 - 0.0687C_0 + 1.962 \quad (8)$$

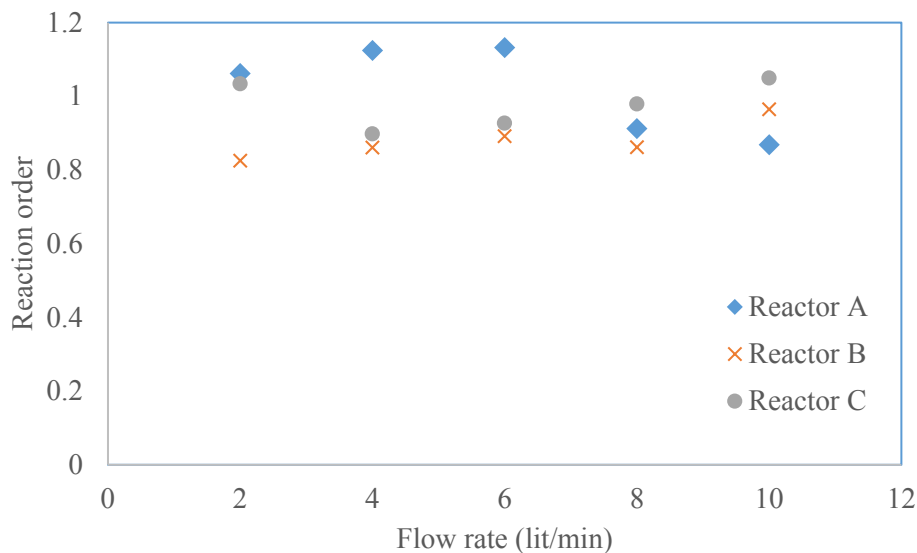
$$n = 0.0006C_0^2 - 0.0371C_0 + 1.964 \quad (9)$$

$$n = 0.0005C_0^2 - 0.0405C_0 + 1.6593 \quad (10)$$

با توجه به اینکه در راکتورهای مورد استفاده با افزایش شیب، مقدار ارتفاع پله نیز افزایش داده شده است و با توجه روابط ۸ تا ۱۰، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش زاویه شیب و ارتفاع پله، شدت تأثیر تغییر غلظت اولیه بر مرتبه واکنش کاهش یافته است. این پدیده را می‌توان بر اساس افزایش انتقال جرم بین نانوذرات و فاضلاب به علت افزایش اختلاط تفسیر نمود به گونه‌ای که با افزایش شیب و ارتفاع پله در راکتور میزان اختلاط آب و هوا هنگام ریزش آب از یک پله به پله دیگر افزایش می‌یابد و این مسئله انحلال اکسیژن محلول را افزایش می‌دهد. از آنجاکه اکسیژن محلول در فرایند فتوکاتالیستی نقش اسکاونجر را دارد و مانع از ترکیب مجدد الکترون و حفره تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی می‌شود، بنابراین در راکتورهای با زاویه و ارتفاع پله بیش‌تر، به علت شدت فرایند فتوکاتالیستی، غلظت اولیه خیلی سریع اثر خود را از دست داده و تأثیرپذیری مرتبه واکنش از غلظت اولیه کم‌تر است. تفسیر ارائه شده برای اثر راکتورها بر راندمان حذف، توسط داده‌های جدول ۱ همین تحقیق نیز تأیید می‌شود به گونه‌ای که در جدول مذکور با افزایش شیب و ارتفاع پله، میزان اثر مستقیم اکسیژن محلول بر راندمان حذف حتی بدون حضور فرایند فتوکاتالیستی نیز تأیید شده است که احتمالاً به دلیل افزایش اکسیژن محلول و افزایش فراریت فنول از آب است.

اثر نرخ جریان

نتایج محاسبه تغییرات مرتبه واکنش با تغییر نرخ جریان در شکل ۶ آورده شده است. بر اساس نتایج حاصل، دبی تقریباً اثر زیادی بر تغییر در مرتبه واکنش در راکتورهای مختلف مورد بررسی ندارد به طوری که در راکتورهای پلکانی با ارتفاع پله و شیب پله متفاوت میزان مرتبه واکنش بین ۰/۸ تا ۱/۲ تغییر کرد و بر این اساس می‌توان معادله تجزیه فنول با تغییر دبی در شرایط pH برابر با ۵ و غلظت اولیه برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را در دبی‌های مختلف و راکتورهای مختلف، به صورت شبه مرتبه اول واکنش^۲ در نظر گرفت.



شکل ۶- روند تغییرات مرتبه واکنش با تغییر نرخ جریان در راکتور با زاویه شیب پله مختلف (غلظت اولیه فنول = ۵۰ mg/lit، pH = ۱۰)^۲

^۲ pseudo first order reaction

در صورتی که محقق تمایل داشته باشد با دقت بیش‌تری مقدار n را پیش‌بینی کند می‌تواند از معادلات زیر استفاده کند.

با برازش توابع درجه ۲ بین مرتبه‌های واکنش محاسبه شده و دبی‌های مختلف هر راکتور، روابط ۱۱، ۱۲ و ۱۳ به دست می‌آید.

$$n = -0.0079Q^2 + 0.0645Q + 0.9791 \quad (11)$$

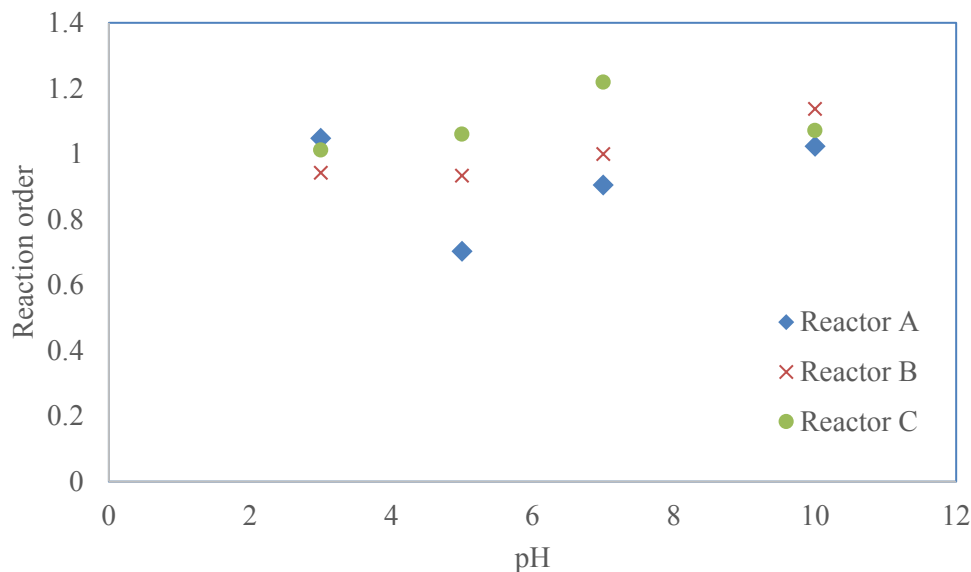
$$n = 0.0013Q^2 - 0.002Q + 0.8344 \quad (12)$$

$$n = 0.0078Q^2 - 0.088Q + 1.1622 \quad (13)$$

بر اساس این روابط می‌توان مرتبه واکنش هر راکتور را در هر دبی عبوری تعیین نمود. با توجه به روابط مذکور تقریباً در اکثر موارد با افزایش دبی در راکتورهای مورد بررسی افزایش مرتبه واکنش اتفاق افتاده است که نشان از افزایش تجزیه آلاینده با افزایش دبی در تمامی راکتورها است. موارد اندکی که در این نمودار، کاهش مرتبه واکنش با افزایش دبی مشاهده شده احتمالاً به دلیل خطای ناشی از روش‌های عددی مورد استفاده در تعیین مرتبه واکنش است.

اثر pH

نتایج محاسبه تغییرات مرتبه واکنش با تغییر pH در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷- روند تغییرات مرتبه واکنش با تغییر pH در راکتور با زاویه شیب مختلف

(نرخ جریان = ۱۰ lit/min، غلظت اولیه فنول = ۵۰ mg/lit)

همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است تقریباً در تمامی راکتورهای مورد بررسی، بهترین مرتبه‌های واکنش در محدوده pH برابر با ۵ به دست آمده است و اندک نتایجی که کمی از این نتیجه‌گیری کلی متفاوت است احتمالاً به دلیل خطاهای ناشی از روش‌های عددی مورد استفاده در محاسبه مرتبه واکنش از روی نتایج آزمایشگاهی است. نتیجه حاصل را می‌توان به کمک نقطه با بار صفر مربوط به تجزیه فنول در راکتور حاوی نانوذرات TiO₂ تفسیر نمود. به این صورت که در نقطه با بار صفر نانوذرات مورد استفاده، تقریباً سطح نانوذرات خنثی است که برای نانوذرات TiO₂ این

مقدار بر اساس تحقیقات پیشین در pH برابر با ۶/۸ گزارش شده است، در نتیجه در pH برابر با ۵ بار سطحی نانوذرات به دلیل یون‌های پروتون موجود در محلول مثبت‌تر بوده و با توجه به بار منفی فنول محلول در آب می‌توان گفت امکان نزدیک شده آلاینده محلول به سطح نانوذرات در این حالت افزایش یافته است، که این مسئله امکان واکنش آلاینده فنول با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی (ناشی از تولید الکترون و حفره در نزدیکی سطح نانوذره) را افزایش داده است.

در شکل ۷، با برازش یک تابع مرتبه دوم بر نتایج حاصل از مرتبه واکنش در هر یک از راکتورهای مورد مطالعه می‌توان روابط ۱۴، ۱۵ و ۱۶ را به دست آورد.

$$n = 0.0189pH^2 - 0.2394pH + 1.5517 \quad (14)$$

$$n = 0.0052pH^2 - 0.0387pH + 1.0082 \quad (15)$$

$$n = -0.0104pH^2 + 0.1488pH + 0.6378 \quad (16)$$

بر اساس نتایج این روابط به‌طور کلی مرتبه واکنش در اکثر موارد در راکتور با زاویه شیب ۴۵ درجه و ارتفاع پله ۱۵ سانتی‌متری از دو راکتور دیگر بیش‌تر به دست آمده است و معمولاً کم‌ترین مرتبه‌های واکنش مربوط به راکتور با شیب ۱۵ درجه و ارتفاع پله حدود ۴ سانتی‌متر است. اندک مواردی که در شکل ۷ روند کلی مذکور برقرار نیست احتمالاً به دلیل خطاهای روش‌های عددی مورد استفاده در تخمین مرتبه واکنش از روی نتایج آزمایشگاهی است. با توجه به نتایج حاصل، افزایش مرتبه واکنش (تقریباً در تمام pH ها) در راکتورهای دارای شیب بیش‌تر و ارتفاع بالاتر، به دلیل افزایش انتقال جرم ناشی از پارامترهای هیدرولیکی است، به‌گونه‌ای که در این راکتورها هنگام ریزش فاضلاب از یک پله به پله دیگر، اکسیژن محلول با شدت بیش‌تری تغییر می‌کند و این پدیده نرخ واکنش آن‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین شیب بیش‌تر پله‌ها، سرعت حرکت فاضلاب را افزایش می‌دهد و این پدیده امکان حضور آلاینده هنگام تشکیل رادیکال هیروکسیل در نزدیکی سطح نانوذره را افزایش می‌دهد که به دلیل عمر بسیار کوتاه رادیکال‌های تولیدی، راندمان حذف افزایش می‌یابد.

پیش‌بینی غلظت آلاینده و بهینه‌سازی انرژی لازم برای تصفیه

با جایگذاری مقدار مرتبه واکنش محاسبه شده در شرایط مختلف (از طریق روابط ۸ تا ۱۶) در رابطه شماره ۶، مدل‌های سینتیکی موجود در جدول ۲ برای پیش‌بینی غلظت آلاینده در هر زمان دلخواه در راکتورهای مورد بررسی، به دست خواهد آمد.

جدول ۱- مدل های پیش بینی غلظت بر پایه ضرایب سینتیکی محاسبه شده در شرایط مختلف در راکتورهای تحقیق

شماره راکتور	متغیر مستقل	مدل پیش بینی غلظت
A	C ₀	$C = \frac{C_0^{(0.001C_0^2 - 0.0687C_0 + 0.962)}}{\sqrt{-kt(-0.001C_0^2 + 0.0687C_0 - 0.962)C_0^{(0.001C_0^2 - 0.0687C_0 + 0.962)} + 1}}$
	Q	$C = \frac{C_0^{(-0.0079Q^2 + 0.0645Q - 0.0209)}}{\sqrt{-kt(0.0079Q^2 - 0.0645Q + 0.0209)C_0^{(-0.0079Q^2 + 0.0645Q - 0.0209)} + 1}}$
	pH	$C = \frac{C_0^{(0.0189pH^2 - 0.2394pH + 0.5517)}}{\sqrt{-kt(-0.0189pH^2 + 0.2394pH - 0.5517)C_0^{(0.0189pH^2 - 0.2394pH + 0.5517)} + 1}}$
B	C ₀	$C = \frac{C_0^{(0.0006C_0^2 - 0.0371C_0 + 0.1964)}}{\sqrt{-kt(-0.0006C_0^2 + 0.0371C_0 - 0.1964)C_0^{(0.0006C_0^2 - 0.0371C_0 + 0.1964)} + 1}}$
	Q	$C = \frac{C_0^{(0.0013Q^2 - 0.002Q - 0.1656)}}{\sqrt{-kt(-0.0013Q^2 + 0.002Q + 0.1656)C_0^{(0.0013Q^2 - 0.002Q - 0.1656)} + 1}}$
	pH	$C = \frac{C_0^{(0.0052pH^2 - 0.0387pH + 0.0082)}}{\sqrt{-kt(-0.0052pH^2 + 0.0387pH - 0.0082)C_0^{(0.0052pH^2 - 0.0387pH + 0.0082)} + 1}}$
C	C ₀	$C = \frac{C_0^{(0.0005C_0^2 - 0.0405C_0 + 0.6593)}}{\sqrt{-kt(-0.0005C_0^2 + 0.0405C_0 - 0.6593)C_0^{(0.0005C_0^2 - 0.0405C_0 + 0.6593)} + 1}}$
	pH	$C = \frac{C_0^{(-0.0104pH^2 + 0.1488pH - 0.3622)}}{\sqrt{-kt(0.0104pH^2 - 0.1488pH + 0.3622)C_0^{(-0.0104pH^2 + 0.1488pH - 0.3622)} + 1}}$

بر اساس جدول ۲، میزان غلظت آلاینده در هر زمان دلخواه از راکتورهای مورد بررسی و در شرایط متفاوت از پارامترهای مستقل مطالعه شده، قابل محاسبه است. لازم به ذکر است از قابلیت محاسبه غلظت در هر زمان دلخواه از واکنش، می توان انرژی مصرفی برای حذف هر میلی گرم بر لیتر از آلاینده را در راکتورهای مورد بررسی، بهینه سازی نمود و از مقایسه انرژی های بهینه راکتورها، مناسب ترین راکتور و مناسب ترین شرایط برای پارامترهای مستقل برای صرف کمترین انرژی را به دست آورد. برای این منظور روابط مطرح در جدول ۲ را در رابطه $CEE = \frac{(Pu) \times t}{C_0 - C}$ جایگذاری نموده و به کمک رابطه ۷، میزان انرژی لازم برای حذف هر میلی گرم بر لیتر آلاینده در هر راکتور و در هر یک از مقادیر پارامترهای مستقل (در زمان دلخواه از واکنش) به دست خواهد آمد. به منظور تعیین شرایط لازم برای دستیابی به بهینه ترین انرژی مصرفی در راکتورهای تحقیق (و در شرایط مختلف پارامترهای مستقل)، باید از رابطه ۷ برحسب متغیر مستقل مورد بررسی و برحسب زمان (در راکتورهای مختلف مورد بررسی) مشتق گرفت و مساوی صفر قرار داد تا نقطه اکسترمم این تابع به دست آید با جایگذاری نقطه اکسترمم در رابطه اولیه (رابطه CEE برای راکتور مورد بررسی) می توان مقدار انرژی بهینه برای حذف هر میلی گرم بر لیتر از آلاینده را در راکتور مورد بررسی،

محاسبه نمود. روند محاسبه انرژی بهینه برای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده در هر راکتور (در متغیرهای مستقل مختلف) و نتایج نهایی در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- مدل‌های پیش‌بینی غلظت بر پایه ضرایب سینتیکی محاسبه شده در شرایط مختلف در راکتورهای تحقیق

انرژی مصرفی بهینه (kwh/mg/l)	مقدار بهینه متغیرهای مستقل		ارتفاع پله (سانتی‌متر)	شیب پله (درجه)	مقادیر ثابت	معادلات لازم	متغیرهای مستقل
	زمان (hr)	متغیرهای دیگر					
۰/۰۰۸۷۱	۷/۴۱۵۴۸۸	۶۰(mg/lit)	۴/۰۱۷	۱۵	Q= ۱۰lit/min pH= ۱۰	$\frac{\partial CEE}{\partial t} = 0$ & $\frac{\partial CEE}{\partial C_0} = 0$	زمان و غلظت اولیه فنول
۰/۰۰۸۷۱	۷/۳۵۹۲۳۸	۶۰(mg/lit)	۸/۰۶۶	۳۰			
۰/۰۱۰۴	۸/۷۶۲۶۷۹	۶۰(mg/lit)	۱۵	۴۵			
۰/۰۱۰۶	۷/۴۵۵۹۷۴	۴/۰۸۰۸۶۷(lit/min)	۴/۰۱۷	۱۵	pH= ۱۰ غلظت اولیه فنول = ۵۰ mg/lit	$\frac{\partial CEE}{\partial t} = 0$ & $\frac{\partial CEE}{\partial C_0} = 0$	زمان و نرخ جریان
۰/۰۱۰۵	۷/۴۹۱۳۱۱	۲/۰۰۰۱۴۷(lit/min)	۸/۰۶۶	۳۰			
۰/۰۰۷۲۷	۴/۷۷۹۸۲۴	۱۰ (lit/min)	۱۵	۴۵			
۰/۰۱۰۸	۷/۵۵۹۷۷۸	۱۰	۴/۰۱۷	۱۵	Q= ۱۰lit/min غلظت اولیه فنول = ۵۰ mg/lit	$\frac{\partial CEE}{\partial t} = 0$ & $\frac{\partial CEE}{\partial C_0} = 0$	pH زمان و
۰/۰۱۰۷	۷/۵۱۵۸۷	۱۰	۸/۰۶۶	۳۰			
۰/۰۱۰۵	۷/۴۵۳۶۳۵	۱۰	۱۵	۴۵			

در جدول ۳، با توجه به اینکه محاسبه معادلات (معادلات ناشی از برابر صفر قرار دادن مشتق تابع مقدار انرژی) از طریق تحلیلی بسیار پیچیده بود از الگوریتم هوک و جیوز^۳ [۳۱] برای تعیین جواب استفاده گردید. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۳، مناسب‌ترین انرژی لازم تصفیه در راکتور پلکانی با ارتفاع پله برابر با ۱۵ سانتی‌متر و زاویه شیب پله ۴۵ درجه و در دبی ۱۰ لیتر در دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۵ و پس از گذشت ۴/۸ ساعت از شروع فرایند اتفاق خواهد افتاد و مقدار انرژی بهینه در این حالت برابر با $۰/۰۰۷۳ \frac{kwh}{mg/lit}$ به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق از راکتور پلکانی برای افزایش راندمان فرایند فتوکاتالیستی (بدون صرف انرژی و هزینه اضافه) استفاده شد و امکان تعیین مناسب‌ترین انرژی لازم برای تصفیه فنول بر اساس محاسبات سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر تغییر پارامترهای هیدرولیکی، شیمیایی و شکل فیزیکی راکتور بر ضرایب سینتیکی واکنش تجزیه فنول در

³ Hook & Jeeves

راکتورهای فتوکاتالیستی پلکانی مطالعه گردید. بر اساس نتایج این تحقیق، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تغییر در هر یک پارامترهای مورد بررسی می‌تواند باعث تغییر انرژی لازم برای تصفیه آلاینده شود به طوری که هر تغییری که انتقال جرم یا شدت تولید رادیکال را افزایش دهد در نهایت میزان انرژی مصرفی به ازای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده را کاهش خواهد داد.

فهرست علائم و نشانه‌ها

mg/L	غلظت فنول در زمان ماند	C
mg/L	غلظت اولیه فنول	C ₀
$\frac{kw \cdot h}{mg/L}$	انرژی الکتریکی مصرفی	CEE
1/s	ثابت سینتیکی	k
-	مرتبه واکنش	n
kw	توان الکتریکی مصرفی در راکتور	P _u
L/min	نرخ جریان	Q
h	زمان ماند	t

منابع

- [1] Chiou C., Juang R., PHotocatalytic degradation of pHenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of hazardous materials*. Vol. 149, 2007, pp. 1-7.
- [2] Zhang F., Li M., Li W., et al., Degradation of pHenol by a combined independent pHotocatalytic and electrochemical process, *Chemical Engineering Journal*. Vol. 175, 2011, pp. 349–55.
- [3] Bizerea Spiridon O., Preda E., Botez A., Pitulice L., PHenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite, *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 20, 2013, pp. 6367–6381.
- [4] Swamy N.K., Singh P., and Sarethy I.P., Precipitation of pHenols from paper industry wastewater using ferric chloride, *Rasayan J Chem*. Vol. 4(2), 2011, pp. 452–456.
- [5] Shen Y., Removal of pHenol from water by adsorption – flocculation using organobentonite, *Water Research*. Vol. 36, 2002, pp. 1107–1114.
- [6] Qaderi F., Sayahzadeh AH., Azizpour F., Vosoghi P., Efficiency modeling of serial stabilization ponds in treatment of pHenolic wastewater by response surface methodology, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2018.
- [7] Norwitz G., Steam Distillation of PHenolic Compounds in the Presence Large Amount of Sodium Chloride, *Microchemical Journal*. Vol. 243, 1987, pp. 240–243.
- [8] Acikgoz E., and Ozcan B., International Biodeterioration & Biodegradation PHenol biodegradation by halophilic archaea, *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 107, 2016, pp. 140–146.
- [9] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., and Hashib M.A., Influence of parameters on the heterogeneous pHotocatalytic degradation of pesticides and pHenolic contaminants in wastewater : A short review, *Journal of Environmental Management*. Vol. 92(3), 2011, pp. 311–330.
- [10] Hernández-Francisco E., Peral J., and Blanco-Jerez L.M., Removal of pHenolic compounds from oil refinery wastewater by electrocoagulation and Fenton/pHoto-Fenton processes, *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 19, 2017, pp. 96–100.
- [11] Dixit A., Mungray A.K., and Chakraborty M., PHotochemical oxidation of pHenol and chloropHenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process : A kinetic study, *2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*. 2010, pp. 153–157.
- [12] Alimoradzadeh R., Assadi A., Nasser S., and Mehrasbi M.R., PHotocatalytic degradation of 4-chloropHenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution, *Environmental Health Science & engineering*. Vol. 9(12), 2012, pp. 1–8.
- [13] Mehrjouei M., Müller S., and Möller D., A review on pHotocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater, *Chemical Engineering Journal*. Vol. 263, 2015, pp. 209–219.
- [14] Suzuki H., Araki S., Yamamoto H., Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of pHenol in water. *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 7, 2015, pp. 54–60.
- [15] Saratale R.G., Noh H.S., Song J.Y., and Kim D.S., Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering Influence of parameters on the pHotocatalytic degradation of pHenolic contaminants in wastewater using TiO₂/UV system, *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, Vol. 49, 2014, pp. 1542–1552.



- [16] Kobya M., Demirbas E., and Bayramoglu M., Optimization of Electrocoagulation Process for the Treatment of Metal Cutting Wastewaters with Response Surface Methodology, *Water Air Soil Pollut.* Vol. 215, 2011, pp. 399–410
- [17] Jamil T.S., Gad-allah T.A., Ali M.E.M., and Momba M.N.B., Desalination and Water Treatment Utilization of nano size TiO₂ for degradation of pHenol enrich water by solar pHotocatalytic oxidation, *Desalination and Water Treatment.* 2013.
- [18] Ramos B., Ookawara S., Matsushita Y., and Yoshikawa S., Journal of Environmental Chemical Engineering Low-cost polymeric pHotocatalytic microreactors : Catalyst deposition and performance for pHenol degradation, *Biochemical PHarmacology.* Vol. 2(3), 2014, pp. 1487–1494.
- [19] Molinari R., Lavorato C., and Argurio P., Recent progress of pHotocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review, *Catalysis Today.*
- [20] Khaksar A.M., Nazif S., Taebi A., and Shahghasemi E., Treatment of pHenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade pHotocatalytic reactor, *Journal of PHotochemistry and PHotobiology A: Chemistry.*
- [21] Mirzaei M., Jafarikojour M., Dabir B., and Dadvar M., Evaluation and modeling of a spinning disc pHotoreactor for degradation of pHenol: Impact of geometry modification, *Journal of PHotochemistry and PHotobiology A: Chemistry.* Vol. 346, 2017, pp. 206–214.
- [22] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., and Sanjabi S., Kinetics study of pHotocatalytic process for treatment of pHenolic wastewater by TiO₂ nano powder immobilized on concrete surfaces, *Toxicological & Environmental Chemistry.* Vol. 94(6), 2012, pp. 1086–1098.
- [23] Jafarikojour M., Dabir B., Sohrabi M., and Royae S.J., Evaluation and optimization of a new design pHotocatalytic reactor using impinging jet stream on a TiO₂ coated disc, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* Vol. 121, 2017, pp. 215–223.
- [24] Souzanchi S., Vahabzadeh F., Fazel S., and Nezamedin S., Performance of an Annular Sieve-Plate Column pHotoreactor using immobilized TiO₂ on stainless steel support for pHenol degradation, *Chemical Engineering Journal.* Vol. 223, 2013, pp. 268–276.
- [25] Xiang Y., Mass transfer pHenomena in rotating corrugated pHotocatalytic reactors, 2014.
- [26] Amiri H., Ayati B., and Ganjidoust H., Mass Transfer PHenomenon in PHotocatalytic Cascade Disc Reactor : Effects of Artificial Roughness and Flow Rate, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification.* Vol. 116, 2017, pp. 48–59.
- [27] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th Edition, Method 510 through 510C, 2017.
- [28] Chapra SC. Surface water-quality modeling. 2008: Waveland press.
- [29] Naeem K., and Feng O., Parameters effect on heterogeneous pHotocatalysed degradation of pHenol in aqueous dispersion of TiO₂, Vol. 21, 2009, pp. 527–533.
- [30] Akbal F., Nur Onar A., PHotocatalytic degradation of pHenol, *Environmental Monitoring and Assessment.* Vol. 83, 2003, pp. 295–302.
- [31] Kirgat G.S., and Surde A.N., Review of Hooke and Jeeves Direct Search Solution Method Analysis Applicable to Mechanical Design Engineering, *International journal of innovations in engineering research and technology.* Vol. 1(2), 2014, pp. 1–14.