



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی

ارائه مدلی برای پیش بینی رفتار حذف فلزات سنگین از یک پساب مصنوعی با استفاده از نانوذرات
فلزی به کمک شبکه عصبی شعاعی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی بهداشت، ایمنی و محیط زیست (HSE)

نام دانشجو:

جعفر گودرزی

استاد راهنما:

دکتر مصطفی عادل زاده

استاد مشاور:

دکتر حیدر مداح

شهریورماه ۱۳۹۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تشکر و قدردانی

خداوند بزرگ که ما را خلق کرد

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

تشکر قلبی و لسانی خود را از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر مصطفی عادل زاده که زحمت راهنمایی این پایان نامه را عهده دار گردیدند و در تمامی مراحل انجام رساله از راهنمایی های مدبرانه ایشان استفاده نمودم ابراز می دارم و توفیقات روز افزون ایشان را توأم با صحت و سعادت خواستارم.

از جناب آقای دکتر حیدر مداح که در امر مشاوره این رساله مساعدت نمودند و در این امر نهایت مراقبت، توجه و دقت خود را مبذول فرموده اند کمال تشکر و امتنان را دارم و برای ایشان از خداوند سلامت و سعادت ابدی را خواهانم.

تقدیم به همسرم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود و در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم .

تقدیم به پدرم

کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

تقدیم به مادرم

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت

چکیده:

به دلیل رشد جمعیت و استفاده از منابع آبی و همچنین توسعه صنعت، این صنایع در معرض آلودگی های متفاوتی قرار دارند. از مهمترین آلاینده ها ترکیبات فلزات سنگین می باشند. این ترکیبات تاثیرات بسیار نامطلوب و جبران ناپذیری در سلامت انسان و صنایع دارند. در این مطالعه از نانوذره دی کسید تیتانیوم برای حذف فلزات کادمیوم، آهن و نیکل استفاده شده و سپس پیش بینی داده ها با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی صورت پذیرفت. در دمای ثابت محیط (۲۵ درجه انی گراد) شرایط متفاوت آزمایشگاهی از قبیل pH در محدوده (۲-۸)، میزان جاذب در محدوده (۴-۲۵ گرم)، زمان در محدوده (۵-۱۸۰ دقیقه)، غلظت های اولیه یون های فلزی (۱-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) و اندازه ذرات جاذب (در دو اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر و بین ۱۰ و ۳۰ نانومتر) آزمایشات حذف صورت پذیرفت. بهینه ترین حالت افزایش راندمان در pH برابر با ۶، وزن جاذب ۱ گرم، زمان ۹۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر و اندازه ذرات جاذب کمتر از ۰.۵ میلیمتر حاصل شد. در نهایت داده های آزمایشگاهی با شبکه های عصبی مصنوعی با تعداد ۴ نرون و ضریب همبستگی ۰/۹۹۴ و مجموع مربعات خطا ۰.۰۰۰۱۴ مورد پیش بینی قرار گرفت که نتایج حاصل از این پیش بینی بسیار موفقیت آمیز بود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، نانوذره دی کسید تیتانیوم، شبکه عصبی مصنوعی، شبکه عصبی شعاعی

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

Table of Contents

فصل ۱- مقدمه.....	۱
مقدمه:.....	۲
۱-۱- تعریف فلزات سنگین.....	۲
۱-۲- ویژگیهای فلزات سنگین.....	۲
۱-۳- نقش فلزات سنگین.....	۳
۱-۴- منابع انتشار فلزات سنگین در محیط زیست.....	۷
۱-۴-۱- منابع طبیعی.....	۷
۱-۴-۲- منابع ناشی از فعالیت های انسانی.....	۷
۱-۵- روش های حذف آلاینده ها.....	۷
۱-۶- مقدمه ای بر شبکه های عصبی مصنوعی.....	۱۲
۱-۷- تاریخچه شبکه های عصبی مصنوعی.....	۱۲
۱-۸- کاربردهای شبکه های عصبی مصنوعی.....	۱۳
۱-۹- انواع شبکه های عصبی مصنوعی.....	۱۴
۱-۱۰- شبکه های عصبی تابع پایه شعاعی (RBFNN).....	۱۵
۱-۱۱- نوع روش تحقیق:.....	۱۷
فصل ۲- مروری بر ادبیات تحقیق.....	۱۸
۲-۱- مقدمه.....	۱۹
۲-۲- تاریخچه.....	۱۹
فصل ۳- فصل سوم : مواد و روش ها.....	۲۴
۳-۱- مقدمه.....	۲۵
۳-۲- مواد و تجهیزات.....	۲۵

۳-۲-۱	مواد مورد نیاز	۲۵
۳-۲-۲	تجهیزات مورد استفاده برای انجام آزمایشات	۲۵
۳-۳	معرفی جاذب نانوذره اکسید تیتانیوم	۲۶
۳-۳-۱	انواع نانو ذرات اکسید تیتانیوم	۲۷
۳-۳-۲	روش های تولید نانو ذرات اکسید تیتانیوم	۲۷
۳-۳-۳	موارد مصرف نانو ذرات اکسید تیتانیوم	۲۸
۳-۴	تهیه محلول حاوی فلزات سنگین (کادمیوم، آهن و نیکل)	۲۸
۳-۵	روش انجام آزمایشات	۲۹
۳-۶	آماده سازی نمونه جهت آنالیز	۳۱
۳-۷	بررسی تاثیر pH	۳۱
۳-۸	بررسی تاثیر جاذب	۳۱
۳-۹	بررسی تاثیر زمان تماس	۳۲
۳-۱۰	تأثیر غلظت اولیه یونهای فلزی سنگین	۳۲
۳-۱۱	بررسی اثر اندازه ذرات	۳۲
۳-۱۲	اثر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف کادمیوم، آهن و نیکل	۳۳
۳-۱۳	تأثیر pH محلول بر راندمان حذف	۳۳
۳-۱۴	تأثیر میزان جاذب بر میزان جذب	۳۴
۳-۱۵	بررسی تاثیر مدت زمان بر میزان جذب	۳۵
۳-۱۶	بررسی تاثیر غلظت اولیه یون فلزی سنگین	۳۵
۳-۱۷	بررسی اثر اندازه ذرات جاذب	۳۷
۴	فصل ۴- معرفی شبکه عصبی مصنوعی	۳۸
۴-۱	مقدمه	۳۹
۴-۲	نورون مصنوعی	۳۹
۴-۳	شبکه عصبی شعاعی	۴۰
۵	فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادات	۵۸

۵-۱-	مقدمه.....	۵۹
۵-۲-	نتیجه گیری.....	۵۹
۵-۳-	پیشنهادهات.....	۶۰

فهرست جداول

صفحه	عنوان
جدول ۱-۱	بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و حداکثر غلظت مجاز آنها در آب..... ۵
جدول ۱-۲	استاندارد خروجی فلزات سنگین فاضلاب ها..... ۶
جدول ۱-۳	کاربردهای شبکه های عصبی مصنوعی در علوم مختلف..... ۱۴

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ - نمونه ای از کارکرد شبکه عصبی شعاعی.....	۱۶
شکل ۳-۱ -نانو ذرات اکسید تیتانیوم.....	۲۷
شکل ۳-۲ -تاثیر pH بر میزان حذف (میزان غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم/لیتر، مدت زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، میزان جاذب ۱ گرم).....	۳۳
شکل ۳-۳ -اثر میزان جاذب بر روی بازدهی جذب (pH ۶، میزان غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم/لیتر، مدت زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد).....	۳۴
شکل ۳-۴ - تاثیر مدت زمان بر میزان جذب (pH ۶، میزان جاذب ۱ گرم، میزان غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم/لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد).....	۳۵
شکل ۳-۵ - تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب (pH ۶، میزان جاذب ۱ گرم، مدت زمان ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد).....	۳۶
شکل ۳-۶ -تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب (pH ۶، میزان جاذب ۱ گرم، مدت زمان ۹۰ دقیقه، میزان غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم/لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد).....	۳۷
شکل ۴-۱ -نمونه ای شبکه عصبی با یک لایه مخفی، سه ورودی، یک خروجی پیش بینی شده همراه با تعداد نرون های متفاوت.....	۴۰
شکل ۴-۲ - مرحله اول شروع کار با شبکه عصبی (وارد شدن به محیط برنامه متلب).....	۴۱
شکل ۴-۳ -مرحله دوم شروع کار با شبکه عصبی (اجرای کد شبکه عصبی و مشخص شده داده های ورودی و خروجی).....	۴۲
شکل ۴-۴ -مرحله سوم شروع کار با شبکه عصبی (نمایش ورودی و خروجی و لایه پنهان).....	۴۲
شکل ۴-۵ -مرحله چهارم شروع کار با شبکه عصبی (وارد کردن ورودی ها و خروجی های از پیش تعریف شده).....	۴۳
شکل ۴-۶ - مرحله پنجم شروع کار با شبکه عصبی (اختصاص دادن داده های به بخش های مختلف).....	۴۴
شکل ۴-۷ -مرحله ششم شروع کار با شبکه عصبی (نمایش ۳ ورودی و تعداد نرون برابر با ۴ و ۱ خروجی).....	۴۵
شکل ۴-۸ -مرحله هفتم شروع کار با شبکه عصبی (نتایج حاصل شده برای ضریب همبستگی و مجموع مربعات خطا).....	۴۶

- شکل ۹-۴ - نتایج حاصل شده ضریب همبستگی برای برای هر چهار حالت ۴۷
- شکل ۱۰-۴ - نتایج حاصل شده مجموع مربعات خطا برای هر چهار حالت ۴۸
- شکل ۱۱-۴ - نتایج های حاصل شده اختلاف مقادیر پیش بینی شده و واقعی (تعداد داده ها ۵۰ تا) ۴۹
- شکل ۱۲-۴ - نتایج های حاصل شده اختلاف مقادیر پیش بینی شده و واقعی (تعداد داده ها واقعی ۱۰۰) ۵۰
- ۵۰
- شکل ۱۳-۴ - نمودار توزیع خطا در تکرارهای مشخص ۵۱
- شکل ۱۴-۴ - نمودار نوسانات خطا و یافتن بهترین نقطه کارایی شبکه ۵۲
- شکل ۱۵-۴ - مقایسه داده های واقعی و مدلسازی ۵۳
- شکل ۱۶-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی ۵۴
- شکل ۱۷-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله آموزش ۵۵
- شکل ۱۸-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله صحت سنجی ... ۵۶
- شکل ۱۹-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله تست ۵۷

-

)

:

ظهور صنعتی شدن و افزایش نرخ مصرف در جوامع، سبب افزایش سطح آلودگی های صنعتی شده است که به رشد قابل توجه تخریب اکوسیستم به علت غلظت بالای مواد آلوده کننده مانند فلزات سنگین و ترکیبات آلی در منابع آب منجر می شود و نگرانی های جهانی نسبت به تهدیدات ناشی از فعالیت های صنعتی در محیط زیست را سبب شده است. فلزات سنگین اجزای طبیعی پوسته زمین هستند. نمی توان آنها را تخریب یا نابود کرد. آنها تا حدودی از طریق غذا، آب آشامیدنی و هوا وارد بدن ما می شوند. بعنوان عناصر کمیاب، برخی از فلزات سنگین (به عنوان مثال مس، سلیوم، روی) برای حفظ متابولیسم بدن انسان ضروری هستند. با این حال، در غلظت های بالاتر می توانند منجر به مسمومیت شوند. مسمومیت با فلزات سنگین می تواند به عنوان مثال، از آلودگی آب آشامیدنی (به عنوان مثال لوله های سربی)، غلظت بالای هوای محیط در نزدیکی منابع انتشار یا مصرف از طریق زنجیره غذایی ایجاد شود.

۱-۱-

فلزات سنگین "عناصر طبیعی هستند که جرم اتمی زیاد و چگالی بالا از ویژگی های بارز آنها می باشند. معمولاً از چگالی حداقل ۵ گرم بر سانتی متر مکعب برای تعریف فلز سنگین و تمایز آن از سایر فلزات "سبک" استفاده می شود. با نگاهی به جدول تناوبی عناصر، می فهمیم که فلزات سنگین (مطابق با معیار چگالی) در ستونهای ۳-۱۶، دوره های ۴ تا ۶ را اشغال می کنند که شامل فلزات واسطه و لانتانیدها هستند [۱].

۱-۲-

فلزات سنگین خطرناک هستند زیرا تمایل به تجمع زیستی دارند. تجمع زیستی به معنای افزایش غلظت ماده شیمیایی در ارگانسیم های بیولوژیکی با گذشت زمان است، در مقایسه با غلظت ماده شیمیایی در محیط. هر زمان که ترکیبات سریعتر از تجزیه (متابولیسم) یا دفع آنها جذب و ذخیره شوند، در موجودات زنده جمع می شوند.

فلزات سنگین می توانند از طریق زباله های صنعتی و مصرفی ، یا حتی در اثر باران اسیدی و تجزیه خاک و آزادسازی فلزات سنگین به جویبارها ، دریاچه ها ، رودخانه ها و آبهای زیرزمینی ، به منبع آب وارد شوند. برخی از فلزات سنگین مانند مس ، سلیوم یا روی، بر روی فرآیندهای بیولوژیکی مختلف و همچنین کل متابولیسم بدن انسان تاثیر بسزایی دارند [۲]. به عنوان مثال، فلز سنگین کبالت ، به عنوان اتم مرکزی در مجموعه ویتامین B12 عمل می کند [۳]. علاوه بر این ، در میان آنها عناصر نجیب گرانبهائی مانند طلا ، نقره ، ایریدیم ، رودیم یا پلاتین را می یابیم [۴]. به طور معمول ، فلزات سنگین در پوسته زمین با غلظت نسبتاً کم بین دامنه پایین ترین غلظت (فلزات نجیب) و تا ۵٪ (آهن) یافت می شوند. فلزات سنگین به طور عمده در سنگهای کربناته ، سولفات ، اکسید یا سیلیکات متصل می شوند یا به شکل فلزی و عنصری آنها نیز وجود دارند. آب و هوا و فرسایش منجر به شستشو و کاهش آنها در خاک ، رودخانه ها و آب های زیرزمینی شده است. حدود ۴-۵ میلیارد سال پیش ، وقتی قسمت داخلی زمین هنوز مایع بود ، فلزات سنگین به مرکز زمین فرو رفتند و هسته زمین را تشکیل دادند ، که امروزه هسته زمین عمدتاً از آهن و نیکل تشکیل شده است [۱].

۱-۳-۱ !

تأکید بر این نکته مهم است که در میان خانواده فلزات سنگین عناصر کمیاب وجود دارند که برای بسیاری از فرآیندهای بیولوژیکی ضروری می باشند. آنها عمدتاً در دوره ۴ جدول تناوبی عناصر یافت می شوند. برای موجودات هوازی مانند انسان ، زنده ماندن بدون وجود سیتوکروم ها که باعث ایجاد نفس می شوند ، امکان پذیر نخواهد بود [۵]. آهن همچنین نقش اصلی در سیستم تنفس موجودات زنده دارد. مس به عنوان اتم مرکزی در هموسیانین در نرم تنان و بندپایان، نقش مشابهی در انتقال الکترون و اکسیژن دارد [۶]. روی به نوبه خود به عنوان سازنده اساسی آنزیم های انگشت است [۷]. سلیوم به عنوان یک آنتی اکسیدان توصیف می شود. همچنین، در بیوستنز هورمون نقش دارد [۸]. مشخص شده است که کبالت در بیوستنز ترکیبات پیچیده و در مراحل مختلف متابولیسم سلولی ، به ویژه به عنوان اتم مرکزی در ویتامین B12 ، که برای تشکیل خون ، سیستم عصبی و بیوستنز اسید پروپیونیک مورد نیاز است ، نقش قابل توجهی دارد [۹] علاوه بر این ، وانادیوم و منگنز برای تنظیم عملکرد چندین آنزیم مهم هستند [۱۰] ، در حالی که برخی از عملکردهای متابولیکی نیز به عناصر سمی کروم ، آرسنیک و نیکل وابسته هستند. در مورد آرسنیک ، این

عنصر اخیراً به عنوان یک ماده طبیعی در خاویار، جایگزین فسفر در لیپیدهای شبه فسفاتیدیل کولین می باشد [۱۱]. لازم است علاوه بر عملکرد کادمیوم در متابولیسم برخی از ریز جلبکها ، به نقش مولیبدن در برخی واکنشهای اکسیداسیون اکسیداسیون اشاره کنیم [۱۲]. همچنین ، نقش فلز سنگین تنگستن در متابولیسم پروکاریوت ها به طور علمی تأیید شده است [۱۳].

این عناصر عمدتاً توسط فعالیت های انسانی شامل معدن کاری، صنایع خودرویی و پزشکی، الکتریکی و غیره، توزیع گسترده ای در محیط های آبی و خشکی دارند. در حال حاضر ، ما شاهد افزایش نگرانی های جهانی در مورد اثر سو سلامت احتمالی فلزات سنگین و تأثیرات ماندگار منفی آنها بر سیستم های زیستی هستیم. برخی از فلزات سنگین مانند کروم شش ظرفیتی ، آرسنیک ، کبالت ، نیکل ، آنتیموان ، وانادیوم ، جیوه ، اثبات شده شده یا حداقل گمان می رود که سرطان زا باشند. برخی دیگر، جهش زا (آرسنیک ، وانادیوم) ، تراوتونیک (آرسنیک) ، آلرژی زا (نیکل)، مغل غدد (نقره ، مس ، روی ، سلنیوم)، تغییرات عصبی و رفتاری، ویژه در مورد کودکان (به عنوان مثال تالیوم)، آسیب به سیستم عصبی مرکزی (جیوه ، سرب ، تالیوم ، منگنز و قلع) ، آسیب مغز استخوان و پوکی استخوان (کادمیوم)، سمیت کبدی (کادمیوم ، کادمیوم ، جیوه ، منگنز هفت ظرفیتی)، ایجاد اختلالات ریتم قلب (تالیوم) ؛ یا بر سیستم ایمنی بدن (سرب) تأثیر منفی می گذارد [۱۴].

در جدول ۱-۱، بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و حداکثر غلظت مجاز آنها در آب و در جدول ۱-۲ ، استاندارد خروجی فلزات سنگین فاضلاب ها آورده شده است. [۱۵].

جدول ۱-۱ - بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و حداکثر غلظت مجاز آنها در آب

غلظت مجاز (mg/L) در آب	اثرات	فلزات سنگین
۰.۰۱	اختلال عملکرد کلیه، انسدادی ریه، نقایص استخوانی (پوکی استخوان)	کادمیم
۰.۰۵	تحریک پوست و ایجاد زخم، آسیب به کلیه و کبد، آسیب رساندن به گردش خون و بافت عصبی	کروم 6 +
۰.۰۵	کم خونی؛ ایجاد تداخل در سیستم عصبی؛ ایجاد درد در شکم؛ خلل در تولید گلبولهای قرمز؛ آسیب به کلیه؛ اختلال در سیستم تولید مثل، بالا بردن فشار خون؛ اختلال در سازوکار ویتامین دی	سرب
۰.۰۰۱	ناهنجاری مادرزادی، آسیب به مغز،	جیوه
۰.۰۲	کم شدن وزن بدن، آسیب به قلب و کبد، تحریک پوست	نیکل
۱۵	ضعف عضلانی و درد؛ تحریک پذیری؛ تهوع	روی
۱	آسیب رساندن به معد و -روده؛ ایجاد اختلال در کبد و کلیه	مس
۰.۵	ریزش مو و ناخن انگشت، آسیب به بافت کلیه و کبد، آسیب به بافت گردش خون و آسیب شدید سیستم عصبی	سلنیوم

جدول ۱-۲ - استاندارد خروجی فلزات سنگین فاضلاب ها

شماره	مواد آلوده کننده	تخلیه به آب های سطحی (mg/L)	مصارف کشاورزی و آبیاری (mg/L)
۱	نقره	۱	۰.۱
۲	آرسنیک	۰.۱	۰.۱
۳	بر	۲	۱
۴	باریم	۵	۱
۵	کادمیوم	۱	۰.۰۵
۶	کیالت	۱	۰.۰۵
۷	کروم	۰.۵	۱
۸	مس	۱	۰.۲
۹	جیوه	ناچیز	ناچیز
۱۰	نیکل	۲	۲
۱۱	سرب	۱	۱
۱۲	سلنیم	۱	۰.۱
۱۳	وانادیم	۰.۱	۰.۱
۱۴	روی	۲	۲
۱۵	آهن	۳	۳

۱-۴- - , + ! * ' (' & % \$ # " "

منابع انتشار فلزات سنگین، در محیط زیست به دو دسته تقسیم می‌گردد.

۱-۴-۱- - , + . - /

۹۹٪ پوسته زمین از فلزات سنگین و تنها ۱٪ از آن را سایر فلزات تشکیل داده اند. بنابراین از پوسته زمین میتوان به عنوان مهمترین منبع فلزات سنگین یاد نمود. عناصر کمیاب به طور قابل توجهی در گدازه های آتشفشان وجود دارند و این گدازه ای به هنگام فوران مقادیر زیادی از این فلزات را در محیط زیست جاری می کنند.

۱-۴-۲- - , + ! / 0 \$ 2 " 1 3 ! # /

علاوه بر وجود این فلزات در منابع طبیعی، فعالیت های انسانی نیز به عنوان عامل مهمی در افزایش حضور فلزات سنگین در طبیعت و محیط زیست می باشند. از جمله میتوان به معدن کاری فلزات شاره نمود که در صنایع مختلف برای دستیابی به فلزات به ویژه فلزات ارزشمند اینگونه فرایندها انجام می شوند. احتراق سوخت فسیلی نیز دیگر فعالیت انسانی است که منجر به انتشار فلزات سنگین می شوند. علاوه بر این در صنعت کشاورزی نیز به دلیل استفاده از انواع کودهای شیمیایی فلزات سنگینی همچون کادمیوم و سرب وارد محیط زیست می شود. علاوه بر تمام موارد فوق، در صنایع مختلف از فلزات سنگین استفاده شده و فاضلاب ها و پساب های خروجی از این صنایع حاوی مقادیری از فلزات سنگین می باشند [۱۶].

۱-۵- - ' : 1 3 56 789 14

تکنولوژی های متفاوتی برای حذف فلزات سنگین و ترکیبات آلی در دسترس می باشند که شامل انعقاد و لخته سازی، ترسیب شیمیایی، تعویض یون، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب سطحی می باشد.

(۱) **انعقاد و لخته سازی:** انعقاد و لخته سازی یکی از فرایندهای موثر و رایج برای تصفیه پسابها است. از مهمترین مزایای تصفیه با استفاده از فرایند انعقاد و لخته سازی، عدم تولید محصول حد واسط سمی و مضر است، به این دلیل

که ترکیبات سمی در این روش تجزیه نمی شوند. بعلاوه این روش از صرفه اقتصادی و قابلیت اجرایی نسبتاً بالا در مقیاسهای بزرگ برخوردار است.

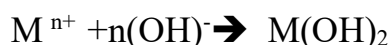
به طور کلی مواد آلی با زنجیره های مولکولی بزرگتر و وزن مولکولی بیشتر، برای حذف با استفاده از روش انعقاد ولخته سازی مناسبترند. یکی از مشکلات روش انعقاد و لخته سازی، دفع لجن تولید شده است. نمک های آلومینیوم و آهن متداولترین منعقد کننده هایی هستند که تاکنون برای تصفیه آب و پساب مورد استفاده قرار گرفته اند. اما در سالهای اخیر نوع جدیدی از مواد منعقد کننده تحت عنوان منعقد کننده های پلیمری معدنی (IPF)^۱ با استفاده از نمکهای معمول آهن و آلومینیوم تهیه شدند.

از جمله برتریهای منعقد کننده های معدنی نسبت به منعقد کننده های متداول میتوان به کارایی مناسب در محدوده ی گسترده ای از PH و کارایی بهتر در دماهای مختلف به ویژه در دماهای پایین اشاره کرد [۱۷].

پلی آلومینیوم کلرید^۲ PAC یکی از مهمترین انواع IPF میباشد که نسبت به گونه های دیگر کاربرد بیشتری دارند.

۲) ترسیب شیمیایی:

انعقاد و ترسیب، یکی از بهترین روش های از بین بردن آلاینده ها است. رسوب شیمیایی، تبدیل یون های فلزی سنگین به هیدروکسیدهای نامحلول فلزی که این فرایند طبق واکنش زیرانجام می شود.



به طوری که M^{n+} به عنوان فلز سنگین و $M(OH)_2$ به عنوان هیدروکسید نامحلول در واکنش حضور دارند. شرایط خاصی برای انجام چنین واکنشی مورد نیاز است، اغلب عامل رسوب دهنده شیمیایی ارزانی مانند کلسیم آهک و کلسیم هیدروکسید برای انجام واکنش استفاده می شود. این روش به دلیل سادگی کار و هزینه عملیاتی پایین، بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. علی رغم چنین مزایایی، فلزات سنگین و ترکیبات آلی در این روش کاملاً بازیافت نمی شوند و هم چنین در این روش، معرف رسوب دهنده زیادی مورد نیاز می باشد. یک مشکل بزرگ در این روش انهدام زباله های رسوبی می باشد. یک نقطه ضعف دیگر این است که در اغلب موارد ترسیب به تنهایی نمی تواند ناخالصی ها را به اندازه کافی کاهش دهد تا به شرایط استاندارد برسد

۳) تبادل یون:

فرایند تبادل یونی یک رزین جامد نامحلول که شامل یونهای با بار یکسان در یونهای فلزات سنگین و ترکیبات آلی میباشد، در محلول فاضلاب آبی قرار میگیرد. واکنش جایگزینی اتفاق می افتد به طوری که رزین یون های فلزات سنگین

۱-Inorganic Polymer Flocculant (IPF)

۲-Poly Aluminum Chloride (PAC)

و ترکیبات آلی را جذب می کند و یون های با بار یکسان را جایگزین آنها می کند. این فرایند به دلیل توانایی بازیافت یون های فلزات سنگین و ترکیبات آلیاز رزین مورد توجه قرار گرفته است، عیب این روش این است که به فشاری زیاد جهت جداسازی نیاز دارد از معایب دیگر رزین ها آلودگی محیط زیست آنها بعد از اتمام طول عمر مفیدشان می باشد زیرا اغلب از جنس پلیمر بوده و برای محیط زیست زباله محسوب می شوند.

۴) اسمز معکوس:

یک روش جداسازی غشایی می باشد، که در این روش فشاری بیشتر از فشار اسمزی آب در خلاف جهت اسمز معمولی در محلول فاضلاب آبی به کار گرفته می شود، که باعث می شود ملکول های آب به صورت گزینش پذیری درون غشا نفوذ کنند. این روش برای خالص سازی آب بسیار موثر می باشد، اما عیب این روش این است که به فشاری بالا جهت جداسازی نیاز دارد و هم چنین هزینه عملیاتی این روش بالا می باشد.

۵) الکترو دیالیز:

روشی بر مبنای جداسازی غشایی می باشد، به طوری که چندین غشاء با خواص کاتیونی و آنیونی در اتصال با پتانسیل الکتریکی قرار میگیرد. زمانی که محلول فاضلاب آبی در سل قرار میگیرد، آنیونها به طرف غشای آندی و کاتیونها (فلزات سنگین) به طرف غشای کاتدی حرکت می کنند و جداسازی بر این اساس انجام می شود.

۶) الترافیلتریشن:

فرایندی برای حذف مولکولهای با وزن مولکولی بالا در محلولها می باشد. مولکولهای بزرگتر از سایز تخلخل غشاء، زمانی که آب و سایر مولکولهای با وزن مولکولی پایین از غشاء عبور می کنند باقی می مانند. به دلیل ماهیت آنیونی و سایز کوچک فلزات سنگین، یک معرف کمپلکس دهنده اضافه می شود تا فلزات سنگین و ترکیبات آلی با مولکول های بزرگ پیوند برقرار کنند. این روش به دلیل کارایی بالا (۹۰ درصد) و هزینه عملیاتی پایین مورد توجه قرار گرفته است. عیب این روش در تولید لجن می باشد.

۷) جذب سطحی:

در میان تکنیکهای متعدد و برای حذف فلزات سنگین، جذب سطحی تکنیک منتخبی است که بهترین نتیجه را به ما می دهد. جذب سطحی فرایندی است که توسط آن، ترکیبات موجود در یک محلول بر روی یک سطح تجمع می یابد. فرایند جذب در مقایسه با دیگر فرایندهای تصفیه به منظور حذف فلزات سنگین و ترکیبات آلی دارای راندمان بالایی

بوده و قادر است با هزینه کمتر، غلظت های بالاتری از فلزات سنگین و ترکیبات آلیرا حذف نماید و می تواند برای حذف انواع مختلف مواد به کار گرفته شود. اگر سیستم جذب سطحی به طور صحیحی طراحی شود با کیفیت بالایی پساب را تصفیه میکند.

رایج ترین سیستم های تجاری از کربن فعال به عنوان جاذب برای خروج استفاده میکنند. کربن فعال نوع خاصی از کربن است که به دلیل ساختمان متخلخل و زیاد بودن مساحت داخلی آن از سایر جاذب ها متمایز می شود. کربن فعال توانایی جذب مواد مختلف را از فاز مایع و فاز گاز دارد. قدرت جذب کربن فعال به اندازه ای است که به عنوان یکی از مناسب ترین و پر مصرف ترین مواد جذب کننده سطحی شناخته می شود. جذب سطحی کربن فعال توسط نماینده حفاظت محیطی به عنوان یکی از بهترین تکنولوژی های در دسترس و قابل کنترل معرفی شده است. با این وجود، اگر چه کربن فعال به عنوان یک جاذب مرجع هست ولی استفاده گسترده از آن به علت قیمت بالای تولید و بازیابی آن محدود شده است. این محدودیت منجر به جستجو برای یافتن یک جایگزین ارزان قیمت شده است. امروزه روشهای زیادی برای گسترش جاذبهای مؤثر و ارزان قیمت مطالعه شده اند. این روشها شامل: مواد طبیعی، جاذبهای زیستی و پسمانده های صنایع کشاورزی هستند.

۸) جذب

روش جذب قادر به حذف آلاینده هایی است که با بعضی دیگر از روش ها قابل حذف نمی باشند، این ویژگی باعث شده تا این فرآیند در سال های اخیر مورد توجه قرار گیرد. حذف بر اساس جذب شامل چسبیدن آلاینده های محلول و معلق به یک ماده جامد آلی یا معدنی است. چسبیدن آلاینده به جاذب به ترکیب و ساختار آلاینده و ماهیت جاذب وابسته است. این فرآیند تحت تاثیر نیروهای الکتروستاتیک، واندروالس و پدیده هایی نظیر تبادل یون، تشکیل کمپلکس و شلاته شدن مواد می باشد. حذف آلاینده از جریان فاضلاب تحت تاثیر فاکتورهای متعددی نظیر میزان سطح جذب، pH،، اندازه ذره، زمان تماس، درجه حرارت، حضور نمک ها، سورفاکتانت ها و فلزات قرار می گیرد. جذب یک فرآیند غیرانتخابی است لذا سایر ترکیبات موجود در فاضلاب می توانند به وسیله جاذب، جذب شده که در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می یابد [۱۸]. در این فرآیند آلاینده از فازی به فاز دیگر منتقل می شود که در نتیجه جهت دفع جاذب اشباع شده و یا احیای آن به روش های دیگر نیاز است.

جاذب ها می توانند آلی و یا معدنی باشند، جاذب های معدنی از نظر مقاومت مکانیکی و پایداری شیمیایی، سطح ویژه بالا و پایداری در مقابل تجزیه میکروبی به جاذب های آلی برتری دارند. ترکیباتی نظیر کربن فعال، زئولیت های طبیعی، سرباره معدن، بنتونیت، کیتوزان، چوب ذرت، پوست برنج، سبوس جو و لجن فعال خشک شده به عنوان جاذب استفاده شده اند [۱۹،۲۰]. کربن فعال رایج ترین جاذب است که در حذف آلاینده های مختلف کاربرد دارد [۱۸]. جاذب سطحی با کربن فعال یکی از روش های مورد استفاده در حذف است. در این روش آلاینده تخریب نشده بلکه از فاز مایع به فاز جامد منتقل می شود. نیترات بسیار محلول در آب بوده که این امر جذب آن را به وسیله مواد جاذب دشوار نموده است. در فرآیند جذب عواملی نظیر نوع، میزان حلالیت و ساختار مولکولی بر کارایی حذف اثرگذار است.

۶-۱- 3 , 1 = 0 - / ; < / ;

شبکه های عصبی نشان دهنده یادگیری عمیق با استفاده از هوش مصنوعی است. برخی از سناریوهای کاربردی برای الگوریتم های یادگیری ماشینی سنتی بسیار سنگین یا خارج از دامنه هستند. شبکه عصبی در چنین حالاتی ظاهر می شود و خلاء را پر می کند. شبکه های عصبی مصنوعی از سلول های عصبی بیولوژیکی موجود در بدن انسان الهام گرفته شده اند که تحت شرایط خاص فعال می شوند و در نتیجه اقدام مربوطه توسط بدن انجام می شود. شبکه های عصبی مصنوعی از لایه های مختلفی از نورونهای مصنوعی بهم پیوسته تشکیل شده است که از توابع فعال سازی تغذیه می شوند و به روشن و خاموش شدن آنها کمک می کنند. مانند الگوریتم های ماشین سنتی ، در اینجا نیز مقادیر خاصی وجود دارد که شبکه های عصبی در مرحله آموزش می آموزند . به طور خلاصه ، هر نورون یک نسخه چند برابر از ورودی ها و وزن های تصادفی دریافت می کند که سپس با مقدار بایاس استاتیک (منحصر به فرد برای هر لایه نورون) اضافه می شود ، سپس به یک تابع فعال سازی مناسب منتقل می شود که تصمیم می گیرد مقدار نهایی از نورون داده شود . توابع فعال سازی متنوعی از نظر ماهیت مقادیر ورودی در دسترس هستند. هنگامی که خروجی از لایه خالص عصبی نهایی تولید می شود ، تابع ضرر (ورودی در مقابل خروجی) محاسبه می شود و در جایی که وزن ها تنظیم می شوند تا حداقل ضرر ایجاد شود ، تکثیر پس از آن انجام می شود. یافتن مقادیر مطلوب وزن ، همان چیزی است که عملیات کلی روی آن متمرکز است.

۷-۱- ' > ? = 0 - 3 1 ; / - / ; < / ;

اولین شبکه عصبی در سال ۱۹۴۳ توسط وارن مک کالچ و والتر بتیس ساخته شد. اما محدودیت های تکنولوژی اجازه پیشرفت و کار بیشتری را نداد. از آن پس اقدامات بسیار زیادی در این خصوص صورت گرفت، ولی توفیق چندانی حاصل نشد و در همین راستا مینسکی و پاپرت در سال ۱۹۶۹ کتابی منتشر کردند که در آن دلایل عدم توفیق شبکه های عصبی را توضیح دادند و به محدودیت های آن پرداختند . با پیشرفت متدهای برنامه نویسی کامپیوتر و علاقه محققان برای ساختن ماشین های هوشمند، پیشرفت های بسیار خوبی از اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی به وجود آمد و شبکه های

عصبی مورد استفاده کنونی را پایه گذاری کرد. در دهه ۴۰ میلادی، دانشمندان مک کلوث و والتر پیتز نشان دادند که شبکه‌های عصبی می‌توانند هر تابع حسابی و منطقی را محاسبه نمایند. که اینجا را می‌توان نقطه‌ای برای شروع حوزه علمی شبکه‌های عصبی مصنوعی دانست. در سال ۱۹۵۶ در کنفرانس تحقیقاتی دارتموث، هوش مصنوعی مطرح و مباحث مختلف آن عنوان گردید، که این کنفرانس به توسعه و پیشرفت آن دسته از برنامه‌های کامپیوتری منجر شد که می‌توانند ماشین‌ها را به انجام کارهای هوشمندانه یا کارهای شبیه انسان وادار نمایند. بعد از این کنفرانس در سال ۱۹۵۸ نخستین کاربرد عملی شبکه‌های عصبی فرانک روز نبالت، از آزمایشگاه پرواز کرنل بود که یک مدل محاسباتی به نام پرسپترون برای شبکه‌ی چشم ایجاد نمود. در سال ۱۹۷۲ کوهن و جیمز اندرسون، به طور مستقل و بدون اطلاع از هم، شبکه‌های عصبی جدیدی را معرفی نمودند که قادر بودند به عنوان عناصر ذخیره‌ساز، عمل نمایند. در سال ۱۹۸۲ ایده‌ای توسط جان هاپفیلد، فیزیکدان آمریکایی مطرح شد که مبتنی بود بر استفاده از مکانیسم تصادفی جهت توضیح عملکرد یک طبقه وسیع از شبکه‌های برگشتی که می‌توان آنها را جهت ذخیره‌سازی اطلاعات استفاده نمود. و نیز ایده دوم توسط دیوید رامله‌هارت و جیمز مک‌کلند، الگوریتم پس انتشار خطا می‌باشد که این دو ایده در دهه هشتاد قرن بیستم به علاوه رشد تکنولوژی میکروپروسسورها و تحقیقات روی شبکه‌های عصبی زمینه را برای شکوفایی مجدد بحث شبکه‌های عصبی مصنوعی را ایجاد نمود.

۱-۸ @,'(31=0 31 ; /- /;<

با توجه به رشد روز افزون کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی میتوان این موضوع را بیان کرد که علم شبکه عصبی در ردیف علوم پایه همچون ریاضی و فیزیک قرار دارد. در جدول ۳-۱ برخی از کاربردهای این علم آورده شده است.

جدول ۳-۱ - کاربردهای شبکه های عصبی مصنوعی در علوم مختلف

زمینه کاربردی	کاربردها
علوم کامپیوتر	<ul style="list-style-type: none"> • دسته بندی انواع اطلاعات و داده ها • پیشرفت نرم افزارها مهندسی • بهینه سازی سیستم های امنیتی
علوم فنی و مهندسی	<ul style="list-style-type: none"> • تعیین میزان برق مصرفی • رفع مشکل فنی سیستم های صنعتی • بهینه سازی در زمینه های مختلف مهندسی
علوم پزشکی	<ul style="list-style-type: none"> • مدل سازی فرایندهای زیستی - پزشکی • کاربرد در درمان بیماری • پیش بینی میزان موفقیت در عمل پزشکی
علوم تجربی و زیستی	<ul style="list-style-type: none"> • حدس سری های زمانی بقابل استفاده در علم زیست-محیطی • دسته بندی داده های مشاهده شده • پی بردن به الگوهای طبیعت

۳-۱-۹ -> 0 A = 3 1 - / ; <

انواع مختلفی از شبکه های عصبی موجود است یا ممکن است در مرحله توسعه باشد. بسته به نوع آنها را می توان در حالات ساختار ، جریان داده ، نورو ن های مورد استفاده طبقه بندی کرد. انواع مختلف شبکه های عصبی عبارتند از پرسپترون، شبکه عصبی کانولوشن، شبکه های عصبی مدولار، شبکه عصبی هاپفیلد شبکه های عصبی شعاعی و..

مدل پرسپترون که توسط مینسکی-پاپرت ارائه شده است یکی از ساده ترین و قدیمی ترین مدل های Neuron است. این کوچکترین واحد شبکه عصبی است که محاسبات خاصی را برای شناسایی ویژگی ها یا هوش تجاری در داده های ورودی انجام می دهد. ورودی های وزنی را می پذیرد و عملکرد فعال سازی را برای بدست آوردن خروجی به

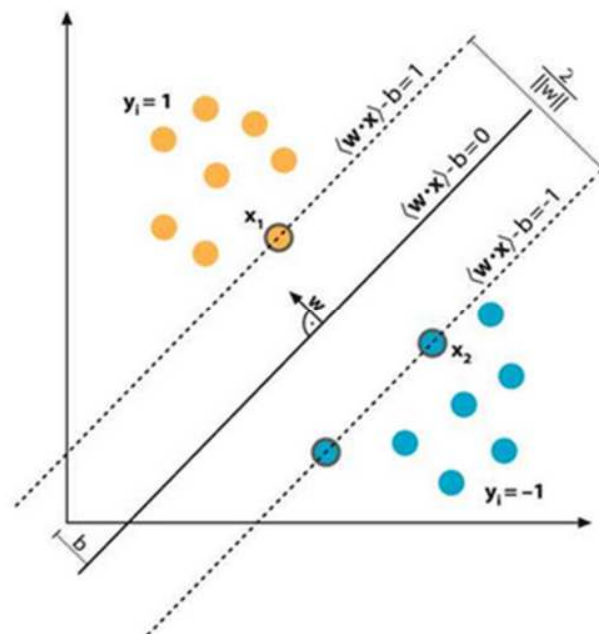
عنوان نتیجه نهایی اعمال می کند. پرسپترون به عنوان TLU (واحد منطق آستانه) نیز شناخته می شود. پرسپترون یک الگوریتم یادگیری تحت نظارت است که داده ها را به دو دسته طبقه بندی می کند ، بنابراین یک طبقه بندی باینری است. یک پرسپترون توسط یک ابر هواپیما که با معادله زیر نمایش داده می شود ، فضای ورودی را به دو دسته جدا می کند.

شبکه عصبی کانولوشن به جای آرایه استاندارد دو بعدی ، شامل یک آرایش سه بعدی از سلول های عصبی است. لایه اول را لایه کانولوشن می نامند. هر نورون در لایه کانولوشن فقط اطلاعات را از قسمت کوچکی از میدان بینایی پردازش می کند. ویژگی های ورودی بصورت دسته ای مانند فیلتر گرفته می شوند. شبکه تصاویر موجود در قسمت ها را درک می کند و می تواند چندین بار این عملیات را محاسبه کند تا پردازش کامل تصویر انجام شود. پردازش شامل تبدیل تصویر از مقیاس قرمز-سبز-آبی (RGB) به مقیاس خاکستری است. ادامه تغییرات در مقدار پیکسل به تشخیص لبه ها کمک می کند و تصاویر را می توان در دسته های مختلف طبقه بندی یک شبکه عصبی مدولار دارای تعدادی شبکه مختلف است که به طور مستقل عمل می کنند و کارهای فرعی را انجام می دهند. شبکه های مختلف در طی فرآیند محاسبه واقعاً با یکدیگر ارتباط برقرار نمی کنند و به آنها علامت نمی دهند. آنها به طور مستقل برای دستیابی به خروجی کار می کنند.

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

شبکه عصبی شعاعی نوعی شبکه عصبی است که به ادغام عملکرد Radial Basis تکیه دارد و برای کارهایی که شامل طبقه بندی غیرخطی است ، کاربرد ویژه دارد. RBFN ها با شبکه های سنتی چند لایه پرسپترون متفاوت هستند زیرا آنها به سادگی بردار ورودی را نمی گیرند و قبل از جمع بندی نتایج ضریب، ضرب می کنند. در عوض ، RBFN ها از نورون های عملکرد شعاعی استفاده می کنند که هر یک بردار ورودی را ارزیابی کرده و مقدار آموزش ذخیره شده آن را با ورودی مقایسه می کنند و اندازه گیری شباهت را تولید می کنند. سپس هر مقدار شباهت در وزن ضرب شده و در لایه خروجی جمع می شود. هر ورودی جدید را می توان به راحتی از طریق اندازه گیری فاصله اقلیدسی بین ورودی و داده های آموزش محاسبه کرد. سه عامل اصلی برای یک شبکه عملکرد شعاعی وجود دارد که شامل بردار ورودی طبقه بندی شده ، نورون های عملکرد شعاعی و گره های خروجی است. همانطور که در بالا ذکر شد ، RBFN شامل نورون های عملکرد شعاعی است که در یک لایه مرتب شده اند. هر نورون در لایه اطلاعات مربوط

به داده های آموزشی را که بردار "نمونه اولیه" نامیده می شود ، ذخیره می کند. هنگامی که یک بردار ورودی توسط RBFN پردازش می شود ، هر نورون بردار نمونه اولیه خود را با ورودی مقایسه می کند و مقداری بین ۰ و ۱ نشان می دهد که بیانگر شباهت است. مقدار ۱ نشانگر مطابقت بردار ورودی با نمونه اولیه است و هرچه فاصله ورودی و نمونه بزرگتر می شود ، مقدار به صورت نمایی به ۰ کاهش می یابد. اکنون که هر نورون مقداری شباهت تولید کرده است ، گره های خروجی مجموع وزنی مقادیر را می گیرند. با توزین مبالغ ، گره های خروجی می توانند داده ها را قطبی کنند تا طبقه بندی مشخص تر شود. به عنوان مثال ، دو گره خروجی وزن های مختلفی را برای نشان دادن دسته های مربوطه خود دارند. ممکن است به یک گره وزن مثبت و به گره دیگر وزن منفی اختصاص داده شود. با توجه به این معماری شبکه ، یک بردار ورودی می تواند توسط یک لایه RBF پردازش شود و یک امتیاز شباهت به خود اختصاص دهد ، و سپس به طور مشخص توسط مجموعه ای از گره های خروجی طبقه بندی شود.



شکل ۱-۱ - نمونه ای از کارکرد شبکه عصبی شعاعی

نظری - کاربردی

در ابتدا نانوذره آماده از بازار تهیه خواهد شد . پس از آن به منظور انجام آزمایشات، ابتدا محلول مادر با غلظت مشخص از فلزات سنگین مورد بررسی با اضافه کردن آن در آب مقطر تهیه و سپس جهت رسم منحنی استاندارد نمونه های با غلظت های مختلف آن تهیه گردید. سنجش غلظت فلزات در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام می گیرد. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH، میزان جاذب، زمان در محدوده، غلظت های اولیه یون های فلزی و اندازه ذرات جاذب مورد بررسی قرار می گیرند. در پایان یافته های آزمایشگاهی توسط شبکه عصبی در نرم افزار متلب مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته و صحت کارکرد شبکه و میزان خطا سنجیده می شود.

C & , (, 3' -D

۴-۱-

در این فصل به مطالعه پژوهش ها و تحقیقات پیشین صورت گرفته در زمینه حذف فلزات سنگین و استفاده از نانوذره ها و ساینز جاذب ها که توسط محققین و دانشجویان در جای جای دنیا پرداخته می شود با توجه به این که فلزات مورد مطالعه جهت جذب کادمیوم، آهن و نیکل می باشند بیشتر تلاش شده است که موارد جذب این فلزات توسط جاذب های مختلف بیان گردد.

۴-۲- ' >?

استفاده از جاذب های مناسب در تصفیه آب و فاضلاب از زمان های گذشته مد نظر محققین بوده به طوری که سابقه این استفاده در کشور آمریکا به سال ۱۸۸۳ برمی گردد. از کربن فعال می توان به عنوان معروفترین جاذب در تصفیه آب و فاضلاب نام برد که از آن در ماسک های شیمیایی در جنگ جهانی اول استفاده گردید. امروزه استفاده از کربن فعال در حذف آلاینده ها نیز به عنوان جاذب مناسبی مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل هزینه زیاد تولید این ماده، موجب شده است محققین به سمت استفاده از سایر جاذب های ارزانتر و همچنین در دسترس تر گرایش پیدا کنند. هرچند این جاذب ها پتانسیل کمتری در فرایندهای جذب آلاینده نسبت به کربن فعال دارند اما هزینه پایین و برخی مشخصه های ویژه که هر کدام از جاذب ها دارند موجب مطرح شدن آنها در صنعت شده اند.

در زیر به برخی از این پژوهش ها و تحقیقات اشاره شده است که می توان از یافته های آنها جهت انجام آزمایشات و دسترسی به بهترین میزان حذف فلزات سنگین استفاده نمود.

جمالی و همکارانش [۲۱] به منظور بررسی اثرات متغیرهای مؤثر در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی و ارائه مدلی برای پیش‌بینی نتایج فرایند انعقاد الکتریکی، مطالعه تجربی در یک راکتور ناپیوسته انعقاد الکتریکی با الکترودهای آلومینیم انجام دادند. منبع انرژی الکتریکی، جریان مستقیم بود. غلظت کادمیوم بر اساس روش‌های استاندارد در آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد. روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش‌ها، تعیین اثرات متغیرهای مورد مطالعه pH، غلظت اولیه کادمیوم، دانسیته جریان الکتریکی، زمان واکنش و فاصله بین الکترودها) روی حذف کادمیوم، تهیه مدل پیش‌بینی حذف کادمیوم و بهینه‌سازی متغیرها استفاده شد. راندمان بهینه حذف کادمیوم در $pH=3.2/8$ ، دانسیته جریان $965/2$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، غلظت اولیه کادمیوم $5/65$ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش 54 دقیقه و فاصله بین الکترودها $723/0$ سانتی‌متر برابر با $5/97$ درصد بود. همچنین ضریب تعیین، ضریب تعیین تعدیل شده و ضریب تعیین پیش‌بینی به ترتیب؛ $98/0$ ، $97/0$ و $96/0$ بود که نشان‌دهنده برازش خوب داده‌ها بر معادله درجه دوم است. برهم‌کنش کلیه متغیرها در حذف کادمیوم توسط انعقاد الکتریکی معنی‌دار بود و معادله درجه دوم آماری، مدل مناسبی برای پیش‌بینی راندمان حذف کادمیوم به روش انعقاد الکتریکی است. آنها از این تحقیق نتیجه گرفتند که فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف کادمیوم از فاضلاب‌های صنعتی دارای کارایی بالایی است. از این فرایند می‌توان برای تصفیه مقدماتی و یا تصفیه تکمیلی فاضلاب‌های صنعتی حاوی این فلز استفاده نمود. در پژوهشی دیگر زارع، پگاه و علی اشجاران [۲۲] حذف فلز کادمیوم به کمک نانو سلولز میکروبی را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق اثر متغیرهای تأثیرگذار از جمله دما محیط 30 و 60 درجه سانتیگراد، زمان 30 و 60 دقیقه نوع جاذب (نانو سلولز میکروبی و کیتوسان) توسط دستگاه‌های جذب اشعه اتمی شعله و SEM جهت دیدن ساختار نانو سلولز میکروبی و کیتوسان مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده با افزایش دما و زمان میزان جذب فلز کادمیوم توسط جاذب‌ها بیشتر شده است. علت حذف کادمیوم توسط کیتوسان وجود گروه‌های آمین است که با کادمیوم تشکیل

کمپلکس داده و باعث حذف این فلز از محلول می شود. همچنین حضور گروه C-O موجود در آنها سبب تشکیل کمپلکس با این فلز شده و منجر به حذف این فلز از محلول می شوند. در نمونه هایی که سلولز میکروبی وجود داشته علت اصلی حذف فلزات بار مثبت سلولز و بارهای منفی فلزات سنگین می باشد. در یک مطالعه تجربی اژدرپور و همکارانش [۲۳] نمونه لجن از تصفیه خانه فاضلاب شهر شیراز جمع آوری کردند و به منظور بررسی حذف فلزات سنگین Cu, Zn, Cd و Pb از لجن فاضلاب شهری با استفاده از باکتری اسیدوتیوباسیلوس فرواکسیدانت با شستشوی بیولوژیکی لجن در ظروف ۲۵۰ میلی لیتر حاوی ۱۰۰ml لجن تازه، ۱۵ میلی لیتر محیط کشت حاوی باکتری اسیدوتیوباسیلوس فرواکسیدانت و آهن با غلظت ۱ gr / ۱-۴ در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد و دور ۱۸۰ rpm انجام شد و مقدار حذف فلزات سنگین توسط دستگاه پلاروگراف پایش گردید. یافته ها حاکی از آن بود که شرایط بهینه برای حذف فلزات سنگین در این روش، زمان ماند ۵ روز و غلظت آهن ۲ gr/l می باشد. تحت این شرایط، ۸۰ درصد کادمیوم، ۷۸ درصد سرب، ۸۷ درصد روی و ۶۹/۹ درصد مس از لجن حذف شد. همچنین میزان آبگیری لجن به ۹۹ درصد افزایش یافت. غلظت باقی مانده روی، کادمیوم، سرب و مس در لجن بعد از شستشوی بیولوژیکی به ترتیب ۷۸۳، ۱، ۱۸ و ۶۰۷ میلی گرم بر کیلوگرم بود که در محدوده استانداردهای لازم EPA برای کشاورزی می باشد. نتایج نشان داد روش شستشوی بیولوژیکی توسط باکتری تیوباسیلوس می تواند به عنوان روشی مناسب برای حذف فلزات سنگین و افزایش کارایی آبگیری لجن کاربرد داشته باشد. در تحقیقی دیگر فرخیان و همکاران [۲۴] با هدف اقدام به سنتز نانوذرات مگنتیت نموده و تأثیر پارامترهای مختلفی همچون زمان و pH را بر کارایی حذف کادمیوم ارزیابی کردند. در پژوهشی مسعودی نژاد و همکارانش [۲۵] مطالعاتی را بر روی دو ماده منعقد کننده فلزات سنگین داشتند تا مقادیر لازم جهت ایجاد شرایط مطلوب در حذف این ترکیبات از فاضلاب مورد مقایسه قرار دهند. در این مطالعه با استفاده از دو ماده هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم به منظور کنترل pH محیط و

تشکیل هیدروکسیدهای فلزی در ۹۶ نمونه، حاوی ۵۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد. از بین نمونه های اندازه گیری شده غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر هیدروکسید کلسیم و ۵۰ میلی گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم با راندمان ۸۰ تا ۱۰۰ درصد بهترین شرایط در حذف کروم (+۶)، کروم (+۳)، نیکل و کادمیوم از محیط واکنش را داشته است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که تاثیرات غلظت های ۱۰ و ۲۰ mg/l هیدروکسید سدیم برای حذف کروم (+۶)، غلظت های ۵۰ و ۱۰۰ mg/l برای حذف کروم (+۳)، غلظت های ۵ mg/l به بالا برای حذف نیکل و غلظتهای یک تا ۵ و ۵۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر برای حذف کادمیوم معنی دار نبوده و در مقابل تاثیرات غلظت های ۱، ۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/l هیدروکسید سدیم برای حذف کروم (+۶)، غلظت های ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ mg/l برای حذف کروم (+۳)، غلظتهای کمتر از ۵ mg/l برای حذف نیکل و غلظت های ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر برای حذف کادمیوم رابطه معنی داری وجود دارد. همچنین تاثیرات غلظت های ۵ و ۱۰ mg/l هیدروکسید کلسیم برای حذف کروم (+۶)، غلظت های بیشتر از ۱۰ mg/l برای حذف کروم (+۳)، غلظت های ۲۰ و ۱۰۰ mg/l برای حذف نیکل و غلظت های یک و ۲۰ mg/l برای حذف کادمیوم معنی دار نبوده و در مقابل تاثیرات غلظت های ۱، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/l هیدروکسید کلسیم برای حذف کروم (+۶)، غلظت های کمتر از ۱۰ mg/l برای حذف کروم (+۳)، غلظت های ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ mg/l برای حذف نیکل و غلظت های ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/l برای حذف کادمیوم رابطه معنی داری وجود دارد. در مقاله دیگری با کمک نانوذرات آهن به بررسی حذف فلز سنگین در پساب صنعتی حاوی نیکل پرداخته و امکان بهره برداری از نانوذرات آهن و تاثیر پارامترهای مختلف همچون غلظت اولیه نیکل، pH، زمان تماس، دما و همچنین تاثیر مقدار نانوذره مورد بررسی قرار گرفت [۲۶]. شرایط بهینه برای دما و مقدار نانوذره به ترتیب برابر با ۱۰۰ درجه سانتی گراد و ۷ میلی گرم در ده میلی لیتر محلول از تحقیقات بدست آمد. ایزوترم جذبی براساس مدل فرنللیچ و لانگمویر بررسی شد که نتایج با مدل ایزوترم جذبی لانگمویر و سرعت آن از سینتیک درجه اول پیروی می نماید مشخص شد که روش

مناسب برای جذب نیکل از پساب، فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب می باشد و می تواند مورد استفاده قرار گیرد. بیات و همکارانش [۲۷] حذف نیکل با استفاده از فرایند جذب توسط پودر برگ درخت اکالیپتوس و خاکستر چوب صنوبر را مورد بررسی قرار دادند. اثر پارامترهای مختلف بر حذف فلز مانند PH، مقدار جاذب، زمان تماس و سرعت همزدن به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفتند. این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی ابتدا در محلول های آبی و پس از بدست آمدن شرایط بهینه جذب، در نمونه فاضلاب واقعی انجام گرفت. هم چنین غلظت نیکل فاضلاب قبل و بعد از فرایند جذب، اندازه گیری شد. داده حاکی از آن بود که با اضافه شدن پارامترهای میزان جاذب و PH میزان حذف فلز افزایش می یابد. حذف فلز نیکل تا ۶۰ دقیقه اول رو به افزایش و پس از آن مقدار جذب ثابت و تعادل ایجاد شده و حذف قابل قبولی با میزانه جذب ۴۰ میلی گرم بر صد میلی لیتر محلول و PH برابر ۵/۹ مشاهده می شود. در این مطالعه بهترین جذب در دوز ۴۰ میلی گرم استفاده توام برگ درخت اکالیپتوس و خاکستر چوب صنوبر می باشد و برابر ۷۶/۹۹ درصد است. بنابراین از این جاذب به عنوان جاذبی کارا و همچنین قیمت مناسب برای حذف فلز سنگین نیکل از محلول های آبی استفاده شود. اکاتی [۲۸] به بررسی فرایند فلزات نیکل و روی پرداخته است. او پوست پرتقال را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت انتخاب نمود. اصلاح پوست های پرتقال با محلول های HNO_3 ، NaOH و آب دیونایز به به طور مستقل صورت پذیرفت و توانایی جذب آنها با هم مقایسه شد. برای انجام آزمایشات جذب از غلظت های مختلف جاذب، یونهای فلزی نیکل و روی و pH های مختلف استفاده شد. مطابق نتایج، بیشترین میزان جذب نیکل به وسیله جاذب اصلاحی با محلول بازی و برای یون های روی بیشترین میزان جذب با جاذب اصلاح شده با محلول اسیدی حاصل شد. مشخص شد که بهترین pH برابر ۶ بوده که با کاهش آن میزان جذب سطحی کاهش خواهد یافت. در ازای افزایش غلظت اولیه یون فلزی در محلول، میزان جذب فلز کمتر می شود.

1 : ' (< -E

۱-۲-۳-

در این فصل به بررسی مواد و روش‌های به‌کاررفته در فرآیند حذف کادمیوم، نیکل و آهن از پساب ساختگی می‌پردازیم. شرایط موثر بر میزان حذف از جمله pH، میزان جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه مورد بررسی قرار خواهند گرفت. هم‌چنین به معرفی شبکه‌های عصبی مصنوعی در پیش‌بینی راندمان حذف و مشخص کردن تعداد ورودی‌ها و خروجی‌ها خواهیم پرداخت.

۲-۲-۳- F (<

۱-۲-۳- \$! (< (<

۱. نانو ذره اکسید تیتانیوم از شرکت یو اس-نانو آمریکا

۲. اسید کلریدریک شرکت مرک آلمان

۳. سدیم هیدروکسید ساخت شرکت مرک آلمان

۴. آب مقطر

۲-۲-۳- F (< 3 , 4 (H* \$G F !)

۱. دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (A.A)، مدل pu9200، مارک Philips، ساخت کشور هلند (شکل ۳-۱)

(۱)

۲. pH متر مدل PM12 ساخت شرکت فن آزما گستر ایران

۳. همزن مغناطیسی، مدل MSH-20A، مارک IKA، ساخت کشور آلمان (شکل ۲-3)

۴. ترازو الکترونیکی دقیق چهار رقم اعشار - مارک Sartorius - ساخت آلمان



شکل (۳-۱). دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (A.A)، مدل pu9200، مارک Philips



شکل (۲-۳) همزن مغناطیسی، مدل MSH-20A، مارک IKA، ساخت کشور آلمان

۳-۳- G<! * #@ 4'I<!!JIK /

یکی از اکسیدهای معدنی که در سالهای اخیر بسیار مورد استفاده قرار گرفته است، اکسید تیتانیوم می باشد که در مقیاس نانو بدلیل داشتن خواص فوق العاده و منحصر بفرد کاربردهای فراوانی پیدا کرده است. نانو ذرات اکسید تیتانیوم دارای خاصیت فوتوکالیستی هستند که مهمترین وجود این خاصیت در این ماده، قابلیت جذب اشعه فرابنفش است.

انواع نانو ذرات اکسید تیتانیوم در سه حالت شبکه ای روتایل، آناتاز و بروکیت وجود دارد. در مقایسه بین این سه حالت آناتاز بیشترین فعالیت فوتوکالیستی را دارد و به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز اکسید تیتانیوم در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم بشمار می روند. در گذشته حالت روتایل فقط در تولید محصولات صنعتی استفاده می شد ولی امروزه آناتاز بیشترین کاربرد را در تولید محصولات صنعتی دارد.

خصوصیات نانو ذرات اکسید تیتانیوم

نانو ذرات اکسید تیتانیوم (شکل ۳-۳) با خاصیت فوتوکالیستی عالی که دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. از دیگر ویژگی های این ماده که نظر محققان را به خود جلب کرده می توان به سازگاری با محیط زیست، خاصیت فوق آبدوستی و نیم رسانا بودن آن اشاره کرد. همچنین نانو ذرات اکسید تیتانیوم دارای ثبات گرمایی است که در نتیجه افزایش خواص ماندگاری در دمای بالا و تاثیر مثبت روی حفاظت اشتعال پذیری را بدنبال دارد.



شکل ۱-۳- نانو ذرات اکسید تیتانیوم

امروزه نانو ذرات اکسید تیتانیوم بدلیل خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی بسیار عالی که دارند، دارای کاربردهای بسیار مهمی در صنایع مختلف هستند. به همین دلیل روش های تولید نانو ذرات اکسید تیتانیوم بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

- روش هیروترمال
- روش سل-ژل
- روش هیدرولیز
- روش مایکروویو هیدروترمال
- روش مکانوشیمیایی
- روش اکسیداسیون در هوا
- روش رسوبدهی شیمیایی و الکتروشیمیایی
- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی

۳-۳-۳- ' < 7 ! < ' ! @ * < G

نانو ذرات اکسید تیتانیوم بدلیل خاصیت ویژه فیزیکی و شیمیایی که مرتبط با اندازه، مورفولوژی، نوع فاز و خواص بلوری نانو ذرات می باشد دارای کاربردهای فراوانی از جمله در تصفیه و گندزدایی، ساخت سرامیک‌های ویژه، از بین بردن سلولهای سرطانی، پوشش های محافظ در برابر اشعه فرابنفش، پیل های سوختی و در صنعت آرایشی و بهداشتی می باشند.

در این بررسی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از شرکت یو اس-نانو آمریکا با شناسه mj-50 و با چگالی حجمی ۱/۶۵ g/cm³ در سایزهای ۱۰ تا ۳۰ نانومتر تهیه و به عنوان جاذب در مراحل آزمایش مورد استفاده قرار گرفت .

۳-۴- N = ! 16 OG< (@L 3 9 M< & -۴-۳

برای تهیه نمونه های آزمایش از محلول های استاندارد فلزات کادمیوم، آهن و نیکل با غلظت ۱۰۰۰ppm خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. از طریق رقیق کردن این محلول های استاندارد، نمونه های آزمایش با غلظت های مختلف بین ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر (ppm) برای هر سری آزمایش تهیه شده و نمونه ها پس از سنجش در دستگاه جذب اتمی جهت تعیین میزان جذب و غلظت نهایی فلزات مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۵-۱ : $G F$)

ابتدا محلول استاندارد با استفاده از آب مقطر به منظور تهیه غلظت‌های مورد نیاز از محلول حاوی آلاینده رقیق شد. در هر آزمایش برای تنظیم pH محلول از دستگاه پی اچ متر و محلول‌های HCL یک دهم نرمال و NaOH یک دهم نرمال بهره گرفته شد. بازدهی جذب هر کدام از فلزات سنگین مورد آزمایش (کادمیوم، آهن و نیکل) با جاذب نانوذره در هر آزمایش از رابطه (۳-۱) تعیین می گردد:

$$\% Removal = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3-1)$$

C_i (mg/L) نمایانگر غلظت اولیه و C_f (mg/L) بیانگر غلظت نهایی در محلول هستند، مقدار فلزات جذب شده توسط جاذب در زمان t از رابطه (۳-۲) بدست می آید:

$$q_t = (C_i - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (3-2)$$

در رابطه فوق نیز q_t (mg/g) بیانگر مقدار فلز سنگین جذب شده در واحد جرم جاذب و در مدت زمان t ، غلظت فلز سنگین در محلول در زمان t برابر است با C_t (mg/L)، V (L) مربوط به حجم محلول و جرم جاذب با m مشخص شده است. مطابق رابطه (۳-۳) مقدار یون جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل قابل محاسبه می باشد:

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3-3)$$

در این معادله، مقدار فلز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان تعادل با q_e (mg/g) و غلظت فلز در محلول در زمان تعادل با C_e (mg/L) بیان شده است.

در این تحقیق از دستگاه جذب اتمی برای تعیین میزان غلظت اولیه فلزات استفاده شد.

به عنوان یک پدیده، طیف سنجی جذب اتمی برای اولین بار در سال ۱۸۰۲ کشف شد، زمانی که ویلیام هاید ولاستون دانشمند انگلیسی خطوط تیره در خورشید را مشاهده و توصیف کرد. در سال ۱۸۱۷، فیزیکدان آلمانی یوزف فون فراونهافر این خطوط جذب طیفی را که اکنون به نام وی نامگذاری شده اند، به دقت ترسیم کرد. سپس تئوری تجزیه

و تحلیل اسپکتروشیمیایی با کار دانشمندان گوستاو کرخوف و رابرت بانسن در سال ۱۸۶۰ ایجاد شد Kirchhoff . و Bunsen طیف سنجی را توسعه داده و نور را به طول موج تقسیم کردند . تنها در دهه ۱۹۳۰ بود که این تکنیک بیشتر مورد استفاده قرار گرفت . با این حال ، طیف سنجی جذب اتمی به عنوان یک تکنیک مدرن برای تجزیه و تحلیل شیمیایی مربوط به سال ۱۹۵۵ است ، زمانی که دانشمند متولد لنکاوی ، آلن والش ، مقاله قابل توجه خود را در مورد پتانسیل AAS در ملبورن ، استرالیا منتشر کرد . موفقیت والش با این درک مواجه شد که وی به جای اندازه گیری میزان انتشار ، باید نور را اندازه گیری کند . این امر منجر به توسعه تکنیک های جدید برای AAS شد . اولین سازهای تجاری موجود در دهه ۱۹۶۰ ظاهر شد . همانطور که AAS از این زمان توسعه یافته است ، با استفاده مداوم از فن آوری جدید ، از جمله اتوماسیون و رایانه ها ، به یک روش تحلیلی بسیار قابل اعتماد تبدیل شده است .

روش جذب اتمی روشی برای اندازه گیری غلظت عناصر فلزی در مواد مختلف است . به عنوان یک روش تحلیلی ، از طول موج های الکترومغناطیسی استفاده می شود که از یک منبع نور ناشی می شود . عناصر مجزا به طور متفاوتی این طول موج ها را جذب می کنند . این تصویر تصویری از غلظت عناصر خاص در هر ماده یا مایعی که در حال آزمایش است وجود دارد .

عناصر در یک طیف الکترومغناطیسی وجود دارند و اتم های آنها طول موج های نور را که مربوط به ویژگی های خاص آنها هستند جذب می کنند . در طی فرآیند طیف سنجی جذب اتمی ، این اتم ها تابش الکترومغناطیسی را در یک طول موج خاص جذب می کنند . این یک سیگنال قابل اندازه گیری تولید می کند . با مشاهده این سیگنال ها ، می توان قطعات در میلیون یا ppm ، سطح فلزات مشخص شده در ماده مورد آزمایش را تعیین کرد . درون یک اتم ، الکترونها در سطوح مختلف انرژی وجود دارند . در طی فرآیند طیف سنجی ، جذب انرژی الکترون ها را به سطح انرژی بیشتری منتقل می کند . انرژی تابشی که الکترون ها جذب می کنند ارتباط مستقیمی با انتقالی دارد که در طی این فرآیند اتفاق می افتد . اتم ها در حالت برانگیخته نور را جذب می کنند . جذب اتمی مقدار نور را در یک طول موج تشدید اندازه گیری می کند ، که از ابر اتم عبور می کند و توسط آنها جذب می شود . وقتی الکترون های برانگیخته دوباره شروع به شل شدن می کنند ، انرژی را به صورت فوتون ساطع می کنند . هر عنصر ساختار الکترونیکی منحصر به فرد خود را دارد . بنابراین ، تابش جذب شده خاصیت منحصر به فرد هر عنصر را نشان می دهد .

۶-۳-۲ K !<P! \$ 4(6

پس از تهیه محلول حاوی فلزات سنگین، به منظور حذف ذرات ریز جاذب حل نشده، ابتدا محلول ها را صاف میکنیم و سپس در ظرف مناسب ریخته و توسط دستگاه جذب اتمی میزان غلظت یون فلزی را اندازه گیری می کنیم.

آماده سازی نمونه به دلایل زیر انجام می گیرد:

- به حداقل رساندن خطاهای آزمایشگاهی
- جداسازی ذرات ریز احتمالی از جاذب که در محلول باقی مانده و جلوگیری از ورود آن به دستگاه جذب اتمی

۷-۳-۲ pH Q / ' ,

به منظور دستیابی به شرایط مطلوب در فرایند جذب، باید pH بهینه را مشخص کرد. برای بررسی pH بهینه جذب ، ۵۰ میلی لیتر محلول آبی با pH بین ۲ تا ۸، حاوی ۲ میلی گرم در لیتر تک یونهای فلزی $\text{Cd} + 2$ ، $\text{Fe} + 3$ و Ni ، با ۰/۵ گرم جاذب در یک فلاسک مخروطی ۲۵۰ میلی لیتر مخلوط شد و سپس این بشرها به مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفتند . از دستگاه pH سنج به همراه محلولهای ۰/۱ مولار HCl و NaOH برایت تنظیم pH های مختلف در هر بشر استفاده شد. بعد از ۱۸۰ دقیقه زمان تماس ، سوسپانسیون حاصل فیلتر و یون های فلزات سنگین با اسپکتروفتومتر جذب اتمی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۸-۳-۲ J I K Q / ' ,

میزان جاذب در محلول متغیری است که بعد از pH می بایست مورد بررسی قرار گیرد. برای ارزیابی مقدار بهینه جاذب، مقدارهای ۰.۲۵ ، ۰.۵ ، ۰.۷۵ ، ۱ ، ۱.۵ ، ۲ و ۴.۰ گرم از جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲mg/l یون فلزی سنگین و در pH بهینه به دست آمده از قسمت بالا در طول زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفتند.

۹-۳- RPS \$ Q / ' ,

بعد از بررسی تاثیر pH و میزان جاذب، مهم‌ترین متغیری که می‌بایست تاثیرات آن تعیین شود زمان تماس می‌باشد. برای بررسی رفتار وابستگی میزان جذب $\text{Cd} + 2$ ، $\text{Fe} + 3$ و $\text{Ni} + 2$ به زمان، به وسیله زمان تماس های مختلفی (در ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) بین جاذب و جذب شونده در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. شرایط مطلوب محلول مانند pH، مقدار جاذب، و غلظت اولیه فلزات که از قبل در مراحل قبل تعیین شده بودند، برای مشخص نمودن تأثیر زمان تماس بر رفتار جذب اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفت.

۱۰-۳- 3 3 !< 2 " TU W

مطالعه سینتیکی فلزات با استفاده از غلظت های مختلف از هر یون فلزی (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد. شرایط مطلوب مانند pH و مقدار جاذب به دست آمده از قبل در مطالعات ناپیوسته، مد نظر قرار گرفته شد.

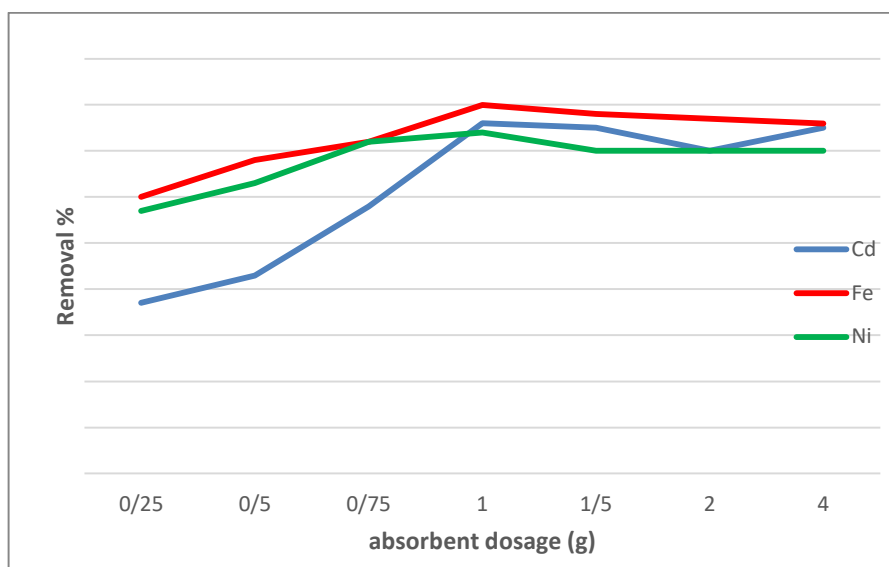
۱۱-۳- 'I 4\$! Q / ' ,

به منظور بررسی اثر اندازه ذره نانوذره اکسید تیتانیوم، آزمایش ناپیوسته در دو اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر (بخش ۱) و بین ۱۰ و ۳۰ نانومتر (بخش ۲) انجام شد. از ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی 2mg/l یون فلزی سنگین در pH بهینه به دست آمده از قسمت بالا و در طول زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، در دمای اتاق استفاده شد.

۱۴-۳- J8KS , J1KS Q

مقدار جاذب یکی از مهمترین پارامترهای موجود در فرآیندهای جذب میباشد. زیرا ظرفیت جاذب را برای غلظت اولیه جاذب، تحت شرایط عملیاتی مشخصی، تعیین می کند. برای رسیدن به این هدف، یک سری آزمایشات ناپیوسته با مقدار جاذب ۰.۲۵، ۰.۵، ۰.۷۵، ۱.۰، ۱.۵، ۲ و ۴ گرم در هر ۵۰ میلی لیتر محلول انجام شد.

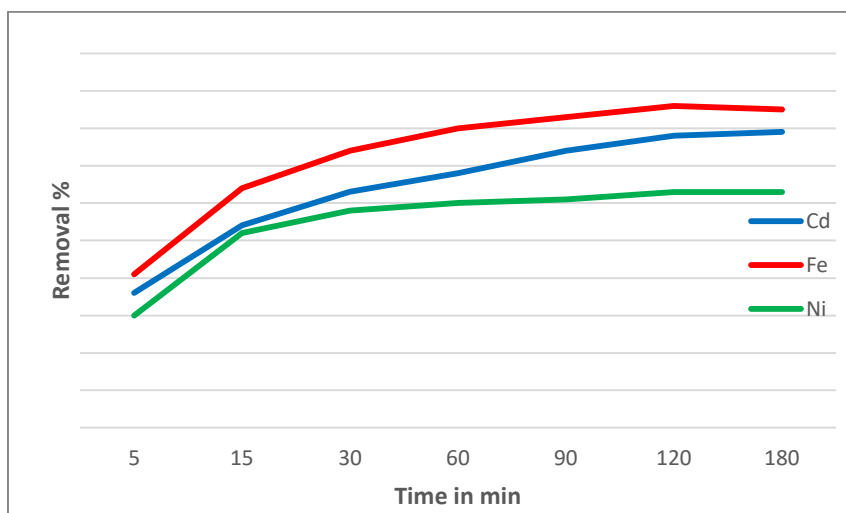
شکل (۲-۴) تأثیر مقدار جاذب را روی جذب یونهای $\text{Cd} + 2$ ، $\text{Fe} + 3$ و $\text{Ni} + 2$ نشان می دهد. وقتی که مقدار جاذب افزایش یافته می یابد، درصد حذف یونهای فلزی نیز بیشتر میشود. حداکثر حذف ۸۰.۱، ۸۴.۵ و ۷۷٪ به ترتیب برای یونهای $\text{Cd} + 2$ ، $\text{Fe} + 3$ و $\text{Ni} + 2$ در ۱ گرم از جاذب بدست آمد. از شکل (۲-۴) مشاهده می شود که ۱ گرم از مقدار جاذب برای حذف بهینه یون های فلزی در محلول های آبی کافی است. افزایش بیشتر در مقدار جاذب تأثیر قابل توجهی در حذف یون های فلزی از محلول نخواهد داشت. افزایش اولیه در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب پیش بینی می شد زیرا به هر میزانی که مقدار جاذب افزایش می یابد تعداد ذرات جاذب هم افزایش می یابد، زیرا نواحی سطحی بیشتری برای فلز موجود در دسترس بوده است.



شکل ۳-۰- اثر میزان جاذب بر روی بازدهی جذب (pH 6، میزان غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم/لیتر، مدت زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد)

۱۵-۳-، S \$ ۰ / '، J8KS

تأثیر زمان تماس بر جذب بازده در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. مطابق شکل واضح است که زمان تماس لازم برای دستیابی به حداکثر حذف فلز توسط اکسید تیتانیوم وابسته به نوع فلزات سنگین است. نتیجه اثر زمان تماس در بازده حذف برای کادمیوم، آهن و نیکل با استفاده از ۰.۵ گرم اکسید تیتانیوم در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. میزان جذب در ۳۰ دقیقه اول به سرعت مشاهده شد و پس از آن با افزایش تدریجی زمان، تعادل جذب در ۹۰ دقیقه مشاهده شد. جذب سریع در مرحله اولیه احتمالاً ناشی از شیب غلظت اولیه بین جاذب در محلول و تعداد جای خالی در سایت های موجود در سطح جاذب بوده است. دستیابی به جذب تعادل ممکن است به دلیل کاهش سایتهای جذب قابل دسترس فعال با گذر زمان بوده است.

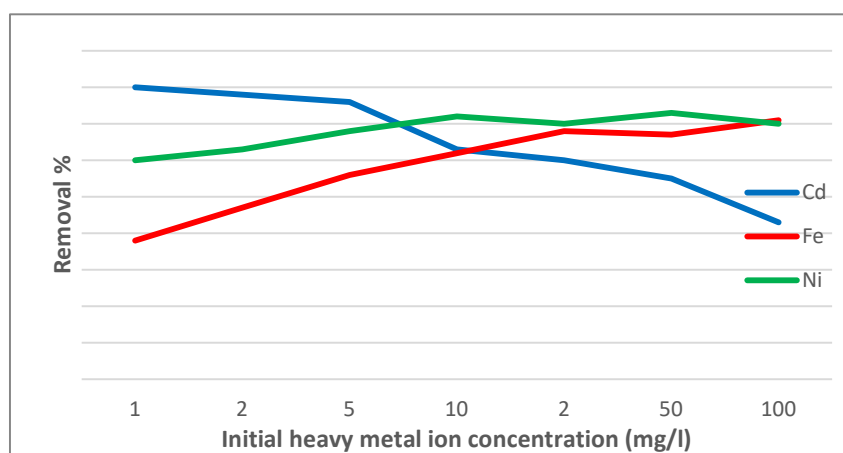


شکل ۴-۰ - تاثیر مدت زمان بر میزان جذب (pH 6، میزان جاذب ۱ گرم، میزان غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم/لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد)

۱۶-۳-، S< 2 "TU ۰ / '، 3

در فرآیند جذب، غلظت اولیه یون ها در محلول نقش اساسی به عنوان یک نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و جامد فاز را دارد. بنابراین انتظار می رود با افزایش یون های فلزی، جذب فلز افزایش یابد. جذب

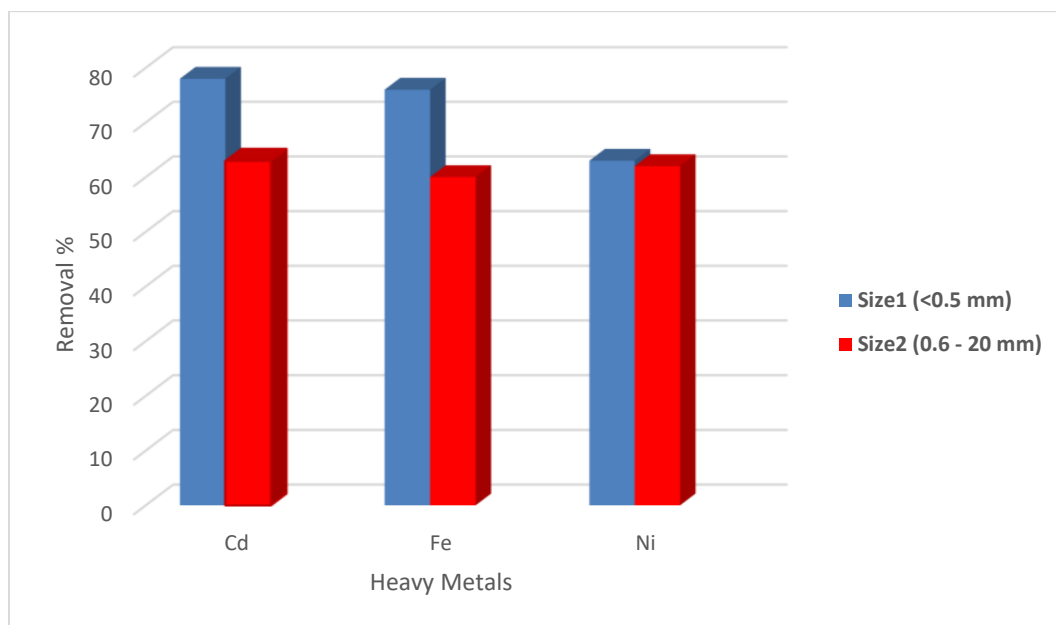
کادمیوم، آهن و نیکل به عنوان تابعی از غلظت آنها در دمای اتاق با تغییر غلظت یون فلزات سنگین از ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. حداکثر میزان حذف $Fe + 3$ و $Ni + 2$ در اکسید تیتانیوم های طبیعی در غلظت ۲۰ و ۱۰ میلی گرم در لیتر بدست آمد که به ترتیب به میزان ۶۸.۷ و ۷۴.۱ درصد بود. در عوض، برای غلظت ۲ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف کادمیوم از ۸۰ به ۴۲ درصد کاهش یافته است. همچنین نتایج نشان داد که به دلیل وجود سایت های جذب فراوان، جذب $Fe + 3$ و $Ni + 2$ در آغاز نرخ نسبتاً زیادی داشته است. اما با افزایش زمان پردازش و کاهش نرخ جذب، تعداد سایتهای فعال برای جذب به تدریج کاهش می یابد و منجر به شکل گیری تعادل جذب می شود. در فلز کم غلظت، سایت های جذب در دسترس هستند و به راحتی می توانند تا زمانی که نسبت تعداد مول های فلزی موجود در محلول و سطح موجود کم است، اشغال شوند. از این رو، جذب مستقل از غلظت اولیه است. با این وجود، در غلظت بالای فلز، بازده حذف بستگی به غلظت اولیه دارد زیرا تعداد سایتهای موجود کمتر از تعداد مول های فلزی است. میتوان اظهار داشت وقتی غلظت اولیه افزایش می یابد، میزان حذف کاهش می دهد. در غلظت بالاتر، تعداد یونهایی که برای سایتهای موجود بر روی سطح زیست توده رقابت می کنند افزایش می یابد و بنابراین تعداد سایتهای اتصال را کاهش می دهند. در همین حال، در غلظت بالاتر، فاصله متوسط بین گونه های جذب شده کاهش می یابد، که این موضوع در توزیع بار سطح تأثیر می گذارد. بنابراین، توانایی جاذب در انتقال به سطح جاذب تغییر می کند و در نتیجه، تثبیت کاهش می یابد.



شکل ۵-۰ - تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب (pH 6، میزان جاذب ۱ گرم، مدت زمان ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی گراد)

۱۷-۳-۱۴\$! Q / ' , JIK

از شکل (۵-۴) مشخص می شود که افزایش سطح خارجی حاصل شده از کوچک شدن اندازه ذرات ، منجر به افزایش تعداد سایتهای موجود برای جذب فلز می شود. اندازه ذرات کوچکتر منجر به کوتاه شدن فاصله انتشار فلزات سنگینی می شود که باید منظور رسیدن به یک سایت جذب حرکت کنند. از این رو سرعت واکنش سریعتر میشود. همچنین واضح است که $Cd + 2$ و $Fe + 3$ بیشترین میل رهایی (۸۰.۹٪ و ۷۹٪) ، در حالی که $Ni + 2$ کمترین میل (۶۵.۲٪) را دارند.



شکل ۶-۱۰- تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب (pH 6 ، میزان جاذب ۱ گرم ، مدت زمان ۹۰ دقیقه ، میزان غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم/لیتر ، دما ۲۵ درجه سانتی گراد)

/; < /- ; =-0 / -W

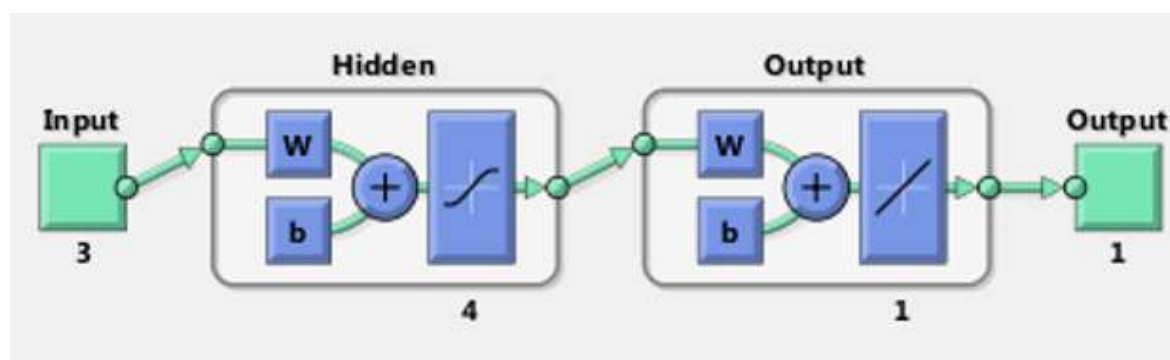
شبکه‌های عصبی مصنوعی از مباحث جدیدی است که دانشمندان علوم مختلف بویژه کامپیوتر به آن علاقمند شده‌اند و برای پیشرفت هر چه بیشتر وقت و هزینه بسیاری را صرف آن کرده‌اند. این موضوع با ایده گرفتن از سیستم عصبی بدن انسان و با هدف شبیه‌سازی هر چه بیشتر کامپیوتر به انسان شکل گرفت و تا به حال به خوبی پیشرفت کرده است. بشر یادگیری‌های فراوانی از طبیعت داشته و از آن الگو برداری کرده است. و در حال حاضر به دنبال این موضوع است که بتواند از بعضی از ویژگی‌های ادراکی و هوشی مغز انسان، الگوبرداری نماید. شبکه عصبی رویکردی است که سعی در تقلید از توانایی‌های پردازشی ویژه مغز انسان دارد. این روش یادگیری ماشینی می‌تواند با استفاده از پردازش‌های موازی انبوه به فراگیری موجود در داده‌ها بپردازد.

۴-۲- S'< /;

نورون مصنوعی یک ساختار دیجیتالی است که به دنبال شبیه سازی رفتار یک نورون بیولوژیکی در مغز است. از نورون های مصنوعی معمولاً برای تشکیل یک شبکه عصبی مصنوعی استفاده می شود - این فناوری ها پس از فعالیت مغز انسان مدل می شوند.

اساساً ، یک نورون مصنوعی از مجموعه ای از ورودی های وزنی ، همراه با یک عملکرد تحول و یک تابع فعال سازی تشکیل شده است. تابع فعال سازی در پایان با آکسون یک نورون بیولوژیکی مطابقت دارد. ورودی های وزنی مربوط به ورودی های یک نورون بیولوژیکی است که تکانه های الکتریکی را از طریق مغز گرفته و روی آنها کار می کند تا آنها را به لایه های بعدی نورون منتقل کند. نورون های مصنوعی ، به عنوان بخشی از شبکه های عصبی مصنوعی ، در حال یادگیری عمیق و قابلیت یادگیری ماشین هستند. آنها به رایانه کمک می کنند تا "بیشتر مانند انسان فکر کنند" و نتایج شناختی پیچیده تری ایجاد کنند..

مهمترین مرحله در شبکه های عصبی، بخش آموزش شبکه میباشد. در حالت کلی دو روش مختلف برای آموزش شبکه تحت عناوین آموزش کنترل پذیر و آموزش غیرقابل کنترل وجود دارد. مرسومترین الگوریتم آموزش، الگوریتم آموزشی پس انتشار خطا می باشد. شبکه عصبی به کمک الگوریتم پس انتشار خطا از طریق تغییر مقدار جرم لایه های میانی آموزش می بیند و این تغییرات به عنوان مفروضات شبکه ذخیره میگردند. برخی از روشهای آماری نظیر میانگین مربعات خطا و ضریب همبستگی جهت بررسی صحت نتایج مورد استفاده قرار میگیرند. همان طور که در شکل ۱-۴ دیده می شود پارامترهای ورودی به شبکه برای آموزش شامل میزان pH، میزان جاذب، زمان، غلظت اولیه یون فلزی و اندازه ذره جاذب می باشد و پارامتر خروجی حاصل شده شامل درصد حذف می باشد.

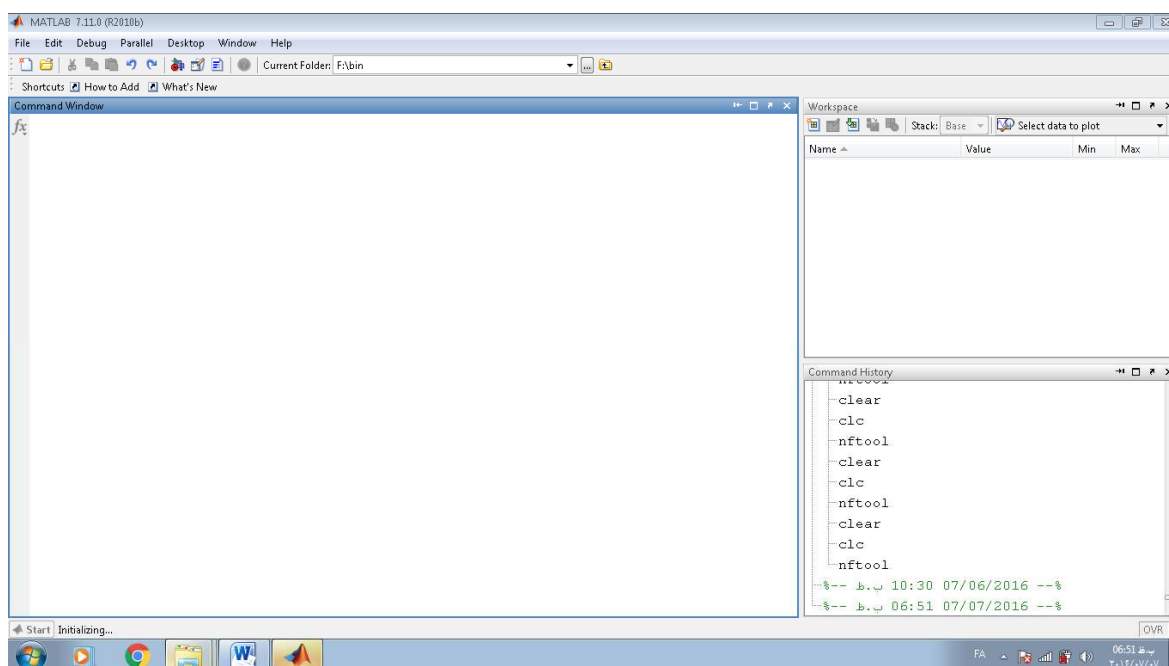


شکل ۱-۴- نمونه ای شبکه عصبی با یک لایه مخفی، سه ورودی، یک خروجی پیش بینی شده همراه با تعداد نرون های متفاوت

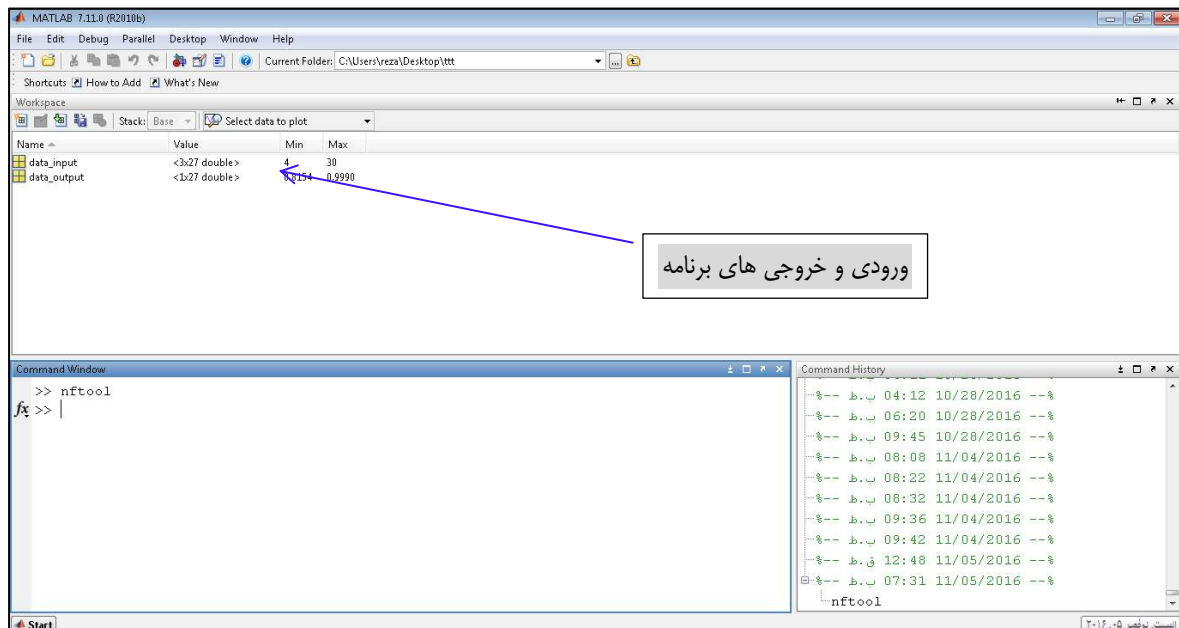
$$-0.3 \quad ; \quad -0.0 \quad ; \quad -0.0$$

برای شروع کار با نرم افزار در ابتدا از طریق برنامه متلب عمل کرده و پس از جمع اوری داده های آزمایشگاهی و مشخص کردن پارامترهای ورودی و خروجی به نرم افزار از طریق نوشتن عبارت nftool وارد برنامه شده و سپس مراحل پیش بینی و مدلسازی طبق شکل های ۴-۱ تا ۴-۷ گام به گام انجام گرفت. در این بررسی پارامترهای pH، میزان

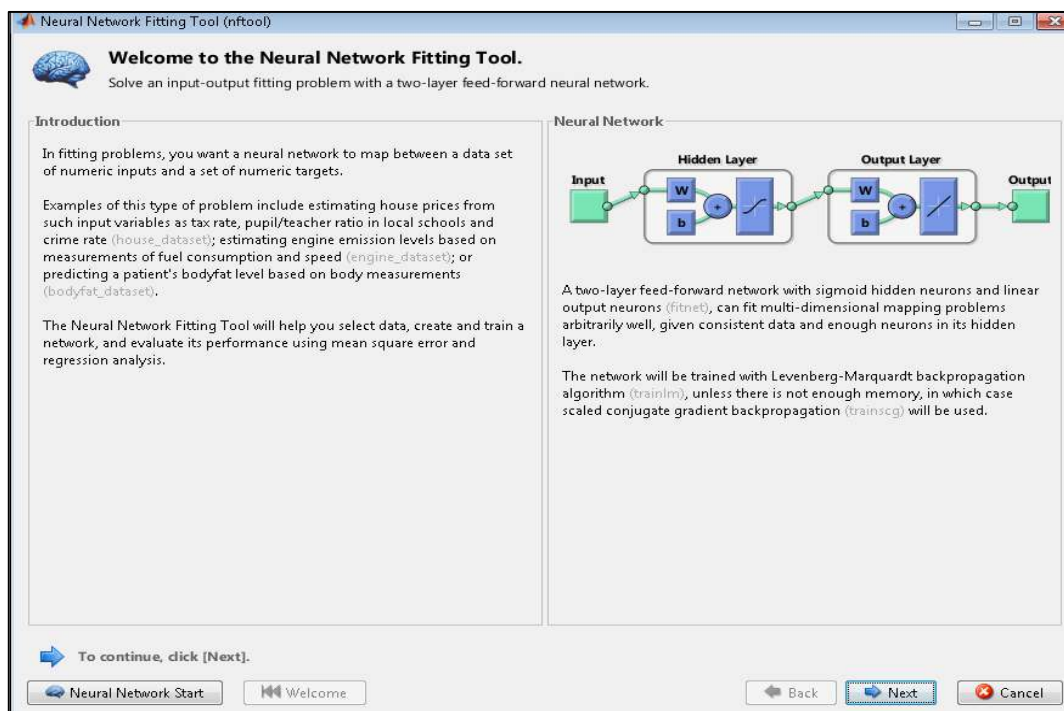
جاذب، زمان، غلظت اولیه یون فلزی و اندازه ذره جاذب به عنوان ورودی به شبکه داده شد و درصد حذف به عنوان پارامتر خروجی در نظر گرفته شد. طبق حالت پیش فرض شبکه عصبی ۷۰ درصد داده ها را به عنوان داده های آموزش و ۳۰ درصد را به داده های صحت سنجی و تست اختصاص می دهد. همچنین تعداد نرون های ورودی در لایه مخفی ۱۰ در نظر گرفته شد که این تعداد نرون هم متغیر می باشد و می تواند تغییر یابد.



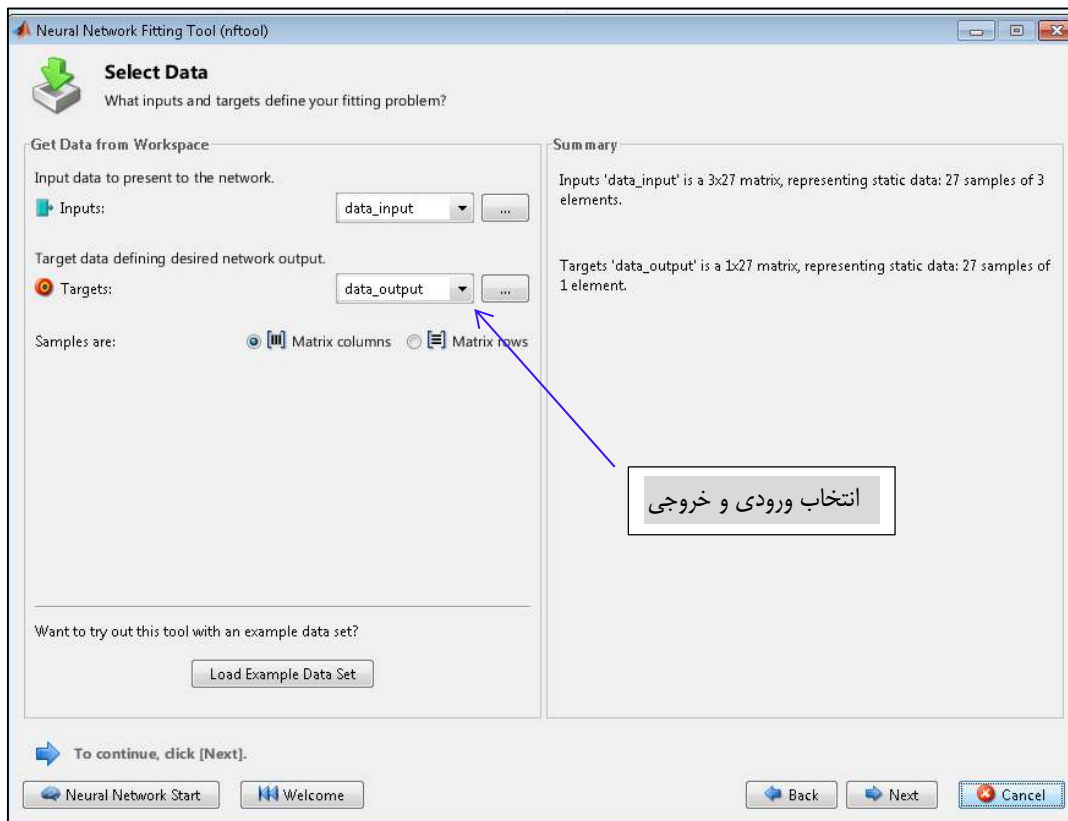
شکل ۲-۴ - مرحله اول شروع کار با شبکه عصبی (وارد شدن به محیط برنامه متلب)



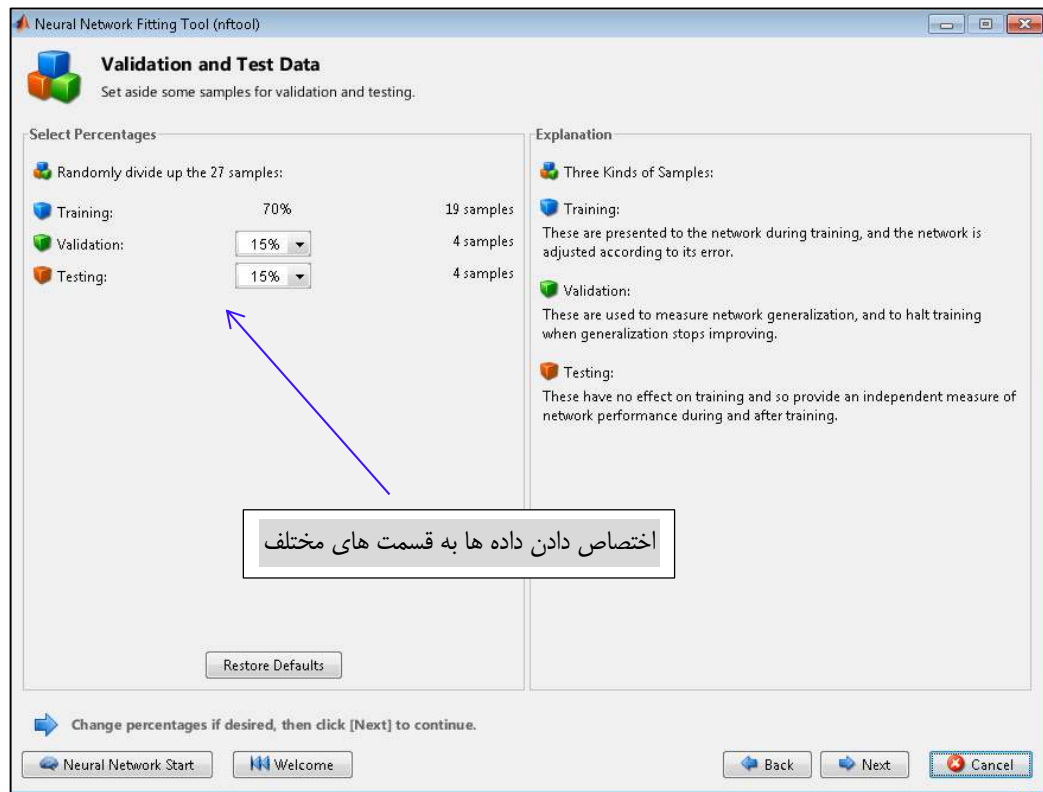
شکل ۳-۴ - مرحله دوم شروع کار با شبکه عصبی (اجرای کد شبکه عصبی و مشخص شده داده های ورودی و خروجی)



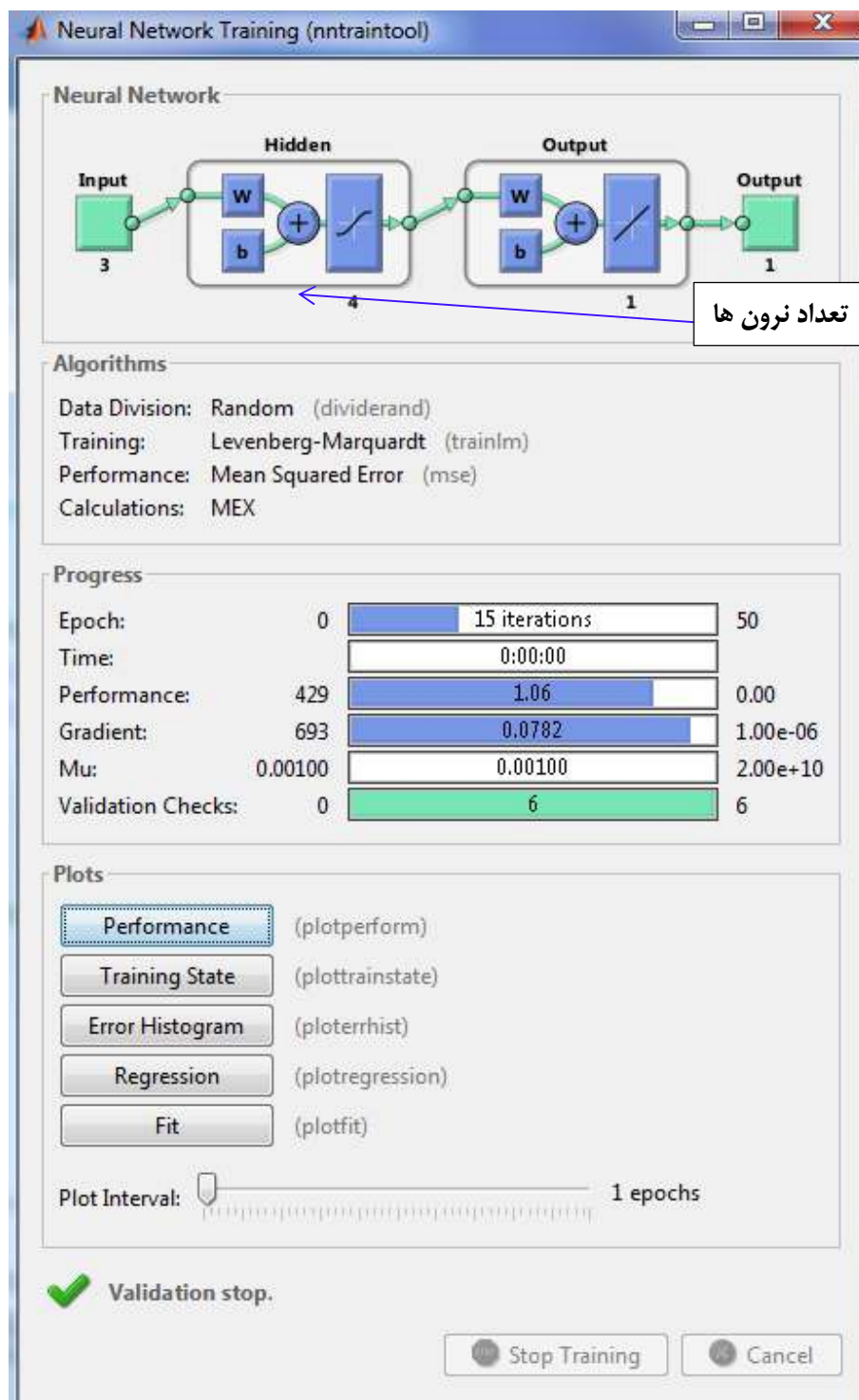
شکل ۴-۴ - مرحله سوم شروع کار با شبکه عصبی (نمایش ورودی و خروجی و لایه پنهان)



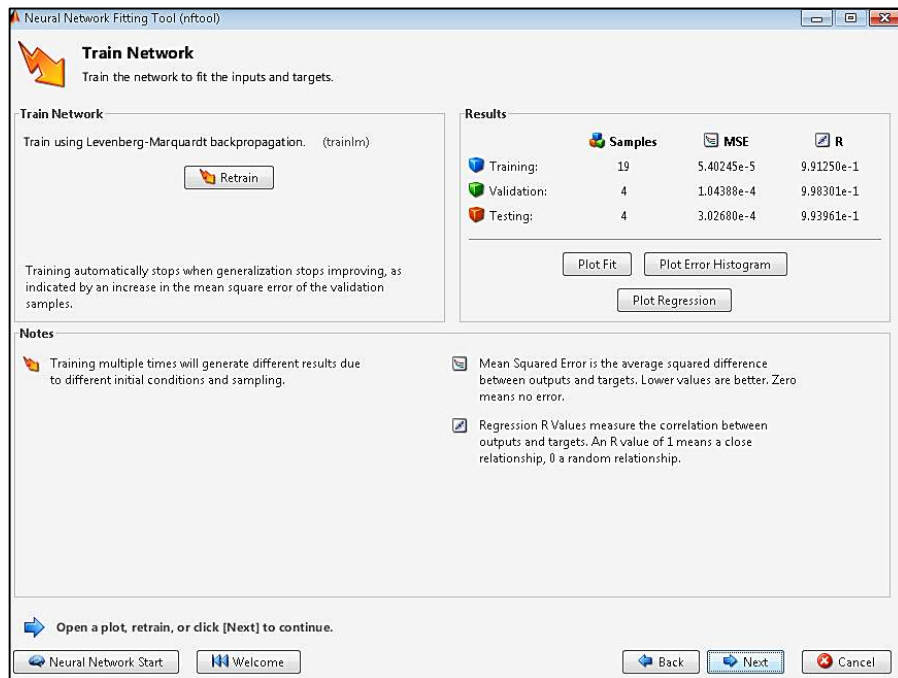
شکل ۴-۵ - مرحله چهارم شروع کار با شبکه عصبی (وارد کردن ورودی ها و خروجی های از پیش تعریف شده)



شکل ۴-۶ - مرحله پنجم شروع کار با شبکه عصبی (اختصاص دادن داده های به بخش های مختلف)

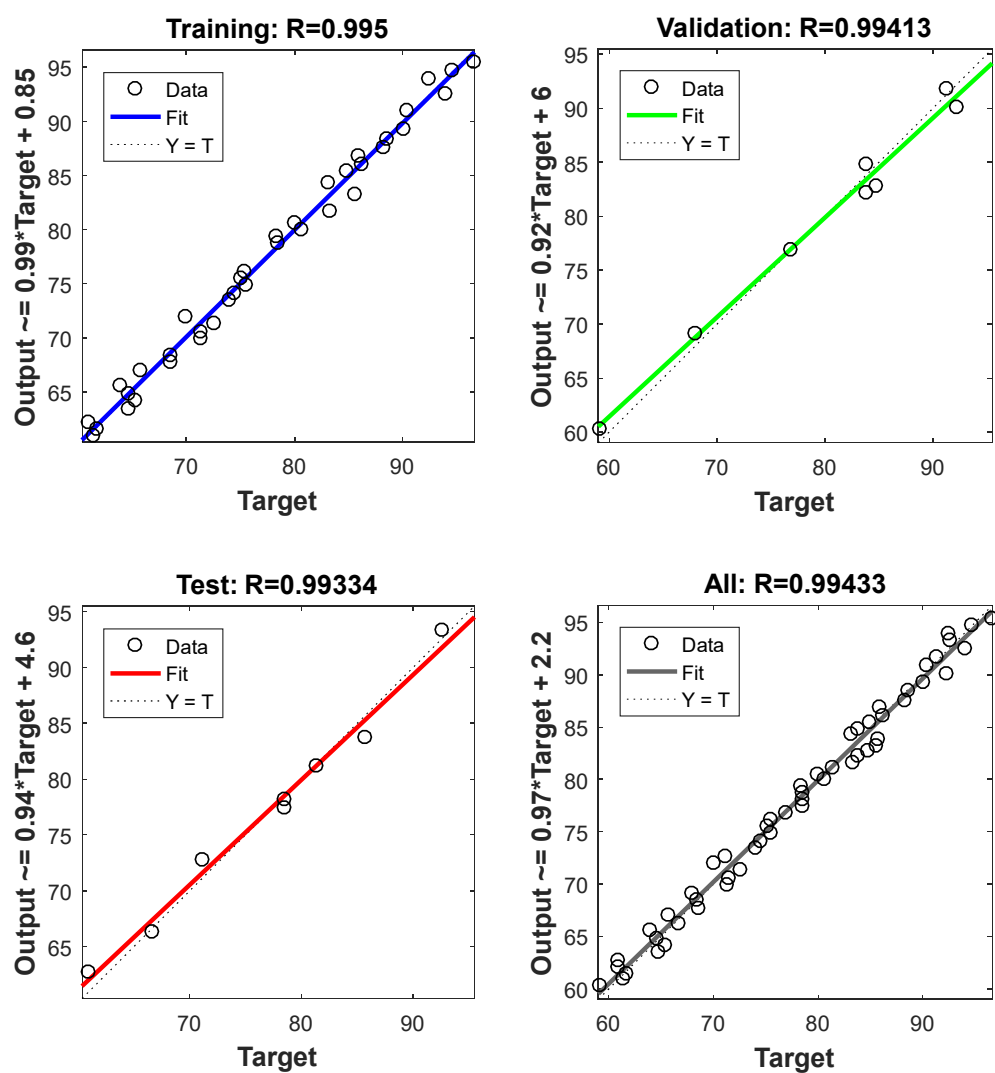


شکل ۶-۷ - مرحله ششم شروع کار با شبکه عصبی (نمایش ۳ ورودی و تعداد نرون برابر با ۴ و (خروجی)



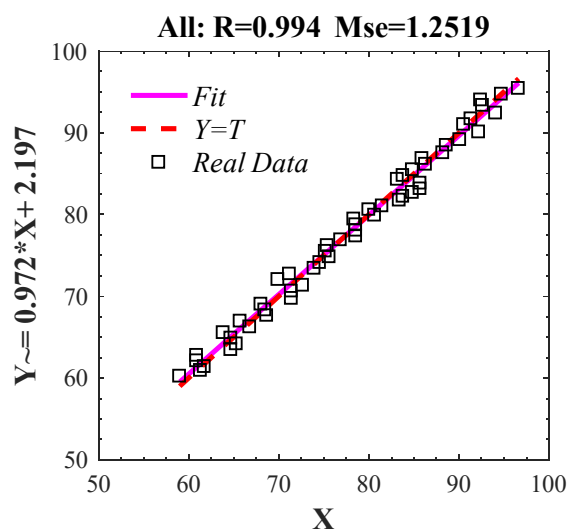
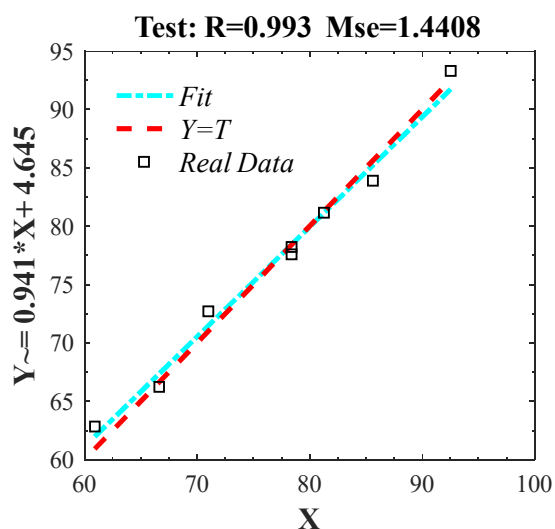
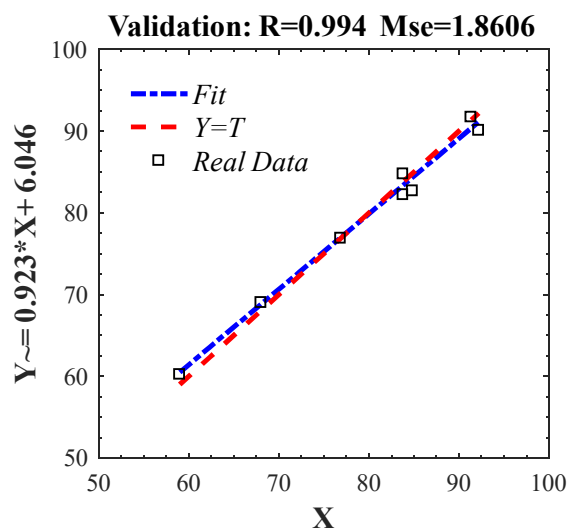
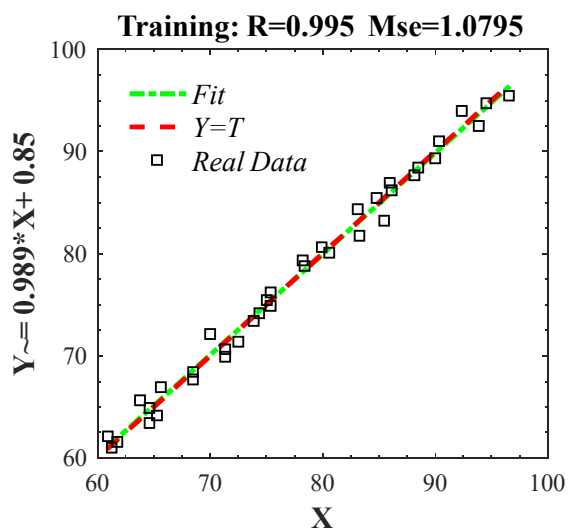
شکل ۸-۴ -مرحله هفتم شروع کار با شبکه عصبی (نتایج حاصل شده برای ضریب همبستگی و مجموع مربعات خطا)

برای ارزیابی پیش بینی شبکه از فاکتور های ضریب همبستگی و مجموع مربعات خطا استفاده شد. همان طور که در شکل ۴-۹ دیده می شود ضریب همبستگی برای داده های آموزش، صحت سنجی و تست بسیار موفقیت آمیز بوده است. همانطور که از نمودار پیداست ضریب همبستگی برای داده های تست ۰.۹۹۳۳ و برای داده های صحت سنجی و آموزش به ترتیب برابر با ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۴ می باشد. ضریب همبستگی حاصل شده برای داده های کلی برابر با ۰/۹۹۴ می باشد.



شکل ۹-۴ - نتایج حاصل شده ضریب همبستگی برای برای هر چهار حالت

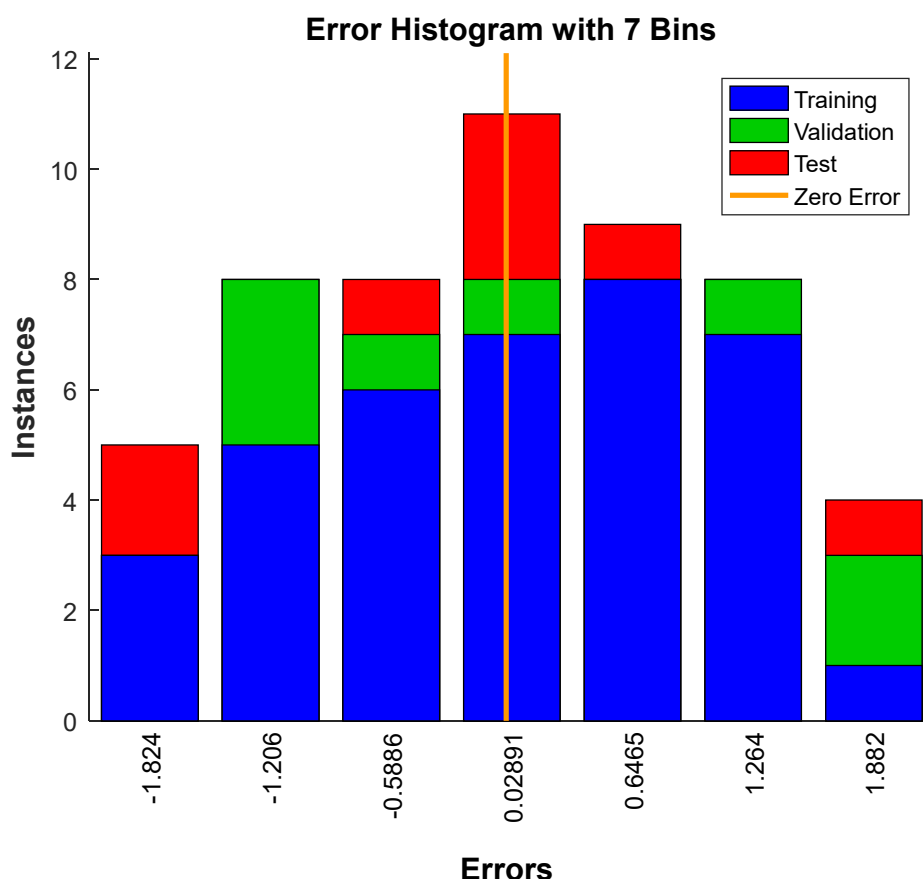
همچنین مطابق شکل ۴-۱۰ مجموع مربعات خطا برای داده های آموزش، صحت سنجی، تست به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۰۱۰، ۰/۰۰۰۰۱۸، و ۰/۰۰۰۰۱۴ می باشد که نشان از پیش بینی موفق می باشد.



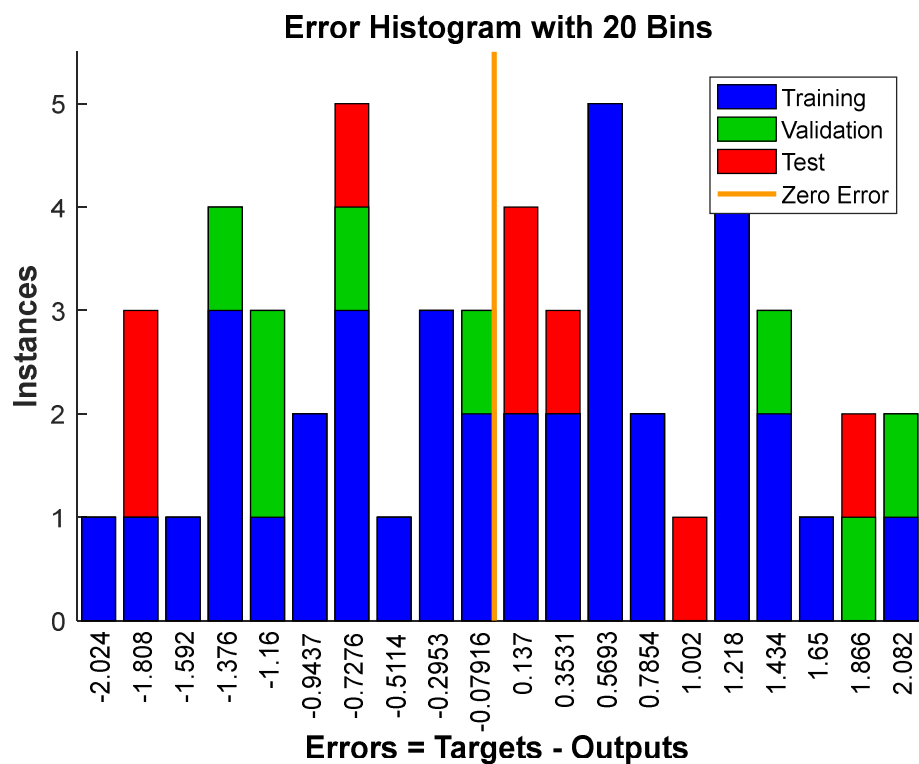
شکل ۱۰-۲- نتایج حاصل شده مجموع مربعات χ^2 برای هر چهار حالت

در شکل های ۴-۱۱، و ۴-۱۲ به ترتیب اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر آزمایشگاهی حاصل شده در برابر تعداد نمونه های اختصاص داده شده به قسمت های مختلف نشان داده شده است. بیشترین و کمترین مقدار خطای

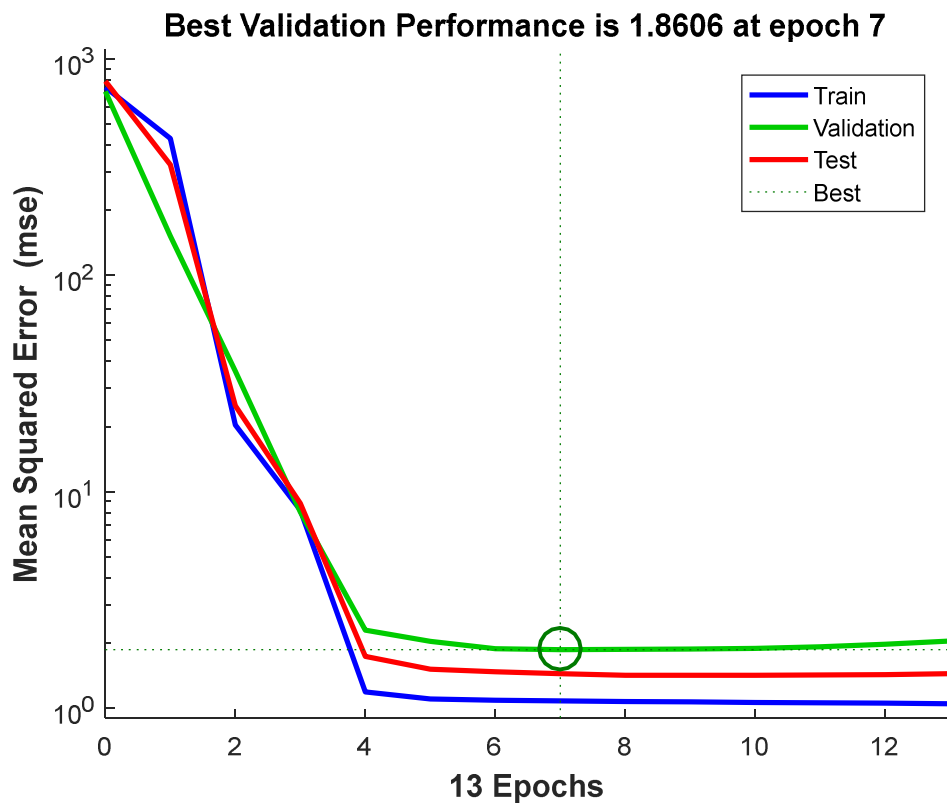
حاصل شده برابر با ۰/۰۱۸ و ۰/۰۲۸ می باشد. همان طور که در شکل ۴-۱۲ دیده می شود بیشتر داده های اختصاص داده شده به صحت سنجی، آموزش و تست حول خط Zero error پراکنده شده اند که نشان از انحراف کم این داده ها توسط شبکه عصبی شعاعی با یک لایه مخفی می باشد.



شکل ۴-۱۱- نتایج های حاصل شده اختلاف مقادیر پیش بینی شده و واقعی (تعداد داده ها ۵۰ تا)



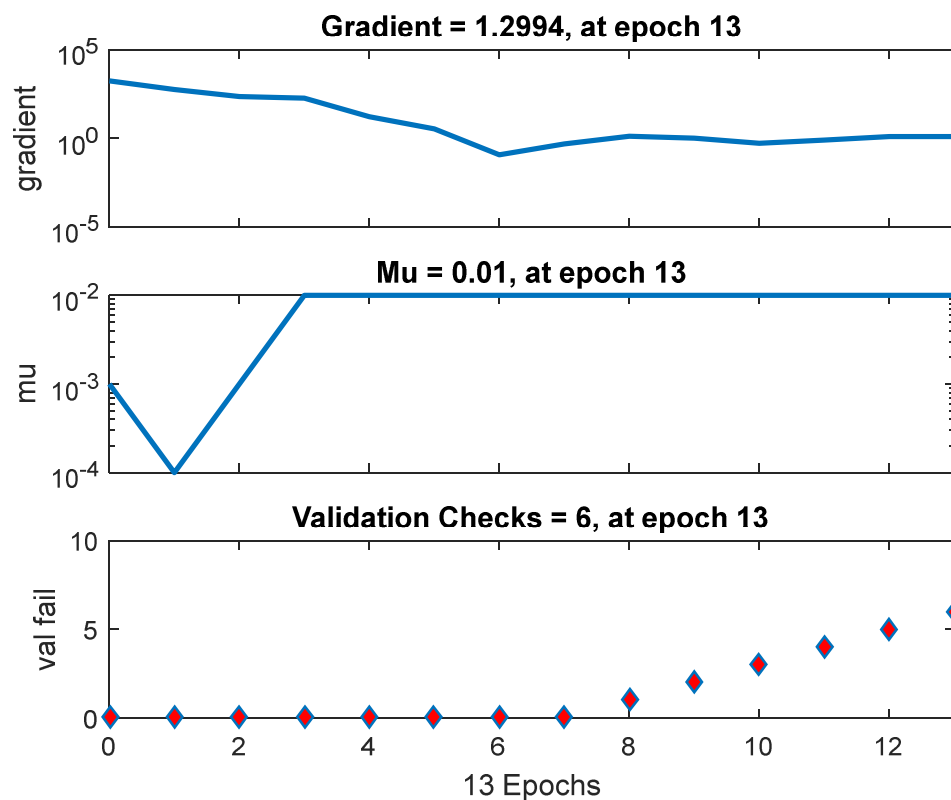
شکل ۴-۱۲ - نتایج های حاصل شده اختلاف مقادیر پیش بینی شده و واقعی (تعداد داده ها واقعی ۱۰۰)



شکل ۱۳-۴ - نمودار توزیع L_2 در تکرارهای مشخص

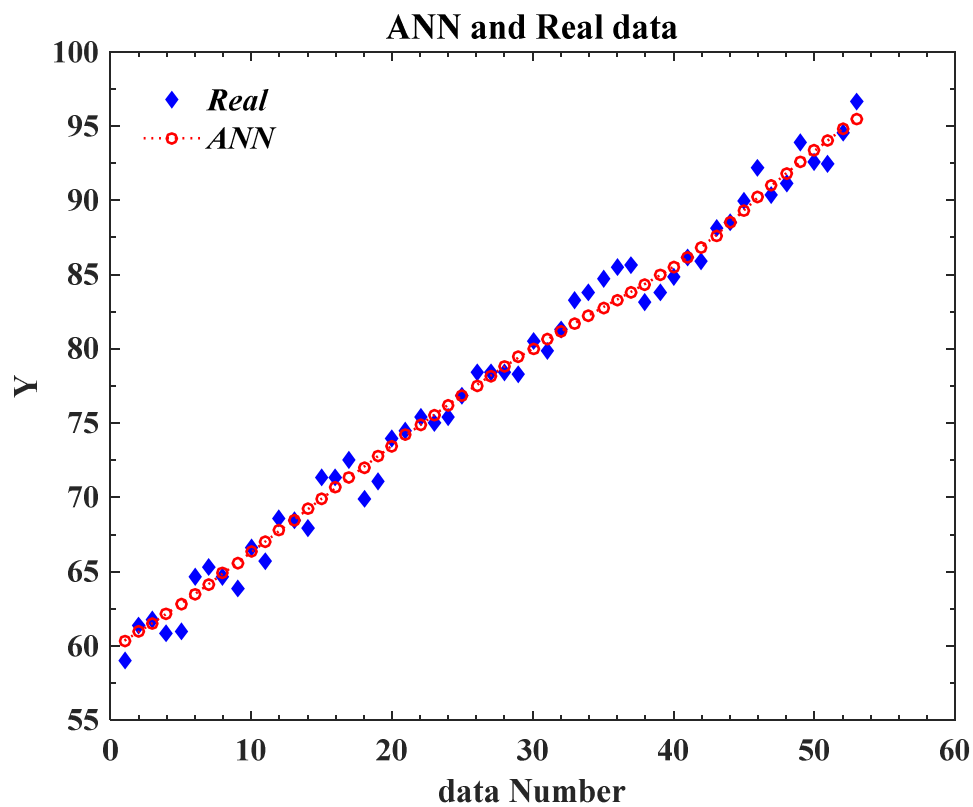
در شکل ۱۳-۴ نمودار توزیع خطا در تکرارهای مشخص ترسیم شده است. همان طور که دیده می شود با تعداد ۱۳ تکرار صورت گرفته بهترین نتیجه در تکرار ۷ رخ داده است که کارایی شبکه نیز بسیار نرمال می باشد.

در شکل ۱۴-۴ نمودار نوسانات خطا و یافتن بهترین نقطه کارایی شبکه مشاهده میگردد. در تکرار ۷ بهترین نتیجه حاصل شده و بعد از آن شبکه کمترین خطا را نشان داده است.



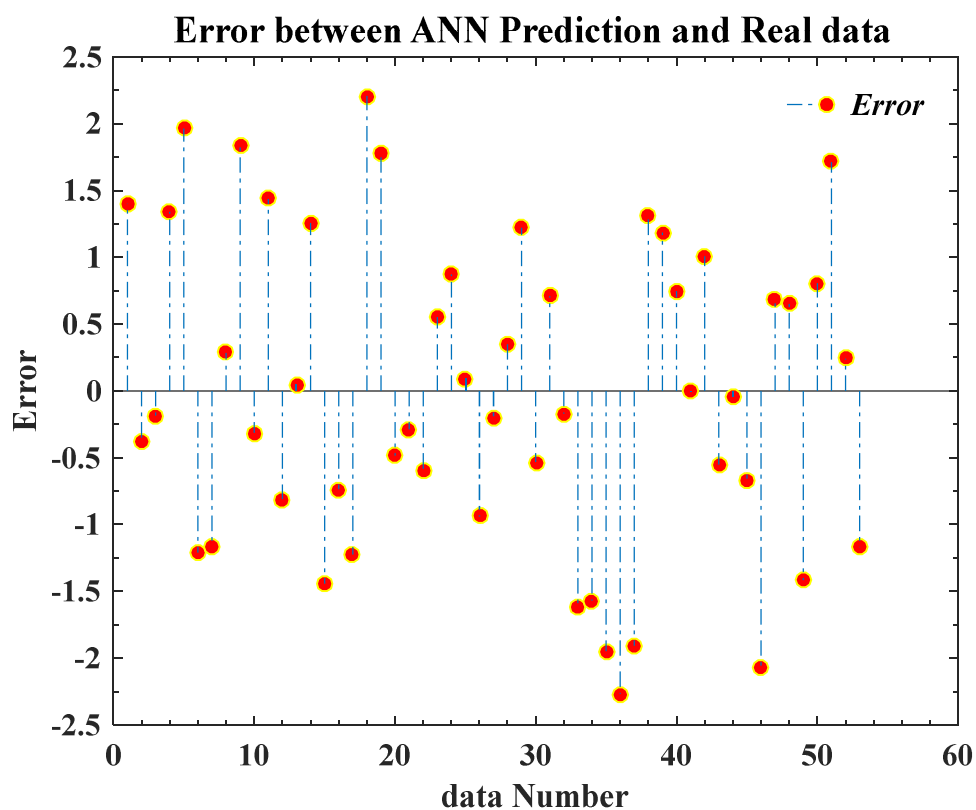
شکل ۱۴-۴ - نمودار نوسانات L_2 و یافتن بهترین نقطه کارایی شبکه

در شکل ۴-۱۵ مقایسه داده های واقعی و مدلسازی را مشاهده میکنید که نشان میدهد رابطه معناداری بین داده های واقعی و مدلسازی موجود است.



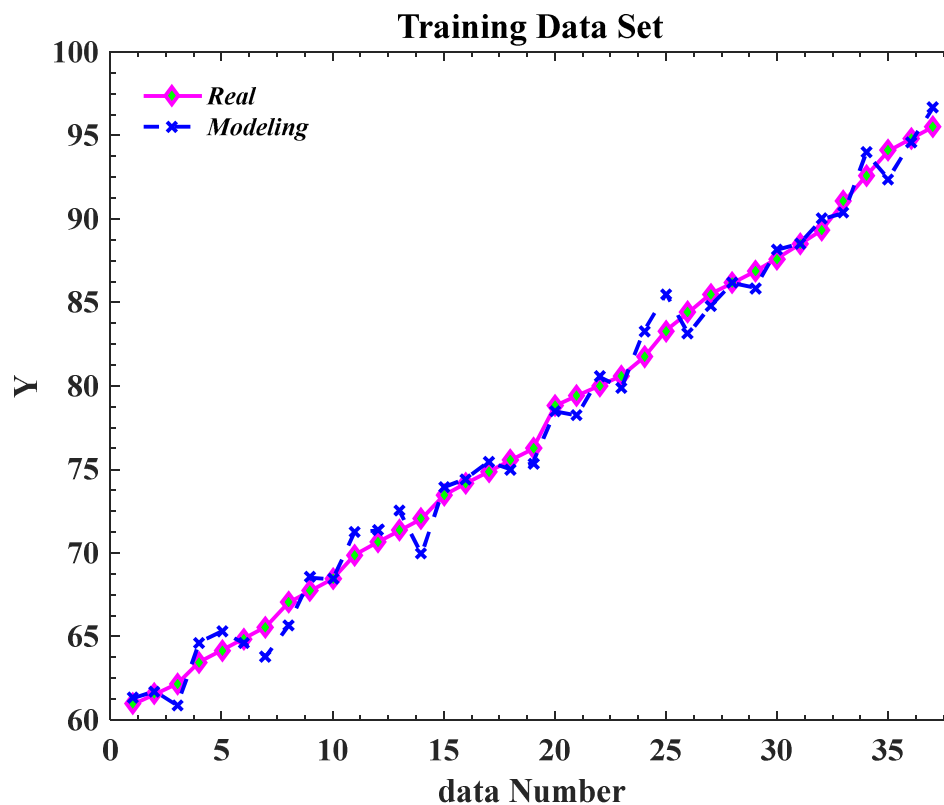
شکل ۱۵-۴ - مقایسه داده های واقعی و مدلسازی

در شکل ۱۶-۴ میزان اختلاف خطای داده های واقعی و مدلسازی را مشاهده میکنید که نشان میدهد رابطه معناداری بین داده های واقعی و مدلسازی موجود بوده و خطای اندکی مشاهده شده است.



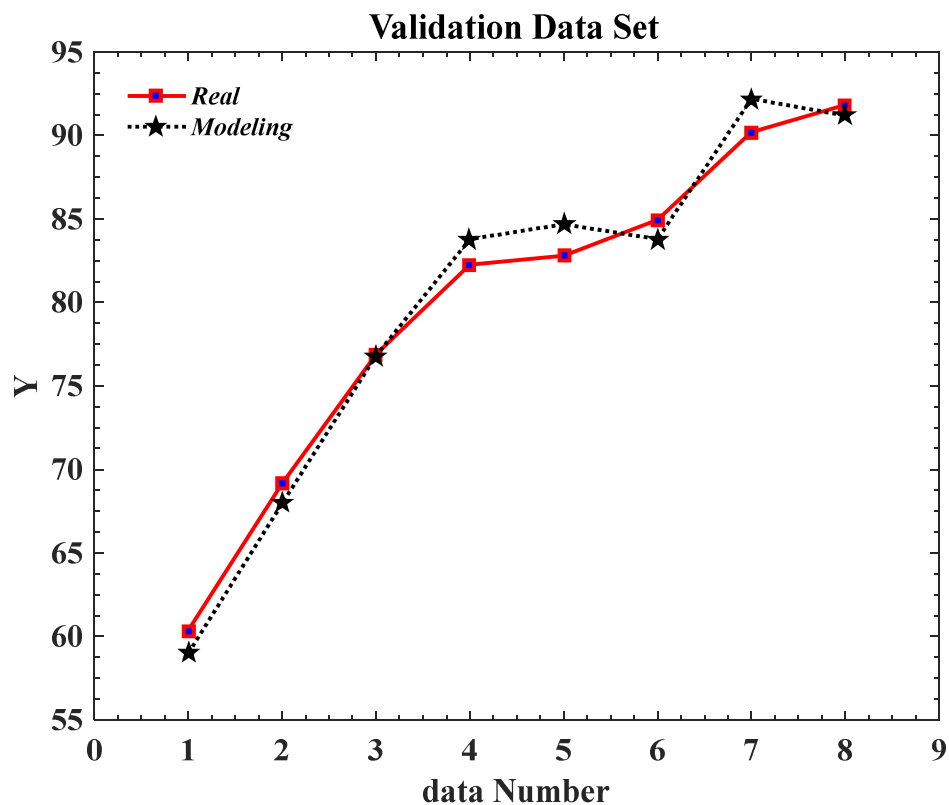
شکل ۴-۱۶ - مقایسه خا^۱ی موجود بین داده های واقعی و مدلسازی

در شکل ۴-۱۷ میزان ضریب همبستگی داده های واقعی و مدلسازی را برای داده های آموزش مشاهده میکنید که نشان میدهد رابطه معناداری بین داده های واقعی و مدلسازی موجود بوده و اکثر داده ها بر هم منطبقند.



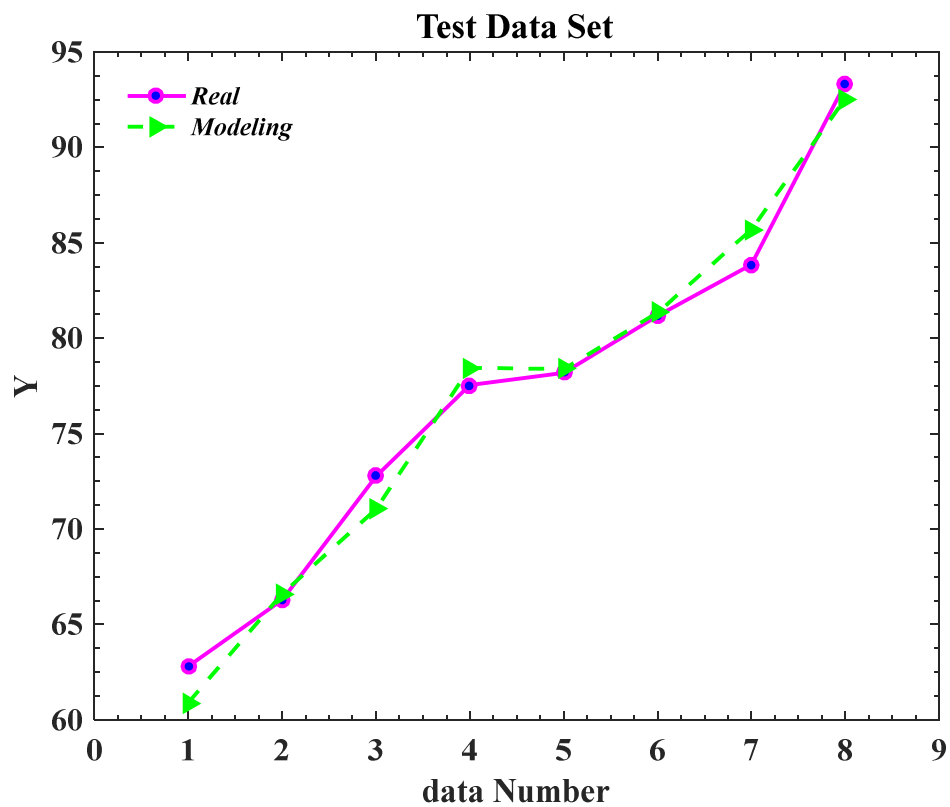
شکل ۱۷-۶ - مقایسه خاکی موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله آموزش

در شکل ۴-۱۶ میزان ضریب همبستگی داده های واقعی و مدلسازی را داده های ارزیابی و صحت سنجی مشاهده میکنید که نشان میدهد رابطه معناداری بین داده های واقعی و مدلسازی موجود بوده و اکثر داده ها بر هم منطبقند.



شکل ۱۸-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله تست سنجی

در شکل ۴-۱۹ میزان ضریب همبستگی داده های واقعی و مدلسازی را داده های تست مشاهده میکنید که نشان میدهد رابطه معناداری بین داده های واقعی و مدلسازی موجود بوده و داده ها بر هم به خوبی منطبقند.



شکل ۱۹-۴ - مقایسه خطای موجود بین داده های واقعی و مدلسازی برای مرحله تست

() B 3 F *!-X

۱-۵-

در این مطالعه کارایی استفاده از دی اکسید تیتانیوم در حذف فلزات کادمیوم، آهن و نیکل از پساب مصنوعی صورت پذیرفت. همچنین فاکتورهای موثر در حذف آلاینده از قبیل pH، میزان جاذب، زمان، غلظت اولیه یون های فلزی و اندازه ذرات جاذب بررسی شده و مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از درصد حذف با شبکه های عصبی شعاعی با تعداد نرون برابر با ۴ و سه ورودی دما، مقدار جرم جاذب و pH و خروجی درصد حذف مورد ارزیابی قرار گرفت. ۷۰ درصد داده ها برای آموزش اختصاص داده شده و مابقی به قسمت های تست و صحت سنجی اختصاص داده شده است.

۲-۵- F*! 3

بهترین pH بدست آمده برای حذف pH برابر با ۶ می باشد که درصد حذف برابر حدود ۸۸ درصد می باشد. با افزایش میزان جاذب تا مقدار ۱ گرم افزایش قابل ملاحظه ای در میزان حذف آلاینده مشاهده و سپس یکنواختی و نهایتاً کاهش جذب رویت گردید. همچنین پس از گذشت زمان ۹۰ دقیقه بیشترین مقدار حذف صورت گرفت. در بررسی سایر عامل مشخص شد که مقدار ۱۰ میلی گرم/لیتر از یون های فلزی در محلول اولیه و نیز استفاده از نانوذرات با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ نانومتر، بیشترین میزان حذف اتفاق می افتد. همان طور که مشاهده گردید با تعداد ۱۳ تکرار صورت گرفته بهترین نتیجه در تکرار ۷ رخ داده است که کارایی شبکه نیز بسیار نرمال می باشد. همچنین مجموع مربعات خطا برای داده های آموزش، صحت سنجی، تست به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۰۱۰، ۰/۰۰۰۱۸، و ۰/۰۰۰۱۴ می باشد که نشان از پیش بینی موفق می باشد. ضریب همبستگی برای داده های تست ۰.۹۹۳۳ و برای داده های صحت سنجی و آموزش به ترتیب برابر با ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۴ می باشد.

۱. استفاده از جاذب های معدنی و شیمیایی دیگر
۲. بررسی راندمان حذف دیگر فلزات سنگین (سرب ، مس و) توسط این جاذب نانویی
۳. استفاده از نرم افزار بهینه سازی و سایر شبکه های عصبی مصنوعی و الگوریتم ژنتیک
۴. استفاده از جاذب های ارزان قیمت مانند ضایعات میوه ها برای حذف آلایندها
۵. استفاده از ناو ذرات هیبریدی جهت حذف فلزات سنگین و مقایسه نتایج حاصل شده با ناو ذرات اکسیدی
۶. نتایج حاصل شده از این بررسی در مقیاس صنعتی استفاده گردد.

+K

- [1]. JH. Duffus, Heavy metals' – A meaningless term?: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). 2002;
- [2]. W. Mertz, The essential trace elements: Science. 1981;
- [3]. CC. Stowers, BM. Cox, BA. Rodriguez, Development of an industrializable fermentation process for propionic acid production: Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2014;
- [4]. CRM. Rao, GS. Reddi, Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2000;
- [5]. JT. Groves, RC. Haushalter, M. Nakamura, TE. Nemo, BJ. Evans; High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450: Journal of the American Chemical Society, 1981;
- [6]. AC. Redfield, T. Coolidge, MA. Shotts, The respiratory proteins of the blood I. The copper content and the minimal molecular weight of the Hemocyanin of *Limulus Polyphemus*: Journal of Biological Chemistry, 1928;
- [7]. W. Maret, Zinc biochemistry: From a single zinc enzyme to a key element of life: Advances in Nutrition, 2013;
- [8]. TC. Stadtman, Selenium biochemistry, Annual Review of Biochemistry, 1990;
- [9]. TS. Hudson, S. Subramanian, RJ. Allen, Determination of pantothenic acid, biotin, and vitamin B12 in nutritional products: Journal-Association of Official Analytical Chemists, 1984;
- [10]. F. Egami, Origin and early evolution of transition element enzymes: The Journal of Biochemistry, 1975;
- [11]. SA. Viczek, KB. Jensen, KA. Francesconi, Arsenic-containing phosphatidylcholines: A new group of arsenolipids discovered in herring caviar: Angewandte Chemie International Edition, 2016;
- [12]. TW. Lane, MA. Saito, GN. George, IJ. Pickering, RC. Prince, FM. Morel, Biochemistry: A cadmium enzyme from a marine diatom. Nature. 2005;
- [13]. JR. Andreesen, K. Makdessi, Tungsten, the surprisingly positively acting heavy metal element for prokaryotes: Annals of the New York Academy of Sciences, 2008;
- [14]. PB. Tchounwou, CG. Yedjou, AK. Patlolla, DJ. Sutton, Heavy metal toxicity and the environment. In: Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, 2012;

[۱۵]. سازمان حفاظت محیط زیست، استاندارد و خروجی فاضلاب‌ها، معاونت تحقیقاتی، دفتر محیط زیست انسانی،

۱۳۷۳

[16]. J.Q. Chen, Z.X. Wang, X. Wu, J.J. Zhu, W. B. Zhou, source and hazard identification of heavy metals in soils of Changsha based on TIN model and direct exposure method, *Transactin of nonferrous metals society of china*, 21(3), 2011, 642-651.

[17]. Wang, Y.B., Hong, C.S., 1999, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Res.* 33, 2031-2036.

[18]. Fujishima, A., and Honda, K., 1971, "Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis" *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, 1148.

[19]. Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., Wang, J., 2001, Photosonocatalytic degradation of phenol in water, *Water Res.* 35, 3927-3933.

[20]. Wang, C.C., Lee, C.K., Lyu, M.D., Juang, L.C., 2008, Photocatalytic degradation of C.I. Basic violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite an investigation of the effects operational parameters, *Dyes Pigments* 76, 817-842.

[۲۱]. تیموری، مرضیه؛ جمالی، حمزه علی؛ قنبری، رضا "به‌کارگیری روش سطح پاسخ در مدل‌سازی حذف کادمیوم

از محیط‌های آبی توسط فرایند انعقاد الکتریکی"، *مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی قزوین*، ۱۳۹۶؛

[۲۲]. زارع، پگاه و اشجاران، علی "حذف فلز کادمیوم به کمک نانو سلولز میکروبی/کیتوسان از پساب"، *کنفرانس*

ملی نانو ساختارها، علوم و مهندسی نانو، کاشان، مرکز تحقیقات علوم و مهندسی نانو دانشگاه آزاد اسلامی واحد کاشان، ۱۳۹۵.

[۲۳]. اژدرپور، ابوالفضل؛ حسینی، ربیعه؛ دهقانی، منصوره "جداسازی فلزات سنگین از لجن فاضلاب شهری با استفاده

از باکتری اسیدو تیوباسیلوس فرواکسیدانت"، *دانشگاه علوم پزشکی شیراز*، ۱۳۹۸؛

[۲۴]. فرخیان فیروزی، احمد [همکارانش] "حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح

شده"، *فصلنامه سلامت و محیط زیست*. ۱۳۹۲؛

[۲۵]. مسعودی نژاد، محمدرضا؛ یزدان بخش، احمدرضا؛ محرابی، یداله "مقایسه راندمان حذف کروم، نیکل و کادمیوم

از فاضلابهای صنعتی توسط کنترل کننده های پی اچ"، *فصلنامه حکیم*، ۱۳۹۳؛

- [۲۶]. بیات، نگین؛ تقی زاده، محمدمهدی؛ اسراری، الهام "حذف فلز نیکل از پساب صنعتی کارخانه آلوم رول اراک توسط برگ درخت اکالیپتوس و خاکستر چوب صنوبر"، دومین همایش سراسری محیط زیست، انرژی و پدافند زیستی، ۱۳۹۳؛
- [۲۷]. اکاتی، نرس " بررسی فرایند حذف فلزات نیکل و روی از محیط آبی با استفاده از پوست پرتقال "، علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۳۹۵؛
- [۲۸]. منهاج، م. ب. "مبانی شبکه های عصبی"، جلد اول. مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۷۹؛
- [۲۹]. بیل، رسل؛ جکسون، تام "آشنایی با شبکه های عصبی"، ترجمه دکتر محمود البرزی، چاپ اول، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۰؛
- [30]. Rama R. K., Sahu J.N., 2018, Process optimization and adsorption modeling using activated carbon derived from palm oil kernel shell for Zn (II) disposal from the aqueous environment using differential evolution embedded neural network, *Journal of Molecular Liquids*, 265,592–602.
- [31]. Forgacs, E., Cserha, T., Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters a review, *Environment International*, 30, 953-971.
- [32]. Balaji, S., Chung, S.J., Thiruvengkatachari, R., Moon, Il.S., 2006, Mediated electrochemical oxidation process: electro-oxidation of cerium(III) to cerium(IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium(IV) oxidant, *Chem. Eng. J.* 125, 51–57.
- [33]. Haque, M.M., Muneer, M., 2007, Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials*. 145, 51–57.
- [34]. Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., 2002, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* 48, 1047.
- [35]. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, *Environ. Sci. Technol*, 36, 1202.
- [36]. Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C., 2003, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J Phys Chem B*, 7, 4545e9.

- [37]. Khodja, A.A., Sehili, T., Pilichowski, J.F., Boule, P., 2001, Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141, 231.
- [38]. Waki, K., Zhao, J., Horikoshi, S., Watanabe, N., Hidaka, H., 2000, Photooxidation mechanism of nitrogen-containing compounds at TiO₂/H₂O interfaces: an experimental and theoretical examination of hydrazine derivatives, *Chemosphere* 41,337–343.
- [39]. Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2001. Kinetic modeling of liquidphase adsorption of reactive dyes, metal ions on chitosan. *Water Research* 35, 613–618.
- [40]. Kim, M.S., Chung, J.G., 2001, A study on the adsorption characteristics of orthophosphates on rutile-type titanium dioxide in aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci*, 233, 31–7.
- [41]. Wang, W.Y., Ku, Y., 2007, Effect of solution pH on the adsorption photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion–coated TiO₂, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 302, 261–268.
- [42]. Phanikrishna Sharma, M.V., Durgakumari, V., 2008, Subrahmanyam, M., Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/H-MOR composite systems, *J. Hazard. Mater* 160, 568–575.
- [43]. Wu, T., Lin, T., Zhao, J., Hidaka, H., Serpone, N., 1999. TiO₂- assisted photodegradation of dyes. 9. Photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1379–1387.
- [44]. Yang, T.C.K., Wang, S.F., Tsai, S.H.Y., Lin, S.Y., 2001. Intrinsic photocatalytic oxidation of the dye adsorbed on TiO₂ photocatalysts by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Appl. Catal. B: Environ.* 30, 293–301.
- [45]. Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001, Photooxidation of an azo dye induced by visible light Incident on the surface of TiO₂. *J Photochem Photobiol A: Chem*,140,
- [46]. Reife, A., Freemann, H.S., 1996, Environmental chemistry of dyes and pigments. Canada: John Wiley and Sons Inc.
- [47]. Styliidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., 2003, Pathways of solar lightinduced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspension. *Appl Catal B: Environmen*, 40, 27.

- [48]. Ma, Y., Yao, J.N., 1998, Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 116., 167– 170.
- [49]. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. 2003, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 77, 65–82.
- [50]. Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 77, 65–82.
- [51]. Ayala, S., Roldan-Ahumada, M.C., 2003. Visible lightinduced degradation of blue textile azo dye on TiO₂/ CdO–ZnO coupled nanoporous films. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 76, 189–199.
- [52]. Teruo, Mori, 1990, *The New Experimental Design , Taguchi's Approach To Quality Engineering* , ASI Press , First Editon , Printed In The United States Of American.
- [53]. Hicks, C.R, 1982, *Fundamental Concept In The Design Of Experiment* , Reinhart And Winstoo , Inc. , Third Edition , New York.
- [54]. Montgomery D.C, 1991, *Design And Analysis Of Experiments*, John Wiley And Sons Inc., Third Edition.
- [55]. Phadke M.S., 1989, *Quality Engineering Using Robust Design*, Prentice Hall International Editions, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [56]. Sung H. Park, 1995, *Robust Design And Analysis For Quality Engineering* , Chapman & Hall , First Edition , London.
- [57]. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., 2003, "Photo-catalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157, 111-116.
- [58]. Rohe, B., Veeman, W.S. M. Tausch, 2006, "Synthesis and photo-catalytic activity of silane-coated and UV-modified nano scale zinc oxide" *Nano. Technol.* 17, 277-282.
- [59]. F. Ji, Ch. Li, B. Tang, J. Xu, G. Lu, P. Liu, Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solutions, *J. of Chemical engineering*, 209 ,2014, 325-333.
- [60]. B. Al-Rashdi, Ch. Tizaoui, N. Hilal, Mn removal from aqueous solutions using nano-scale diboron trioxide/titanium dioxide (B₂O₃/TiO₂) adsorbent, *J. of Chemical engineering*, 183, 2014, 294 -302

- [61]. S.M. Lee, C. Laldawngliana, D. Tiwari, Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu (II), Cd (II) and Co (II) contaminated waste waters, J. of Chemical engineering, 195, 2014, 103-111.
- [62]. K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, J. of Hazardous material, 121, 2014 , 89-101 .
- [63]. P.R. Grossl, D.L. Sparks, C.C. Ainsworth, Rapid kinetics of Cu(II)adsorption–desorption on goethite, Environ. Sci. Technol. 28, 2004 1422–1429.
- [64]. J. Hu, G.H. Chen, I.M.C. Lo, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms, J.Environ. Eng.-ASCE. 132 ,2014, 709–715.

Abstract

Due to population growth, the use of water resources and the development of industry, these industries have been affected by various pollution. One of the most important pollutants is heavy metal compounds. These compounds have very undesirable and irreversible effects on human health and industry. In this study, titanium dioxide nanoparticles were used to remove cadmium, iron and nickel metals and then the data were predicted by using artificial neural network. At constant ambient temperature (25 ° C) different laboratory conditions such as pH in the range (2-8), adsorbent in the range (0.4-25 g), time in the range (5-180 minutes), initial ion concentrations Metal (1-100 mg / L) and adsorbent particle sizes (less than 10 nm and between 10 and 30 nm) were removed. The optimum efficiency gain was obtained at pH 6, adsorbent weight 1 g, time 90 minutes, initial concentration 10 mg / l and adsorbent particle size less than 0.5 mm. Finally, laboratory data with artificial neural networks with 4 neurons and correlation coefficient of 0.994 and total error squares of 0.00014 were predicted, the results of this prediction were very successful.

Keywords: Heavy Metals, Titanium Dioxide Nanoparticles, Artificial Neural Network, Radial Neural Network



Energy Institute of Higher Education

Thesis (M.Sc.)

Thesis Title

A Model for Prediction of Heavy Metals Removal from a Synthetic Wastewater
Containing Metals Nanoparticles Using Radial Neural Network

By:

Jafar Goudarzi

Supervisor:

Dr. Mostafa Adelizadeh

Advisor:

Dr. Heydar Madah

Summer 2020