

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی
بهینه سازی حذف نیترات به کمک فرآیند تبادل یونی با استفاده از تکنیک رویه سطح

پاسخ

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی گرایش بهداشت، ایمنی و محیط زیست

نام دانشجو:

حمیدرضا فرنگی

استاد راهنما:

دکتر آرزو غفاری

اساتید مشاور:

دکتر حیدرمداح

دکتر محسن رضایی آدریانی

مهرماه ۱۳۹۸

تأییدی صحت و اصالت نتایج

باسمه تعالی

اینجانب حمیدرضا فرنگی به شماره دانشجویی ۹۶۱۳۵۲۹۰۰۸ دانشجوی رشته مهندسی شیمی گرایش بهداشت ، ایمنی و محیط زیست مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایم که کلیه نتایج این پایان‌نامه/رساله حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف است و موارد نسخه‌برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق، به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی، ضوابط و مقررات آموزشی، پژوهشی و انضباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض درخصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن، مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذیصلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده‌ی اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی:

امضا و تاریخ:

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط

استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله برای همگان بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله تا تاریخ ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما:

تاریخ:

امضا:

چکیده:

آب‌های زیرزمینی مرسوم ترین منبع آب آشامیدنی در بسیاری از نقاط جهان هستند. با این حال، در چند دهه گذشته، افزایش نگرانی در مورد کیفیت آبهای زیرزمینی به دلیل وجود آلودگی های سمی مانند نیترات که یک یون بسیار حل شونده و پایدار در آب است را شاهد هستیم. بنابراین، برای حذف کارآمد آن از آب، از روش هایی همچون جذب، تبادل یونی، اسمز معکوس و فرآوری بیولوژیکی و بعضی از تکنیک ها استفاده می گردد. در این پژوهش، بهینه سازی عملکرد و راندمان حذف یون نیترات با استفاده از روش رویه سطح پاسخ انجام شده است. به عبارت دیگر مقدار درصد حذف نیترات به عنوان پارامتر خروجی توسط مدل پیش بینی گردیده است. بدین منظور از داده های آزمایشگاهی جهت ایجاد مدل چند جمله ای درجه ۲ استفاده شده است. نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدل همبستگی بسیار خوبی داشته اند که ضریب همبستگی ۰.۹۹۹ گزارش می گردد.

واژه های کلیدی:

بهینه سازی - تبادل یونی - رویه سطح پاسخ - حذف نیترات

فهرست مطالب

فصل ۱: کلیات پژوهش

۱-۱- مقدمه.....	۱
۲-۱- ضرورت انجام پژوهش.....	۵
۳-۱- هدف تحقیق.....	۵
۴-۱- سوالات پژوهش.....	۶

فصل ۲: شرحی بر ادبیات تحقیق

۱-۲- مقدمه.....	۷
۲-۲- مروری بر کارهای گذشته.....	۸

فصل ۳: روش شناسی تحقیق

۱-۳- مقدمه.....	۱۵
۲-۳- ستون‌های تعویض یون.....	۱۶
۳-۳- تئوری‌ها و مدل‌ها.....	۱۹
۱-۳-۳- تئوری‌های تعادلی.....	۱۹
۲-۳-۳- تئوری‌های سرعت.....	۲۰
۳-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌ها.....	۲۱
۱-۳-۳-۳- انطباق داده‌های تجربی با معادلات تئوری.....	۲۱
۲-۳-۳-۳- آنالیز شیب نقطه میانی.....	۲۱
۳-۳-۳-۳- آنالیز نتایج حاصل از طول متغیر ستون.....	۲۲
۴-۳-۳-۳- آنالیز آزمایش‌های کوپل.....	۲۳
۴-۳-۳- پیش‌گویی رفتار ستون و Scale up.....	۲۲
۵-۳-۳- عملیات دوره‌ای ستون.....	۲۳
۶-۳-۳- اثرات هیدرودینامیکی.....	۲۴
۱-۶-۳-۳- پخش گردابه‌ای.....	۲۴
۲-۶-۳-۳- کانالیزه شدن.....	۲۴
۴-۳- مواد و روش‌ها.....	۲۵
۲-۴-۳- مطالعات جذب در حالت batch.....	۲۶
۱-۲-۴-۳- اثر دوز رزین.....	۲۷
۲-۲-۴-۳- اثر زمان تماس.....	۲۸
۳-۲-۴-۳- تأثیر غلظت اولیه نیترات.....	۲۸

فصل ۴: مدلسازی

۲۹

۳۰	۱-۴- مقدمه.....
۳۰	۲-۴- نتایج و بحث.....
۳۰	۱-۲-۴- اثر دوز رزین.....
۳۱	۲-۲-۴- اثر زمان تماس.....
۳۲	۳-۲-۴- تأثیر غلظت نیترات اولیه.....
۳۳	۳-۴- نتایج مدل چند جمله ای درجه دو.....

فصل ۵: نتیجه گیری ۴۳

۴۴	۱-۵- مقدمه.....
۴۴	۲-۵- جمع بندی.....
۴۵	۳-۵- پیشنهادات.....

مراجع ۴۷

پیوست ۵۱

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) شماتیک داده‌های ورودی و نحوه بهینه سازی به کمک RSM ۴
- شکل (۱-۳) الف- عملکرد ستون تعویض یون در سه ناحیه مجزا از هم ۱۷
- شکل (۲-۳) تغییرات غلظت در خروجی ۱۸
- شکل (۳-۳) ستاپ آزمایشگاهی فرآیند جذب و احیای نیترات در حالت ناپیوسته ۲۷
- شکل (۱-۴) اثر مقدار رزین بر حذف نیترات از محلول آبی ۳۰
- شکل (۲-۴) تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات ۳۲
- شکل (۳-۴) حداکثر ظرفیت جذب نیترات Duolite AV و Relite A۴۹۰ ۳۳
- شکل (۴-۴) الف) نمودار درصد حذف نیترات برای داده واقعی و مدل ب) نمودار خطای مطلق ۳۵
- شکل (۵-۴) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۳۶
- شکل (۶-۴) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۳۷
- شکل (۷-۴) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۳۸
- شکل (۸-۴) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۳۹
- شکل (۹-۴) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۴۰
- شکل (۱۰-۴) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ ۴۱
- شکل (۱۱-۴) درصد حذف برای ۲ مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه مختلف ۴۲

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) داده های ورودی به مدل جهت پیش بینی میزان درصد حذف نیترات ۴
- جدول (۱-۳) خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رزین های Relite A۴۹۰ و Duolite A۷ ۲۵
- جدول (۱-۴) پارامترها و ضرایب تعیین مدل سینتیک شبه مرتبه دوم خطی ۳۳
- جدول (۲-۴) ضرایب معادله رگرسیونی چند جمله ای درجه دوم مربوط به جذب نیترات ۳۴
- جدول (۳-۴) شاخص های سنجش دقت مدل چند جمله ای درجه دوم جهت پیش بینی درصد حذف نیترات ۳۵

فصل ۱:
کلیات پژوهش

۱-۱- مقدمه

نیترات به عنوان یکی از شاخص های شیمیایی آلودگی آب مطرح است که با استفاده از روش های فیزیکی - شیمیایی و بیولوژیکی می توان آن را حذف نمود. در این پژوهش عملکرد سیستم تبادل یونی در حذف نیترات بررسی می گردد.

غلظت بالای نیترات در آب های سطحی و زیرزمینی، نتیجه ترکیب زمین شناسی خاک یا فعالیت انسانی است. افزایش غلظت نیترات در آب آشامیدنی، خطر جدی برای سلامتی انسان محسوب می شود که موجب ناهنجاری هایی مانند رشد سرطان در سیستم هاضمه انسان می گردد، در حالی که مصرف بیش از حد نیترات از طریق آب آشامیدنی می تواند باعث ایجاد متهموگلوبینمیا در نوزادان شود. علاوه بر این، حضور نیترات در آبخوان ها و سفره های آب می تواند باعث مردابی شدن و منجر به رشد جلبک ها و کاهش اکسیژن محلول شود. کودهای طبیعی و شیمیایی در تولید محصولات کشاورزی، تولید مواد شوینده، تخلیه غیرمجاز پسماندها و فاضلاب شهری و زباله های صنعتی، به عنوان منابع اصلی حضور نیترات در منابع آب شناسایی شده است. نیترات یک یون پایدار و بسیار حل شونده است که با روش های تصفیه آب معمولی مانند انعقاد و انجماد، به سختی برطرف می شود. تبادل یونی، روشی برای حذف نیترات از آب است. در این تحقیق امکان حذف نیترات از آب با استفاده از مبدل های یونی تجاری Duolite AV و Relite A490 مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر غلظت اولیه نیترات، زمان تماس و جرم مبدل یونی مورد بررسی قرار گرفته است.

آبهای زیرزمینی مرسوم ترین منبع آب آشامیدنی در بسیاری از نقاط جهان هستند. با این حال، در چند دهه گذشته، افزایش نگرانی در مورد کیفیت آبهای زیرزمینی به دلیل وجود آلودگی های سمی مانند آنیون های معدنی، یون های فلزی، مواد شیمیایی آلی مصنوعی و غیره وجود دارد.

نیترات یک یون بسیار حل شونده و پایدار در آب است. بنابراین، برای حذف کارآمد آن از آب، از روش هایی قبیل جذب، تبادل یونی، اسمز معکوس و فرآوری بیولوژیکی و بعضی از تکنیک ها استفاده شده است. برخی از این روش ها دارای هزینه های عملیاتی بالایی هستند [۱]

فرایند تبادل یون به دلیل سادگی، کارایی و هزینه نسبتاً ارزان قیمت، مناسب ترین روش تامین و تصفیه آب است. چندین رزین انتخابی نیترات وجود دارد که اثبات شده است که

تشابه با یون های $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ دارند.

فرآیند تبادل یونی شامل عبور آب نیترات دار از طریق یک بستر رزین حاوی رزین های مبدل آنیونی پایه قوی است که در آن یون های نیترات با کلراید مبادله می شوند تا زمانی که رزین خالی شود در این پژوهش، خواص جذب Duolite AV و Relite A490 برای حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفته است.

سطح نیترات در آب آشامیدنی زیر ۵۰ میلی گرم در لیتر توصیه می شود به ویژه برای کودکان و نوزادان زیرا سیستم گوارشی آنها هنوز نابالغ است. وجود نیترات و نیتريت در آب آشامیدنی احتمال ابتلا به بیماری متهموگلوبینمیا و یا سندرم کودک آبی می شود. از عوارض دیگر استفاده از نیترات در مدت زمان طولانی می توان کاهش اسیدیتة معده ، کمبود آنزیم های خون ، کاهش هموگلوبین های طبیعی خون ، افسردگی، تأثیر بر سیستم عصبی و زمانیکه غلظت آن بالای ۷۰٪ باشد سبب مرگ خواهد شد.

از روش های مختلف در تصفیه آب روش اسمز معکوس و رزین های تبادل کننده یون کارآمدترین روش برای حذف نیترات و ترکیبات حاوی نیترات در آب است. نیترات موجود در منابع آبی را می توان با رزین های تبادل یونی آنیونی قوی حذف کرد.

تبادل یون یک واکنش دو طرفه و برگشت پذیر است که در آن یون های موجود در یک محلول با یون های دارای بار الکتریکی مشابه موجود در روی رزین مبادله می شوند. نیترات در آب از بار منفی برخوردار است بنابراین می توان آن را توسط رزین های آنیونی از آب حذف نمود. رزین های تبادل کننده یونی پس از استفاده احتیاج به بازسازی دارند زیرا این مبادله کننده های یون پس از هر بار استفاده دچار رسوب جدی می شوند و احتیاج دارند تا با مواد شیمیایی خاص تمیز و احیا شوند تا دوباره بتوانند مورد استفاده قرار گیرند.

موادشیمیایی که برای احیا و بازسازی رزین ها استفاده می شود عبارتند از کلرید سدیم نمک طعام، کلرید پتاسیم ، اسید سیتریک و دی اکسید کلر. در این عمل با استفاده از یک محلول که دارای یون های از دست رفته رزین به مقدار کافی می باشد، رزین دوباره به فرم فعال اولیه تبدیل می شود اما مقداری از ظرفیت تبادل خود را از دست می دهد، به طور کلی هر چه ظرفیت یون بیشتر باشد با تمایل بیشتری جذب رزین می گردد . بنابراین یون سه ظرفیتی و یون دو ظرفیتی پیش از یون یک ظرفیتی توسط رزین جذب می شود. حتی برای یون های با ظرفیت یکسان نیز ضریب گزینش متفاوت است و اغلب هر چقدر وزن مولکولی بیشتر باشد و یا اندازه یون کوچکتر گردد، تمایل به جذب افزایش می یابد. وجود ضریب گزینش

باعث می شود که یون ها به طور یکسان جذب رزین نشوند. در نتیجه وقتی که نیترات یون موردنظر برای حذف باشد، قبل از آن به طور اجتناب ناپذیری فسفات و سولفات مبادله شده و زمانی نیترات مبادله می گردد که دیگر یون های مذکور به صورت آزاد وجود نداشته باشند. در سال های اخیر رزین هایی ساخته شده اند که نسبت به نیترات قابلیت جذب بیشتری دارند و به آنها رزین های انتخابی می گویند. برای افزایش ضریب گزینش نیترات در این نوع رزین ها، طول زنجیره های استری افزایش یافته تا ظرفیت نیترات برای احیا زنجیره ها بیشتر شود. اما با افزایش طول این زنجیره، ظرفیت حجمی رزین کاهش می یابد، بنابراین رزین های انتخابی در فواصل زمانی کوتاه تری نسبت به رزین های معمولی نیاز به احیا دارند.

رزین تبادل یونی duolite AV و duolite A۴۹۰ رزین با پایه آنیونی قوی با منافذ درشت است که مخصوص فرآیندهایی است که جهت حذف نیترات از آب آشامیدنی طراحی می شوند. میل ترکیبی این ماده (رزین) با نیترات بیشتر از سولفات بوده و آنیون های موجود در رزین جایگزین نیترات موجود در آب می شوند.

این رزین با داشتن منافذ درشت ماتریس در ساختار خود دارای قابلیت ویژه ای است که برای حذف نیترات از آب آشامیدنی و فاضلاب های شهری مورد استفاده قرار می گیرد. این نوع مبادله کننده یون مناسب برای حذف نیترات حتی زمانی که غلظت نیترات در آب بالا و همچنین در حضور یون سولفات استفاده می شود. به همین دلیل این نوع رزین در برنامه های کاربردی تصفیه آب و فاضلاب از نیترات و ترکیبات حاوی نیترات در مقایسه با سایر رزین های استاندارد دارای عملکرد بهتری است.

استفاده از رزین های تبادل یونی مؤثرترین، بهترین و مطمئن ترین روش جهت حذف نیترات از آب های آشامیدنی است که این فناوری شامل حذف نیترات و جایگزینی آن توسط آنیون های دیگر است. در ایالات متحده آمریکا در استانداردها و قوانین مخصوص آب آشامیدنی حد قابل قبول نیترات در آب حدود ۴۵ میلی گرم بر لیتر توصیه شده است.

عموم تبادل یونی در راکتورهای ناپیوسته متوالی و در راکتور با بستر پر شده مورد بررسی قرار می گیرد. استفاده از رزینهای تبادل یونی که یک فرآیند فیزیکی شیمیایی شناخته شده است در مقیاس بزرگ بسیار متداول بوده و بیش از هر روش دیگری کاربرد دارد. تنها عیب این روش تولید پسابی با غلظت بالای نیترات و سولفات و نمک کلرید سدیم است که دفع آن مشکلات عدیده ای به همراه دارد.

در این پژوهش مدلسازی ریاضی حذف نیترات از محلول های آبی به کمک مدل درجه دوم

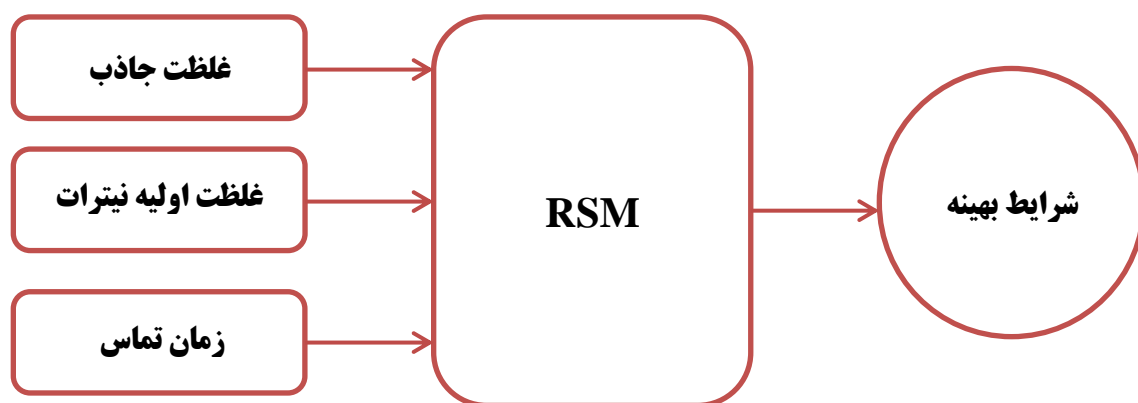
بهینه سازی حذف نیترات به کمک فرآیند تبادل یونی با استفاده از تکنیک رویه سطح پاسخ کلیات پژوهش

انجام خواهد گرفت. سپس به کمک تکنیک رویه سطح به بهینه سازی حذف نیترات پرداخته میشود. تکنیک رویه سطح پاسخ یکی از روشهای زیر مجموعه بهینه سازی است که به کمک مدل چند جمله ای درجه ۲ و به کمک داده های آزمایشگاهی، به بهینه سازی میپردازد. در این پژوهش، همچنین اثرات غلظت نیترات اولیه، زمان و دوز جاذب مورد بررسی قرار می گیرند.. متغیر وابسته درصد حذف نیترات می باشد. در جدول (۱-۱) متغیرهای ورودی مدلسازی و پارامتر خروجی به اختصار نشان داده شده است.

جدول (۱-۱) داده های ورودی به مدل جهت پیش بینی میزان درصد حذف نیترات

غلظت جاذب	داده های ورودی
غلظت اولیه نیترات	
زمان تماس	
میزان حذف یون نیترات	داده خروجی

در شکل (۱-۱) متغیرهای ورودی و خروجی مدلسازی حذف یون نیترات به روش تبادل یونی به کمک تکنیک رویه سطح پاسخ نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) شماتیک داده های ورودی و نحوه بهینه سازی به کمک RSM

۲-۱- ضرورت انجام پژوهش

یکی از مشکلات بهداشتی کشورهای در حال پیشرفت، برخورداری نبودن از آب آشامیدنی سالم است. از آنجایی که محور توسعه پایدار، انسان سالم است و سلامت انسان درگرو بهره مندی از آب آشامیدنی مطلوب است، بدون تامین آب سالم، سلامت و رفاه جامعه تضمین نمی شود. آب از دو بعد بهداشتی و اقتصادی اهمیت دارد. از بعد بهداشتی تضمین کننده سلامتی انسان و از بعد اقتصادی محرک چرخ صنعت و رونق بخش کشاورزی است. طبق آمار برنامه عمران سازمان ملل متحد در سال ۲۰۰۶ یک میلیارد نفر به آب آشامیدنی و ۲ میلیارد نفر به آب کافی برای بهداشت دسترسی ندارند، ۷۰۰ میلیون نفر در ۴۳ کشور با مشکل کمبود پیوسته آب مواجه هستند و ۱۸ میلیون کودک زیر ۵ سال هر روز از ابتلا به اسهال به علت آشامیدن آب ناسالم می میرند. آب آثار زیادی در میان جانداران به ویژه انسان دارد، علاوه بر تامین مایع مورد نیاز بدن، دربردارنده اصلاح و عناصر ضروری است که کمبود آنها موجب اختلال در بدن و بیماری می شود. فقدان ید و فلوئور و ارتباط آنها به ترتیب با گواتراندیمیک و پوسیدگی دندان بیان کننده این اهمیت است. علاوه بر مواد شیمیایی، موجودات ذره بینی موجود در آب بیماری های عفونی خطرناکی ایجاد می کنند. بهسازی آب رابطه مستقیمی با کاهش بیماری های عفونی دارد.

آب آشامیدنی: آبی است که ویژگی های فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و رادیواکتیو آن در حدی باشد که آشامیدن آن عارضه ای در کوتاه یا بلند مدت برای سلامتی انسان ایجاد نکند. حداکثر مطلوب: عبارت است از حداکثر غلظتی از مواد که برای آب آشامیدنی مناسب تشخیص داده می شود. چنانچه آب حاوی موادی درغلظت بالاتر از حداکثر مطلوب باشد، از نظر کیفیت در حد پایین تری قرار دارد، اما هنوز قابل آشامیدن است. حداکثر مجاز: اگر غلظت مواد موجود در آب از حد مجاز عبور کند، آب برای آشامیدن مناسب نمی باشد و مصرف مداوم آن در بلند مدت، اثرات زیان آوری بر سلامت مصرف کننده باقی خواهد گذاشت.

۳-۱- هدف تحقیق

مهمترین هدف این پژوهش، بهینه سازی عملکرد و راندمان حذف یون نیترات با استفاده از روش رویه سطح پاسخ است. به عبارت دیگر مقدار درصد حذف نیترات به عنوان پارامتر خروجی توسط مدل پیش بینی می شود. بدین منظور از داده های آزمایشگاهی جهت ایجاد مدل

بهینه سازی حذف نیترات به کمک فرآیند تبادل یونی با استفاده از تکنیک رویه سطح پاسخ کلیات پژوهش

چند جمله ای درجه ۲ استفاده خواهد شد. از جمله اهداف فرعی این پژوهش، آنالیز حساسیت برای هر کدام از متغیرهای مستقل بر روی درصد حذف نیترات می باشد. که بعد از مدل کردن داده ها انجام میشود.

هدف کاربردی پژوهش ارائه یک مدل بهینه در صنعت آب به منظور طراحی یک واحد بهینه جهت حذف یون نیترات از آب آشامیدنی در یک پکیج تبادل یونی است

۴-۱- سوالات پژوهش

سوالات اصلی تحقیق به شرح زیر است:

- ۱- آیا مدل رویه سطح پاسخ می تواند عملکرد یک واحد حذف نیترات به روش تبادل یونی را به درستی تخمین بزند؟
- ۲- متغیرهای مستقل مساله (غلظت اولیه نیترات-غلظت جاذب-زمان) چه نقشی در رانندمان و درصد حذف نیترات دارند؟
- ۳- شرایط بهینه حذف نیترات به چه صورت است ؟

فصل ۲:

شرحی بر ادبیات تحقیق

۲-۱- مقدمه

تبادل یونی به دلیل راندمان بالا، بهره‌برداری آسان و هزینه نسبتاً پایین، به عنوان یکی از بهترین و عملی‌ترین روش‌های حذف نیترات از مخازن آبی شناخته می‌شود [۲-۴]. رزین‌های تبادل آنیونی مرسوم معمولاً ترتیب انتخاب‌پذیری یونی $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ دارند در نتیجه نیترات زدایی از آب با غلظت سولفات بالا می‌تواند دشوار باشد، زیرا ظرفیت رزین توسط سولفات کاهش پیدا می‌کند. علاوه بر این، در این نوع رزین‌ها اگر سولفات جایگزین نیترات شود ممکن است ازدیاد^۱ و دفع و رهاسازی^۲ نیترات اتفاق بیفتد [۲-۶]

افزایش غلظت نیترات در محیط زیست می‌تواند موجب خسارات زیادی به انسان و زندگی آبریان شود. مرسوم‌ترین منابع نیترات در آبهای سطحی و زیرزمینی عمدتاً از پسماندهای انسانی و حیوانی و استفاده از کود ایجاد می‌شود. علاوه بر این، فاضلاب‌های شهری و صنعتی که بر روی زمین تخلیه می‌شوند، باعث افزایش غلظت نیترات می‌شوند. غلظت نیترات بالا می‌تواند رشد جلبک‌های سنگین را با استفاده از مردابی شدن در آب‌های بدون حرکت ایجاد کند. پس از مصرف آب و یا گیاهان با غلظت نیترات بالا، مسمومیت حاد در گاوها ممکن است در عرض چند ساعت رخ دهد. در انسان، غلظت نیترات بالا می‌تواند باعث ایجاد متهموگلوبینمیا در نوزادان و تشکیل نیتروسامین‌های سرطانی شود. با در نظر گرفتن عواقب جدی ناشی از غلظت بالای نیترات در آب برای مصرف انسانی، سازمان‌های مختلف نظارتی محیطی حداکثر میزان آلودگی ۵۰ میلی گرم در لیتر مقدار نیترات (NO_3) را در آب برای مصرف انسان تعیین کرده‌اند.

۲-۲- مروری بر کارهای گذشته

از تحقیقاتی که تاکنون در زمینه حذف نیترات به روشهای اسمز معکوس و تبادل یونی در دنیا انجام شده می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: حذف نیترات از آب آشامیدنی، با استفاده از رزین تبادل یونی SBA توسط شهبازی [۷] در دانشگاه تهران انجام شد. در این تحقیق از دو پایلوت با اندازه‌های متفاوت در حذف نیترات استفاده شد. دو پایلوت، از نظر مقدار رزین و نوع رژیم جریان، با هم متفاوت

^۱ peaking

^۲ dumping

است. همچنین در این تحقیق، حذف نیترات با استفاده از رزین آنیونی در شرایط حضور سایر آنیونها نظیر سولفات و کلرید با دبی متغیر مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که این سیستم قادر است، در حضور سولفات با غلظت ۸۰۰ میلیگرم بر لیتر مقدار حذف نیترات و سولفات را تا حد مجاز کاهش دهد. حذف نیترات از آب آشامیدنی، به دو روش تبادل یونی با استفاده از دو نوع پرولیت S دنیتریفیکاسیون، توسط هاشمی [۸] در دانشگاه تهران انجام شد. نتایج تحقیق نشان داد که، نوع رزین در مقدار حذف نیترات و سولفات موثر است و با افزایش سولفات، کارایی رزینها کاهش می یابد، ولی رزینهای انتخابگر نیترات، نسبت به رزینهای آنیونی معمولی در غلظت های بالا، سولفات و نیترات را به میزان بیشتری جذب می نمایند.

نیترات زدایی از آب شهر مشهد، توسط گلزار [۹] انجام شد. این پایلوت از سه قسمت تشکیل شده بود. ستون فیلتر شنی تحت فشار، ستون تبدالی یونی، ستون جاذب حاوی کربن فعال. جهت سیستم تبادل یونی از دو نوع رزین لواتیت و دواتیت استفاده شد و در بررسی مشخص شد که، رزین لواتیت، از راندمان بالاتری برخوردار است. همچنین گلزار از سیستم اسمز معکوس برای حذف نیترات از آب آشامیدنی استفاده نمود. با استفاده از این دستگاه او توانست سطح نیترات را از ۹۴ به ۱۸ میلیگرم بر لیتر برساند. راندمان حذف نیترات در این روش در حدود ۸۰ درصد است.

در تحقیقی که توسط شرکت کالینگان صورت گرفت، از دستگاه اسمز معکوس جهت نیترات زدایی آب شهر کازاس استفاده شد. با استفاده از این دستگاه، سطح نیترات به مقدار قابل توجهی کاهش یافت. کلیفورد، جهت حذف نیترات از روشهای تبادل یونی و اسمز معکوس استفاده نمود. آنها توانستند بطور موفقیت آمیزی به کمک این دو روش یونهای نیترات را مقدم بر یون سولفات حذف کنند. با استفاده از روش تبادل یونی پیوسته در آمریکا حذف نیترات توسط شرکت گرمر بررسی شد. این سیستم قادر بود که، سالانه یک میلیون گالن آب را نیترات زدایی نموده و سطح نیترات را از ۱۳ ppm به ۵ ppm کاهش دهد. شرکت انگلیان واتر نیز، با استفاده از تکنولوژی تبادل یونی، نیترات را حذف نمود. نیترات محلول در آب، با عبور از رزینهای تبادلاگر انتخابگر نیترات که، به صورت پکیج ساخته شده بود، حذف شد. در این سیستم، غلظت نیترات به میزان ۶۰ درصد کاهش یافت. [۱۰]

مندو و همکارانش در سال ۲۰۱۷ یک کاتالیزور پالادیم و مس در رزین تبادل آنیون با منافذ درشت به منظور حذف نیترات به کار بردند. آنها عملکرد کاتالیزور را در یک راکتور بستر ثابت مورد بررسی قرار دادند فرآیند آنها از دو بخش تشکیل شده بود. قسمت اول یک واکنش و بخش دوم یک تبادل یونی بود. نتایج آنها نشان داد حضور یونهای رقابت (سولفات، بی کربنات، کلرید) به کاهش در راندمان حذف نیترات منجر خواهد شد. [۱۱]

زونشنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ نانو ذرات آهن (NZVI) را به صورت گسترده برای کاهش نیترات در آب مورد بررسی قرار دادند. با این حال، کاهش توسط این نانو ذرات نیاز به شرایط pH اسیدی دارد و معضلات بعدی استفاده از نانو ذرات باعث می شود استفاده از آنها محدود گردد. آلومینیوم، عنصر فلزی فراوان در پوسته زمین است که قادر به کاهش نیترات است، بمنظور استفاده از آن باید آلومینیوم را به حالت فعال در آورد. نتایج آن ها در حذف نیترات از آب به کمک ذرات آلومینیوم فعال بسیار رضایت بخش بود [۱۲]

گلستانی فر و همکاران آزمون حذف نیترات از آب های زیرزمینی را توسط پودر آلومینیوم با مشی ۱۰۰ - ۲۰۰ انجام دادند. نتایج حاکی از آن بود که در $pH = 2$ و زمان ۵ دقیقه و غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات ۵۲ درصد حذف انجام شده است. با افزایش آلومینیوم از ۰/۵ به ۱ میلی گرم برلیتر کارایی ۲۰ درصد افزایش یافته است [۱۳]

در پژوهشی توسط محجوبی عملکرد ابزارهای مختلف داده کاوی؛ شامل الگوریتم های شبکه عصبی پرسپترون چند لایه، شبکه عصبی تابع پایه شعاعی و ماشین های بردار حامی در حوزه شبکه های عصبی؛ و از الگوریتم های درختان دسته بندی، رگرسیونی و درختان مدل در حوزه درختان تصمیم گیری در شبیه سازی دو پدیده مدیریت کیفی منابع آب مورد سنجش قرار گرفته است. در این راستا ابتدا توانایی مدل ها در شبیه سازی تغییرات شوری به عنوان یک مسئله تقریباً خطی بررسی و سپس به مدل سازی پدیده کاملاً غیر خطی تبخیر پرداخته شده است. بدین منظور از اطلاعات ایستگاه های هیدرومتری و تبخیر سنجی موجود در حوزه رودخانه کارون استفاده شده است. نتایج حاکی از عملکرد تقریباً مشابه روش های مختلف داده کاوی می باشد، به گونه ای که کلیه الگوریتم های مورد استفاده با دقت مناسبی قادر به مدل سازی پدیده های شوری و تبخیر در حوزه مطالعاتی هستند و تغییر در ابزار داده کاوی تفاوت چندانی در نتیجه حاصله نخواهد داشت. در این میان درختان تصمیم گیری و به خصوص الگوریتم درخت های مدل به دلیل غیر پارامتریک بودن و ارائه قوانین ساده، قابل تفسیر و دقیق و نیز عدم نیاز به تحلیل حساسیت و همچنین زمان اجرای بسیار کم مقبولیت بیشتری نسبت به سایر روش ها داشته است. البته الگوریتم های ماشین های بردار حامی نیز به دلیل تقریباً غیر پارامتریک بودن و عدم مشکل بیش برازش و دقت بسیار بالا و همچنین زمان اجرای کم مورد توجه قرار گرفته است. در بخش تخمین میزان تبخیر عملکرد ابزارهای داده کاوی با مدل های تجربی مقایسه شده، که نتایج حاصله بیانگر برتری ابزارهای داده کاوی است [۱۹].

محجوبی و تجربی در مقاله ای عملکرد دو الگوریتم شبکه عصبی مصنوعی پرسپترون چند لایه و درخت تصمیم گیری رگرسیونی در پیش بینی تغییرات شوری (کل مواد محلول) آب رودخانه کارون را

مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که MLP^۱ در مقایسه با الگوریتم CART^۲ در هر دو مرحله آموزش و ارزیابی از عملکرد بهتری برخوردار است [۱۴].

تکلیفی طی پژوهشی از روش شبکه عصبی در پیش بینی مقادیر TDS^۳ در رودخانه تلخه رود استفاده کرد. در این تحقیق حوزه آبریز رودخانه آجی چای (تلخه رود) از نظر شوری مورد مطالعه قرار گرفته است و بر روی دو ایستگاه هیدرومتری مرکید و ونیار با استفاده از روش شبکه عصبی مصنوعی و داده های پایش شده وزارت نیرو سعی شده است تا یک مدل پیش بینی کننده مناسب ایجاد شود که البته علاوه بر پیش بینی مقادیر آینده کل مواد محلول، میزان تغییرات آن بین دو ایستگاه مرکید تا ونیار را نیز مورد بررسی قرار داده، که نشان دهنده ی مشخصات مسیر و اثر آن روی کیفیت آب بین دو ایستگاه می باشد. جهت ایجاد یک مدل مناسب پیش بینی از دو شبکه عصبی مصنوعی، یکی استاتیکی چند لایه^۴ و دیگری شبکه عصبی دینامیکی از نوع بازگشتی^۵ به نام Elman استفاده شده است و این روش امکان تخمین TDS یک ماه بعد را با استفاده از دبی حال حاضر ایجاد می کند قابل توجه است که شبکه های عصبی دینامیکی نسبت به استاتیکی از دقت بیشتری برخوردارند و مدل پیش بینی دقیق تری به ما ارائه می دهند. از بررسی نتایج به دست آمده از این تحقیق و سنجش آن ها با معیار ضریب همبستگی، بهترین مقدار آن در ایستگاه ونیار و برابر $R=0.9639$ به دست آمده است و می توان با استفاده از این مدل تغییرات شوری آب رودخانه تلخه رود را با دقت مناسبی تخمین زد و پیش بینی نمود [۱۵]

در مطالعه ای توسط کنعانی تخمین مقادیر شوری حوزه ی آبریز رودخانه ها، با شبکه عصبی مصنوعی مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق پیش بینی شوری با استفاده از پارامترهای موثر و شبکه های عصبی مد نظر بوده است. حوزه آبریز رودخانه آجی چای و ایستگاه ونیار که یکی از ایستگاه های بسیار مهم این رودخانه می باشد، به عنوان منطقه مطالعاتی انتخاب شده اند. به منظور پیش بینی شوری از پارامترهای موثر دبی و کل املاح محلول به عنوان پیش بینی کننده و از شبکه های عصبی هم به عنوان ابزار شبیه سازی استفاده شده است. در این تحقیق از پارامتر دبی با تغییر زمانی ۲۴ ساعته و از پارامتر TDS^۶ با تأخیر زمانی یک ماه استفاده شده است. با انتخاب این پارامترها از شبکه های عصبی جهت پیش بینی استفاده شده است. در این راستا شبکه های پرسپترون چند لایه^۷ و شبکه های با ورودی تأخیر یافته به عنوان نمونه های از شبکه های عصبی استاتیکی و دینامیکی مورد بررسی قرار گرفته اند.

^۱ Multilayer Perceptron

^۲ Classification & Regression Trees

^۳ Total Dissolved Solid

^۴ MLP

^۵ Recurrent Neural Networks, RNN

^۶ Total Dissolved Solid

^۷ Multi Layer Preceptron

پارامترهای دبی با تأخیر زمانی ۲۴ ساعته و TDS با تأخیر زمانی یک ماهه به صورت دو پیش بینی کننده مستقل در مدل های شبکه عصبی به کار بسته شده و کارایی هر کدام در منطقه مطالعاتی سنجیده شده است. نتایج حاکی از قابلیت کلیه شبکه های عصبی مورد استفاده در پیش بینی شوری این منطقه می باشد. شبکه های دینامیکی به نسبت شبکه های استاتیکی از دقت بیشتری برخوردارند که این امر با توجه به طبیعت زمان مند مسئله پیش بینی شوری طبیعی به نظر می رسد. بهترین نتیجه با استفاده از شبکه IDNN^۱ و با پارامتر ورودی دبی به دست آمده است [۱۶]

اسدالله فردی و همکاران از شبکه عصبی پرسپترون چند لایه و شبکه عصبی بازگشتی برای تخمین TDS آب استفاده کردند، مقایسه نتایج آن ها نشان داد مقادیر پیش بینی شده شبکه عصبی Elman به مقادیر مشاهداتی نزدیکتر است [۱۷].

از جمله مهم ترین پارامترهای کیفیت آب، نسبت جذب سدیم است. سارانی و همکاران در سال ۲۰۱۲ در مطالعه ای با استفاده از پارامترهای کلر CL، شوری EC، قلیایی PH و کل مواد محلول TDS اندازه گیری شده به عنوان ورودی شبکه عصبی، نسبت جذب سدیم SAR ایستگاه سد کوهک واقع بر روی رودخانه سیستان را پیش بینی کرده و در نهایت با توجه به تمام مدل ها، شبکه عصبی با یک لایه پنهان و $R^2=0.92$, $MSE=1.05$ نتایجی بهتر از سایر مدل ها ارائه داده است. همچنین نتایج حاکی از عملکرد بهتر مدل شبکه عصبی نسبت به مدل رگرسیون می باشد [۱۸]

صفوی در مقاله ای ضمن بیان مبانی سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی به منظور پیش بینی کیفی آبهای سطحی، کاربرد آن با مجموعه ای از داده های ۱۶ ساله اکسیژن محلول^۲ و اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی^۳ از رودخانه زاینده رود را نشان داده است. در نهایت مقادیر پیش بینی شده به هنگام توسط مدل ها با مقادیر اندازه گیری شده مقایسه شد و نشان داده شد که سیستم استنباط فازی-عصبی-تطبیقی عملکرد مناسبی دارد. فرایند توسعه و ارزیابی سه نوع مدل سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی در پیش بینی BOD براساس مجموعه عوامل مؤثر در یک و دو ایستگاه قبل نشان داد که دبی، درجه حرارت و مقدار اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی در یک و دو ایستگاه قبل با مقدار ضریب تبیین ۰.۹۵۳ در مرحله واسنجی و ۰.۹۳۱ در مرحله اعتبارسنجی مناسب ترین مدل و برای پیش بینی اکسیژن محلول عوامل سرعت، عمق، درجه حرارت، عرض در سطح آب و اکسیژن محلول در یک ایستگاه قبل با مقدار ضریب تبیین ۰.۹۲۱ در مرحله واسنجی و ۰.۹۰۴ در مرحله اعتبارسنجی، مناسب ترین مدل می باشد [۱۹].

کنعانی و همکاران پیش بینی کل مواد محلول (TDS) رودخانه آجی چای را با استفاده از شبکه های

^۱ Input Delay Neural Network

^۲ DO

^۳ BOD

عصبی مصنوعی پرسپترون چند لایه و شبکه عصبی با ورودی تأخیری (IDNN) انجام دادند، مطالعه آن‌ها نشان داد که پیش‌بینی شوری رودخانه با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی معقول، مناسب و از دقت و صحت قابل قبولی برخوردار است [۲۰].

زارع و همکاران ۲۰۱۱ توانایی شبکه عصبی مصنوعی در مدل‌سازی نیترات آب‌های زیرزمینی آبخوان دشت اراک را مورد بررسی قرار دادند. روش‌های ANN و رگرسیون خطی (LR) را برای ارتباط غلظت نیترات آب‌های زیرزمینی با دیگر شاخص‌های کیفیت آب بررسی کردند، مقایسه نتایج آن‌ها نشان داد مدل ANN نیاز به پارامترهای کمتر و دارای دقت بیشتری در مقایسه با مدل LR می‌باشد [۲۱].

کریوتویز و همکاران پیش‌بینی کیفیت آب پس از فرآیند انعقاد را به وسیله یک غشای غوطه‌ور شده با ساختارهای مختلف پرسپترون چند لایه با یک لایه پنهان انجام دادند. در ANN ایجاد شده آن‌ها PH، دما و نفوذ شار سیگنال‌های ورودی سیستم بوده و قادر به پیش‌بینی بسیار دقیق رفتار سیستم واقعی با خطای نسبی ضریب کدورت برابر $2-10 \times 2.16$ شده است [۲۲].

نوشادی و همکاران برخی از پارامترهای کیفی آب رودخانه زاینده رود را با سیستم شبکه عصبی مورد شبیه‌سازی قرار دادند، نتایج حاکی از پیش‌بینی عالی پارامترهای پتاسیم، کلسیم و منیزیم و پیش‌بینی خوب سدیم و سولفات می‌باشد [۲۳].

هوانگ از شبکه عصبی مصنوعی پس انتشار با تغذیه مستقیم سه لایه استاندارد همراه با یک تابع انتقال غیر خطی Logsig در لایه پنهان برای ارزیابی تغییرات لحظه‌ای شوری بر مبنای میزان ورودی آب شیرین، جذر و مد و باد در رودخانه آپالاجیکولا در فلوریدا استفاده کردند. نتایج تحقیق آن‌ها حاکی از عملکرد مناسب شبکه‌های عصبی در ارتباط دادن نگاشت‌های غیر خطی شوری با عوامل تأثیر گذار میزان ورودی آب شیرین، جذر و مد و باد می‌باشد. علاوه بر این مدل توسعه داده شده آن‌ها در مقایسه با مدل رگرسیون چند متغیره در پیش‌بینی میزان شوری در حد قابل قبولی تواناتر بوده و به لحاظ هزینه و زمان و سهولت استفاده برتری مناسبی داشته است [۲۴].

کریمی در پروژه تحقیقاتی بررسی ضرورت اندازه‌گیری مستمر غلظت نیترات در آزمایشگاه‌های مطالعات منابع آب کشور را انجام دادند. هدف اصلی این تحقیق زیاد بودن غلظت نیترات (NO_3^-) در مطالعات آب و در نتیجه ضرورت اندازه‌گیری مستمر آن به موازات سایر یون‌ها می‌باشد. در تحقیق انجام شده بیش از ۵۴۳۰ نمونه آب منابع مختلف استان کردستان به طور کامل (شامل نیترات و سایر یون‌ها) آنالیز گردیده و ثابت شده است که غلظت نیترات قابل توجه بوده است و گاهی صدها برابر بیشتر از غلظت بعضی از یون‌هایی است که همواره اندازه‌گیری شده‌اند. در این تحقیق نشان داده شده که تاکنون اندازه‌گیری غلظت نیترات مورد غفلت کامل قرار گرفته زیرا تصور شده که غلظت آن کم و

بهینه سازی حذف نیترات به کمک فرآیند تبادل یونی با استفاده از تکنیک رویه سطح پاسخ شرحی بر ادبیات تحقیق

قابل اغماض است و دلایل کافی برای تعمیم زیاد بودن غلظت نیترات در کل منابع آب کشور وجود دارد
[۲۵].

فصل ۳:

روش شناسی تحقیق

۳-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به بررسی فرآیند تبادل یونی به کمک ستون های تبادل یونی پرداخته می شود. سپس به مواد و روش هایی مورد نیاز جهت انجام آزمایشات پرداخته می شود. بیشتر عملیات تبادل یون چه در آزمایشگاه و چه در مقیاس صنعتی در ستون های تعویض یون انجام می گیرد. ترکیب درصد خروجی ستون و تغییرات آن با زمان، به عوامل مختلفی نظیر ترکیب درصد و غلظت فید ورودی، طول ستون، فرم یونی رزین، ظرفیت رزین، خواص ماتریس، دبی، دما و غیره وابسته است.

واکنش در ستون های تعویض یون پیچیدگی خاص خود را دارد. تعویض یون، در عملیات غیر پیوسته تنها در ساده ترین حالات، به طور تحلیلی دارای جواب است. بنابراین یک تئوری جامع که واکنش را در این ستون ها به صورت کامل بیان کند وجود ندارد.

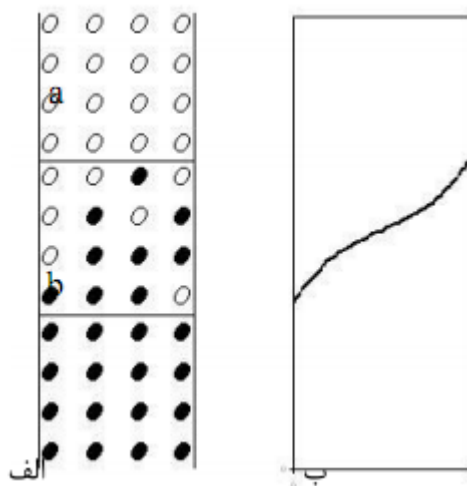
در عین حال، تعداد زیادی تئوری بر اساس روش های آزمایشگاهی و نیمه آزمایشگاهی وجود دارد که در موارد مختلف و براساس روش های نیمه تجربی متفاوت بسط یافته اند. انتخاب یکی از این تئوری ها برای پیش گویی تقریبی عملکرد ستون، نیازمند شناختی خوب از فاکتورهای مؤثر در فرآیند مورد نظر است، به طوری که این فاکتورها، به طور مناسب در تئوری مذکور دخالت داده شده باشند.

۳-۲- ستون های تعویض یون

می توان فرض کرد که رزین در ابتدا کاملاً به فرم A (کاتیون و آنیون) است و توسط یک محلول الکترولیت به فرم B تبدیل می شود. این تبدیل را می توان به چند روش انجام داد: نخستین راه تماس رزین با محلول الکترولیت به صورت ناپیوسته است. از آنجا که معمولاً، تعادل تعویض یون قبل از حذف کامل A از رزین حاصل می شود. تبدیل کامل رزین به فرم B در یک فرآیند ناپیوسته میسر نیست و باید رزینی را که به طور جزئی تغییر فرم داده است، در یک سری از فرآیندهای ناپیوسته در تماس با محلول قرار داد.

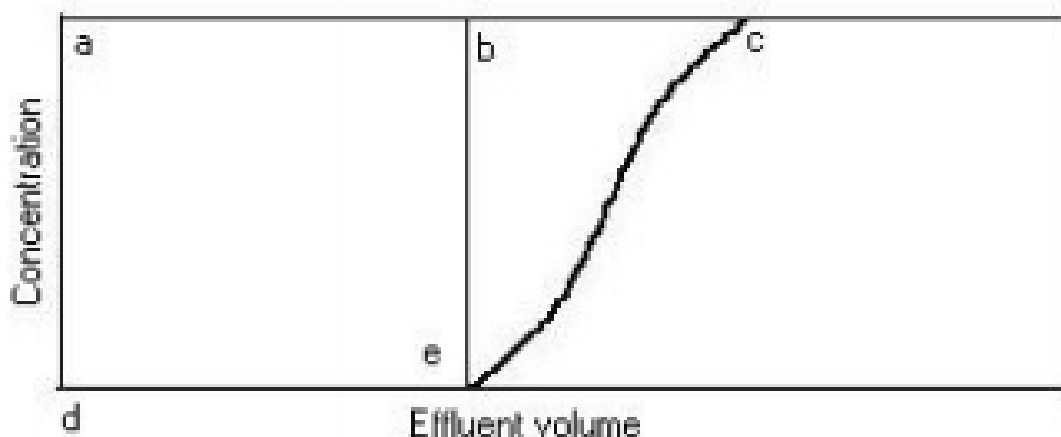
هنگامی که محلول از بالا به ستون وارد می شود، اولین لایه های رزین را به فرم B تبدیل می کند. حجم های بعدی که وارد این لایه های تبدیل شده می شوند، تأثیری در ترکیب درصد آن ندارند. همچنین یون های آزاد شده A که به لایه های تبدیل نشده وارد می شوند، بر ترکیب درصد آن اثری ندارند. با توجه به این امر، می توان یک ستون تعویض یون را در هر لحظه از زمان عملکرد آن به سه ناحیه مجزا تقسیم

کرد: در ناحیه a که موسوم به ناحیه مصرف شده است، هم رزین و هم محلول فاقد یون A هستند. در ناحیه c که ناحیه تبدیل نشده نام دارد، رزین و محلول، هر دو عاری از یون B هستند. در ناحیه b نیز که حد فاصل دو ناحیه a و c است و به عنوان ناحیه تعویض یون شناخته می شوند، رزین و محلول، هر دو دارای هر دو یون A و B هستند. در واقع در این ناحیه، یک تبدیل تدریجی رزین و محلول از یک فرم به فرم دیگر مشاهده می شود. این موضوع در شکل (۳-۱)، با ارائه تغییرات غلظت یون B در محلول، در طول ستون، نشان داده شده است. با ادامه عملکرد یک ستون، طول ناحیه a مرتب بیشتر و طول ناحیه c کمتر می شود. بر این اساس، ناحیه b با عملکرد ستون به پایین جابه جا می شود. در حالی که طول آن، در حالت کلی ثابت نیست و در بیشتر موارد افزایش پیدا می کنند. به عبارت دیگر سرعت حرکت مرز b و c بیشتر می شود. در حالی که طول آن، در حالت کلی ثابت نیست و در بیشتر موارد افزایش پیدا می کند.



شکل (۳-۱) الف- عملکرد ستون تعویض یون در سه ناحیه مجزا از هم ب- تغییرات غلظت یون B در محلول در طول ستون

به عبارت دیگر سرعت حرکت مرز b و c بیشتر و یا حداقل برابر سرعت حرکت مرز a و b است. هنگامی که ناحیه c ناپدید می شود، یعنی ناحیه تعویض یون به پایین ستون می رسد، اولین یون های B (یون موجود در خوراک)، در خروجی ستون ظاهر می شوند که به تدریج و با گذشت زمان غلظت این یون افزایش می یابد تا به حد نهایی برسد. در عملیات صنعتی، زمانی که غلظت در خروجی به یک حد مجاز و مشخص برسد، معمولاً، عملیات ستون متوقف می شود. این نقطه از زمان (با حجم خروجی ستون) به نام نقطه شکست شناخته می شود.



شکل (۲-۳) تغییرات غلظت در خروجی

در بسیاری از موارد، این نقطه معمولاً زمان پدیدار شدن اولین یون‌های B در خروجی در نظر گرفته می‌شود. با این حال، برای در دست داشتن تغییرات کامل غلظت خروجی، عملیات آزمایشگاهی در نقطه شکست قطع نشده و تا رسیدن غلظت خروجی ستون به یک حد نهایی ثابت ادامه می‌یابد. در این حالت ناحیه a تمام طول ستون را فرا گرفته است. شکل (۲-۳) به طور شماتیک، تغییرات غلظت B را در خروجی نشان می‌دهد. هنگامی که عملیات ستون درون قطعه شکست قطع می‌شود، لایه‌های پائین ستون، کاملاً به فرم B تبدیل نشده‌اند. یعنی در ناحیه b قرار دارند. بر این اساس در عملیات مورد نظر، از تمام ظرفیت رزین استفاده نشده است. ظرفیت استفاده شده در این وضعیت، به عنوان ظرفیت دینامیکی شناخته می‌شود و بدیهی است که از ظرفیت کل رزین کمتر است. ظرفیت دینامیکی و کل هر دو به وسیله تغییرات غلظت در خروجی قابل تعیین هستند. در شکل (۲-۳) اولی متناسب با مساحت abed و دومی متناسب با مساحت سطح بین منحنی غلظت و خط ad است. در عملیات ستون، همواره سعی بر این است که ظرفیت دینامیک افزایش یافته و به ظرفیت کل رزین نزدیک‌تر شود. نسبت ظرفیت دینامیک به ظرفیت کل، درجه کارایی ستون نامیده شده و در حقیقت درصدی از رزین است که مورد استفاده قرار گرفته است.

هنگامی که رزینی به فرم B تبدیل می‌شود، برای استفاده مجدد از آن باید در فرآیندی مشابه آنچه ذکر شد، با محلول احیاکننده مجدداً به فرم A تبدیل شود. این دو مرحله در حقیقت دو بخش یک سیکل معمولی تعویض یون هستند. معمولاً یکی از این دو مرحله را اشباع و دیگری را احیاء می‌نامند. ترتیب انتساب این دو نام به دو مرحله فوق بیشتر جنبه قراردادی دارد. در بعضی موارد، مرحله‌ای که محصول اصلی و مورد نظر را به دست می‌دهد، مرحله اشباع می‌نامند و در بعضی موارد، این نام به مرحله با راندمان بالاتر اطلاق می‌شود. برای مثال در فرآیند سختی‌گیری از آب، مرحله‌ای که آب نرم تولید

می کند، مرحله اشباع و مرحله دیگر احیا است.

ایده آل ترین حالت در به کارگیری یک ستون این است که ناحیه تعویض یون وجود نداشته باشد یعنی، غلظت در طول ستون به صورت پله ای تغییر کند. در این حالت، ظرفیت دینامیک با ظرفیت کل برابر است اما در عمل، دستیابی به چنین حالتی مقدور نیست. طول ناحیه تعویض یون و نحوه تغییرات آن حین جابه جا شدن در ستون به عوامل مختلف زیر بستگی دارد.

- نوع تعادل
- مقدار عددی فاکتور جداسازی
- سرعت تعویض
- پدیده های هیدرودینامیکی
- شرایط عملیاتی
- درجه کارایی ستون

۳-۳- تئوری ها و مدل ها

بررسی ریاضی فرآیند عملکرد ستون، مسئله پیچیده ای است. تئوری های کنونی، براساس فرض هایی ساده کننده هستند و از این جهت، فقط نتایج تقریبی به دست می دهند. تئوری های زیادی با فرض های مختلف و درجات پیچیدگی متفاوت و یا محاسن و معایب خاص خود وجود دارند. بسیاری از این تئوری ها، با تغییرات جزئی برای پدیده جذب سطحی نیز قابل استفاده اند. برخی از فرض هایی که در اکثر تئوری ها وجود دارد، عبارتند از:

(۱) فرض وجود جریان ایده آل پلاگ، با این فرض از اثرات اختلاط گردابه ای و اغتشاشات جریان صرف نظر می شود.

(۲) از اثر تغییرات تورم، دما و جذب الکترولیت صرف نظر می شود.

به طور کلی این تئوری ها را می توان به دو گروه کلی تقسیم کرد:

- تئوری های تعادلی
- تئوری های سرعت

۳-۳-۱- تئوری های تعادلی

در این تئوری ها فرض می شود که تعادل موضعی بین محلول و رزین در لایه های مختلف بستر به

وجود می‌آید. در عمل، این شرط معمولاً به وقوع نمی‌پیوندد. انحراف از تعادل واقعی با یک روش نیمه تجربی و با به کارگیری مفهوم صفحه مؤثر، مورد توجه قرار می‌گیرد. فرض ایده‌آل در بسیاری از تئوری‌های این دسته چنین است که فرآیند پیوسته یک ستون را با یک تقریب خوب، به وسیله یک فرآیند موهومی ناپیوسته نشان دهند که در این فرآیند، یک حجم محلول در عبور از یک صفحه با ارتفاع محدود و معین، با رزین موجود در آن به تعادل می‌رسد. به عبارت دیگر، در این مدل، حجم‌های محدود محلول در معرض یک سری تعادلات قرار می‌گیرند که هر تعادل در یک صفحه مؤثر رخ می‌دهد. این حجم‌های محلول باید اینقدر بزرگ باشند تا یک صفحه مؤثر را کاملاً پر کنند. این تئوری‌ها نمی‌توانند اطلاعاتی دربارهٔ اثر تغییر شرایط عملیاتی روی عملکرد ستون بدهند و در نتیجه، دستیابی به شرایط بهینه عملکرد، تنها با سعی و خطا ممکن است. این تئوری‌ها برای توان ثابت و تعادل خطی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۳-۲-۳- تئوری‌های سرعت

در این تئوری‌ها، هیچ فرضی مبنی بر وجود تعادل محلی در لایه‌های بستر انجام نمی‌شود. محاسبات براساس جریان پیوسته در داخل ستون و سرعت‌های محدود تعویض یون انجام می‌گیرد. از این رو این مدل‌ها تا حدودی دقیق تر عمل میکنند. اما متأسفانه حل آنها از نظر ریاضی دشوارتر است. بزرگ‌ترین حسن این تئوری‌ها، این است که عملکرد ستون با استفاده از داده‌های اساسی نظیر شدت جریان، غلظت خوراک، اندازه ذرات رزین و... بدون کمیت‌های تجربی قابل پیش‌گویی است و بر این اساس امکان تعیین شرایط عملیاتی بهینه وجود دارد. محاسبه عملکرد ستون با هر تئوری سرعت نیاز به حل همزمان سه معادله دارد:

- قوانین سرعت در داخل ذره و فیلم مایع
 - شرط تعادل یون در سطح ذره
 - موازنه جرم برای یون‌های مختلف در لایه‌های افقی یک بستر
- قوانین عمومی سرعت و شرط تعادل، معادلاتی غیرخطی هستند. از این رو جواب‌های حقیقی فقط با انجام یک سری فرض‌های ساده‌کننده میسر است. معمولاً قوانین سرعت به وسیله معادلات خطی ساده تقریب زده می‌شوند.

۳-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌ها

در طراحی یک ستون تعویض یون اطلاعات تجربی حاصل از آزمایشگاه بایستی با داده‌های مربوط به سرعت تعویض یون، تجزیه و تحلیل شده و مورد مقایسه قرار گیرد. به عنوان مثال باید بتوان به کمک این روش‌های تفسیری، قطر ستون را در شرایط مختلف پیش‌بینی کرد. مهم‌ترین روش‌های تفسیر نتایج به شرح زیر است:

۳-۳-۳-۱- انطباق داده‌های تجربی با معادلات تئوری

با توجه به آنچه ذکر شد، با انطباق منحنی‌های تجربی غلظت خروجی با معادلات تئوری می‌توان به یکی از مدل‌های مناسب و نیز با داشتن یک یا چند پارامتر می‌توان به دیگر پارامترهای مجهول دست یافت. در صورت معلوم بودن تمام عوامل و انطباق منحنی، مدل به دست آمده، اثبات می‌شود.

۳-۳-۳-۲- آنالیز شیب نقطه میانی

تعیین یک یا چند پارامتر سیستم، با استفاده از شیب منحنی تجربی غلظت در نقطه میانی، توسط Tomas و همکاران پیشنهاد و اجرا شد. در این روش، مقدار پارامتر $(\partial x_{0.5}/\partial T)$ به طریق گرافیکی از روی منحنی تجربی تعیین و با مقادیر تئوری در مدل‌های مختلف مقایسه می‌شود. در مدل تعادل (توان تناسبی)، با مشتق‌گیری داریم: $(x_{0.5} : \text{غلظت در نقطه میانی ستون}, N : \text{تعداد واحد انتقال}, T : \text{زمان}, r :$ فاکتور جداسازی (توان تناسبی))

$$\left(\frac{\partial x_{0.5}}{\partial T}\right)_N = \frac{(r+1)^2}{16r(r-1)} \quad (1-3)$$

این رابطه نشان می‌دهد که در توان تناسبی، شیب نقطه میانی مستقل از تعداد واحدهای انتقال و در نتیجه طول ستون است. بنابراین از این معادله نمی‌توان برای یافتن تعداد واحدهای انتقال استفاده کرد، اما برای یافتن مقدار r و تحقیق رسیدن به توان تناسبی مناسب است. برای توان ثابت براساس مدل سینتیکی داریم:

$$\left(\frac{\partial x_{0.5}}{\partial T}\right)_{Nr} = \frac{(1-r)Nr}{\epsilon} \quad (2-3)$$

در این روش آنالیز لازم است که شرایط عملیاتی برای دو مرحله اشباع و احیاء (غلظت، دبی و

طول ستون) یکسان باشد.

۳-۳-۳-۳- آنالیز نتایج حاصل از طول متغیر ستون

چنانچه از دو ستون با طول متفاوت و با یک نوع رزین مشخص برای انجام دو آزمایش مشابه در غلظت و دبی یکسان استفاده شود، در مقایسه نتایج حاصل از این دو آزمایش بر پایه مدل سینتیکی، اغلب برای یافتن فاکتور جداسازی مناسب است. در این حالت گاهی منحنی‌های غلظت شکل یکسان دارند. (توان ثابت)

۳-۳-۳-۴- آنالیز آزمایش‌های کوپل

این روش یک راه حل کلی برای یافتن همزمان فاکتور جداسازی و تعداد واحدهای انتقال با استفاده از معادله توماس است. در این روش با یک ستون منفرد دو مرحله اشباع و احیاء در غلظت و دبی یکسان انجام می‌شود. این روش کلی و قابل اعتماد است و یک برنامه کامپیوتری مناسب می‌تواند سرعت انجام آن را به نحو مؤثری افزایش دهد.

۳-۳-۴- پیش‌گویی رفتار ستون و Scale up

اصولاً تعریف کمی عملکرد یک ستون با تئوری‌های مناسب از این جهت اهمیت دارد که می‌توان با کمک تئوری و یا انجام حداقل آزمایش‌ها با یک ستون آزمایشگاهی، رفتار ستون را در شرایط عملیاتی مختلف پیش‌گویی نمود. در پیش‌گویی رفتار یک ستون صنعتی براساس داده‌های حاصل از یک ستون آزمایشگاهی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) به عنوان ساده‌ترین حالت، چنانچه طول دو ستون، سرعت خطی جریان و غلظت خوراک در هر دو مورد یکی بود و تنها اختلاف در قطر دو ستون باشد، با اگماض از اختلاف اثرات هیدرودینامیکی می‌توان داده‌های تجربی آزمایشگاهی را به عنوان مبنایی برای تعیین رفتار ستون صنعتی تلقی نمود.

(۲) چنانچه فقط سرعت خطی جریان و غلظت خوراک بین دو ستون یکسان باشد و دو ستون از نظر طول و قطر متفاوت باشند، در نتیجه مکانیسم کنترل‌کننده تعویض یون و ضرایب انتقال جرم در هر دو مورد یکسان خواهد بود، بنابراین با استفاده از مدل سینتیکی توماس، تعداد واحدهای انتقال به نسبت

طول ستون افزایش می یابد و لذا با مشخص بودن سرعت خطی جریان و غلظت خوراک و N برای ستون جدید با توجه به منحنی غلظت خروجی آن، قابل پیش بینی است.

۳) مشکل ترین موقعیت، اختلاف سرعت خطی و غلظت بین ستون صنعتی و نتایج آزمایشگاهی است. به عنوان اصل کلی، در این مورد باید با استفاده از داده های تجربی، رابطه مناسبی بین ضرایب انتقال جرم (و یا ثابت سرعت توماس) با شرایط عملیاتی (سرعت خطی جریان و غلظت) یافت و از آن برای تعیین ضریب انتقال جرم (و یا ثابت سرعت) در شرایط جدید بهره گرفت.

۳-۳-۵- عملیات دوره ای ستون

عملیات ستون تعویض یون در مقیاس صنعتی، معمولاً شامل چند مرحله می شود. اشباع، شستشو، شستشوی معکوس، احیاء، شستشو، شستشوی معکوس، در بین این مراحل وجود دو مرحله اشباع و احیاء در یک دوره قطعی است. اما ممکن است براساس شرایط سیستم تعداد مراحل شستشو و یا شستشوی معکوس در یک سیکل کاهش یافته و یا حذف شود. ممکن است هر مرحله شستشو در دو مرحله آهسته و تند صورت گیرد. انتخاب تعداد، چگونگی و مدت مراحل شستشو و شستشوی معکوس در عملیات دوره ای ستون به عوامل مختلفی نظیر نوع مبدل یونی، تغییر حجم سیستم در مراحل احیاء، غلظت خوراک، نوع و کیفیت محصول مورد نظر بستگی دارد و معمولاً براساس معیارهای تجربی بهینه می شود. مهم ترین مسئله در مورد عملیات دوره ای یک ستون این است که اشباع و احیاء در اغلب موارد و به دلایل اقتصادی یا فنی، کامل انجام نمی شود.

عملیات تعویض یون در نقطه شکست ظرفیت دینامیکی قطع می شود (که این نقطه به خواص مورد نظر محصول بستگی دارد). در این وضعیت، ناحیه تعویض یون هنوز از ستون خارج نشده و قسمت پائین ستون را دربر می گیرد. پس از قطع خوراک، شستشو و یا شستشوی معکوس و یا هر دو مرحله صورت گرفته، آنگاه تعویض یونی معکوس آغاز می شود. مرحله اخیر (مرحله احیاء) ممکن است به سه فرم مختلف انجام پذیرد:

۱) اگر بعد از شستشوی ستون، خوراک هم جهت با مرحله قبلی تعویض یون (اشباع) وارد ستون شود پدیده نشت یعنی ظهور پیش از موعد یون های خوراک در خروجی ستون اتفاق می افتد.

۲) چنانچه قبل از مرحله احیای ستون، رزین به وسیله آب و یا هوا کاملاً مخلوط شود تا ذرات اشباع نشده رزین به طور یکنواخت در تمام ستون پخش شوند و سپس خوراک هم جهت با مرحله اشباع وارد ستون گردد، خروجی وضعی شبیه حالت اشباع یکنواخت در ستون را دارد.

۳) ممکن است پس از شستشو، خوراک در خلاف جهت مرحله اشباع وارد ستون شود. در این حالت، گرچه ظرفیت ستون برای این مرحله کاسته می شود، اما به هر حال دیگر نشت رخ نمی دهد. این روش شاید متداول ترین روش در چرخه های تعویض یون باشد. پیش گویی عملکرد یک ستون در عملیات دوره ای به علت اشباع و احیاء ستون ساده نیست. مدل تحلیلی، جز در مورد تعادل خطی وجود ندارد که آن هم بسیار پیچیده است.

۳-۳-۶- اثرات هیدرودینامیکی

یکی از فرض های اصلی در اینجا، فرض جریان پیستونی ایده آل برای حرکت سیال است. بر این اساس، غلظت محلول در هر لایه افقی از ستون، کاملاً یکنواخت فرض می شود. اما در واقع، هر لایه افقی محلول، به واسطه عبور آن از بین ذرات، مرتب تغییر شکل می دهد. این مسئله باعث دو پدیده به نام پخش گردابه ای و کانالیزه شدن می شود.

۳-۳-۷- پخش گردابه ای

پدیده پراکندگی محوری یون که به واسطه مسیر پرپیچ و خم و تغییرات مداوم اعمال شده روی سرعت لایه های سیال و اختلاط در فضای خالی بین ذرات است و نفوذ مولکولی محوری را نیز شامل می شود، حتی در ستون های کاملاً منظم و با جریان آرام و درهم رخ می دهد. در جریان آرام، یک حجم از سیال که یک خط جریان را دنبال می کند، به واسطه یکنواخت نبودن سطح مقطع آزاد در طول مسیر، مجبور به تغییر سرعت است. همچنین مسیرهای مختلف جریان، به یکدیگر پیوسته و از هم جدا می شوند، به طوری که یک مولکول می تواند از مسیری به مسیر دیگر رفته و سرعتش تغییر کند. پراکندگی به وجود آمده برای یک یون یا ذره دیگر، از قوانین آمار تبعیت می کند و می توان آن را توسط یک ثابت نفوذ گردابه ای مشخص کرد. مدل قدم زدن اتفاقی به خوبی می تواند این پدیده را توصیف کند.

۳-۳-۸- کانالیزه شدن

این پدیده، غیریکنواختی سرعت ناشی از نامنظم بودن آکنده است و از این واقعیت نشأت می گیرد که در بستر نامنظم، فضای تهی متوسط در سراسر ستون یکنواخت نیست، لذا قسمت هایی از بستر با تراکم کم، مقاومت کمتر در برابر سیال بروز می دهند و در نتیجه در این نواحی، سیال با سرعت بیشتری

حرکت می کند. این تغییر شکل به وجود آمده در باندهای سیال، باعث گرادیان شعاعی غلظت شده و پدیده پراکندگی شعاعی را پدید می آورد، جنبه های مختلف کانالیزه شدن بدین ترتیب آنند که از آنجا که دیوار صلب یک ستون در مقابل آرایش و ترتیب ذرات محدودیت اعمال می کند، دانسیته آکنده ضرورتاً در نزدیکی دیواره کمتر خواهد بود. در نزدیک ترین قسمت به دیواره این دانسیته صفر است؛ اما سرعت سیال نیز به خاطر اصطکاک با دیواره ناچیز است. به طور تجربی ثابت شده که در بسترهای کاملاً منظم، سرعت سیال در فاصله ای حدود یک قطر ذره از دیواره ستون، حداکثر مقدار خود را دارد. این سرعت بیش از دو برابر سرعت سیال در مرکز ستون است. هنگامی که سطح مقطع ستون کم و قطر ذرات بزرگ باشد، اثرات کانالیزاسیون در دیواره بسیار جدی است. این اثر هنگامی که قطر ستون کمتر از ۳۰ برابر قطر ذره است، قابل ملاحظه خواهد بود. انبساط رزین در طی عملیات باعث بسته شدن کانال های موجود می شود، ولی انقباض آن اثر متضاد دارد و باعث کانالیزه شدن به خصوص در دیواره ستون می شود.

هر دو اثر پراکندگی محوری و کانالیزاسیون هنگامی که ستون به طور منظم پر شده و اندازه و شکل ذرات یکنواخت باشد، به کمترین مقدار خود می رسد. [۲۶]

۳-۴- مواد و روش ها

Rele A۴۹۰ یک رزین مبدل آنیون قوی متخلخل است که انتخابی عالی برای حذف نیترات است. این رزین باعث می شود که مبادله سیستیک به خوبی انجام شده و مقاومت خوبی در برابر شوک های فیزیکی، حرارتی و اسمزی و همچنین آسیب رساندن به مواد آلاینده دارد سازگاری آن با قوانین و مقررات فرآوری مواد غذایی تایید شده است. خواص فیزیکی و مشخصات آن توسط تامین کنندگان در جدول (۳-۱) گزارش شده است.

جدول (۳-۱) خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رزین های Duolite AV و Relite A۴۹۰

Duolite AV	Relite A۴۹۰	رزین
فنول فرمالدئید پلی سکتانس	کوپلیمر استایرن متخلخل	ماتریس
آمینو ثانویه	گروه چهارم آمونیوم	گروه عاملی
قهوه ای مایل به قرمز، گرانول مات	نور زرد، دانه های مات	فرم فیزیکی
≥ 2	۱/۱۸ mm تا ۰/۳	اندازه ذره
> 2	۱/۷	ضریب یکنواختی
پایه آزاد	Cl ⁻	فرم یونی

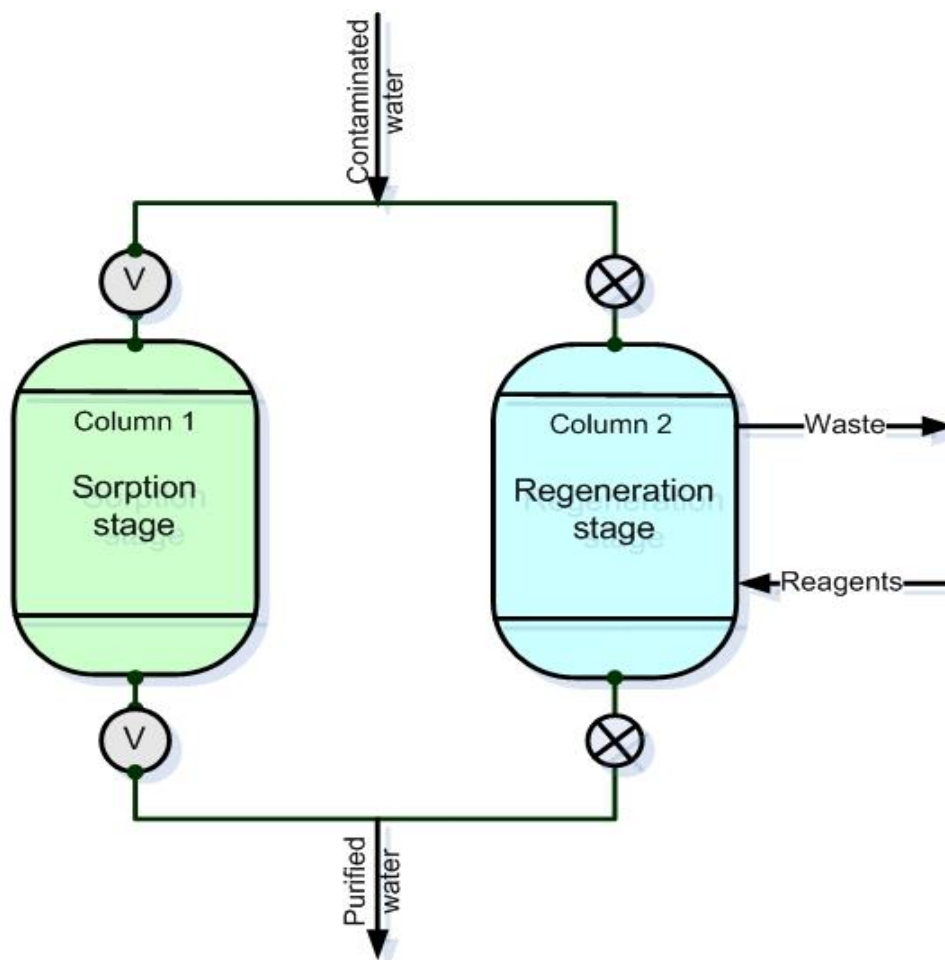
مجموع ظرفیت تبادل	۰/۹ eq/L	>۲.۱
محدوده pH عملیاتی	۰ تا ۱۲	۰ تا ۸
محدوده دمای عملیاتی	۵ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد	حداکثر ۴۰ درجه سانتیگراد

DuoLite AV رزین آنیونی پایه ضعیف فنولی است که به شدت مقاوم در برابر اصطکاک فیزیکی است. ساختار بسیار متخلخل این رزین هیدروفیلی آن را برای جذب برگشت پذیر از مولکول های بزرگ آلی و برای حذف اسیدیته مناسب می کند. خواص DuoLite AV در جدول (۳-۱) آورده شده است.

در آزمایشات طراحی شده، تمام واکنشگرها دارای درجه تحلیلی بودند. محلول های نیترات بر اساس محلول KNO_3 در آب دیونیزه تهیه شده اند

۳-۴-۲- مطالعات جذب در حالت batch

آزمایش های جذب در حالت batch با لرزاندن مقادیر مختلف رزین (۰.۱-۰.۶ گرم) با ۱۰۰mL محلول KNO_3 (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L) در یک لرزاننده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد، سپس رزین جدا شده از نمونه با فیلتر خلاء فرآوری می شود. در شکل زیر، شماتیک تبادل یونی در حالت ناپیوسته نشان داده شده است. مطابق شکل زمانی ستون اول در حال جذب است ستون دوم در شرایط احیای رزین قرار دارد.



شکل (۳-۳) ستاپ آزمایشگاهی فرآیند جذب و احیای نیترات در حالت ناپیوسته

غلظت نیترات باقی مانده با استفاده از یک اسپکتروفتومتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. کاهش نیترات R به صورت درصد زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \cdot 100 \quad (3-3)$$

بگونه ای که c_0 غلظت نیترات اولیه (mg/L) و c_r غلظت نیتروژن باقی مانده (mL) است.

۳-۴-۲-۱- اثر دوز رزین

مقادیر مختلف (۰.۱ - ۶.۰ گرم) Relite A۴۹۰ و DuoLite AV با ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات (۵۰ mg/L، pH ۵.۴) مخلوط شدند. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت همزده شد و غلظت نیترات باقی مانده اندازه گیری شدند.

۳-۴-۲-۲- اثر زمان تماس

اثر زمان تماس با ارتعاش ۱۰۰ mL محلول نیترات (۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH ۵.۴) و ۰/۶ گرم رزین برای زمان های مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ دقیقه) نمونه ها از فیلتر عبور داده شدند و غلظت نیترات باقی مانده در فیلتر به روش اسپکتروفتومتری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۳-۴-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه نیترات

محلول نیترات با ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L از ماده NO_3^- توسط محلول رقیق KNO_3 تهیه شد. ۱۰۰ mL از هر محلول با ۰/۶ گرم رزین به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. حداکثر ظرفیت جذب q (mg / g) به صورت زیر محاسبه شد:

$$q = \frac{c_0 - c_r}{m} V \quad (4-3)$$

بگونه ای که c_0 و c_r مقدار اولیه و غلظت نیترات باقی مانده (mg / L)، V حجم نمونه (L) و m جرم رزین (۰.۶ g) است.

فصل ۴:

مدلسازی

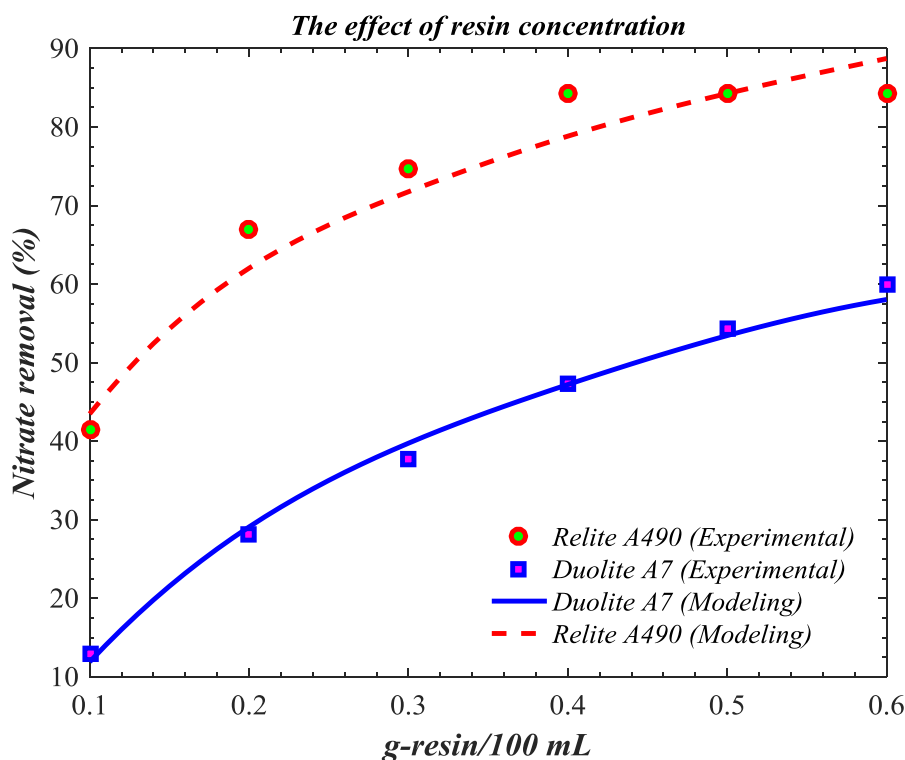
۴-۱- مقدمه

در این فصل نتایج مربوط به مدلسازی و بهینه سازی حذف نیترات به روش تبادل یونی به کمک رویه سطح پاسخ ارائه می شود. جهت ساخت مدل چند جمله ای درجه ۲ از داده های تجربی بدست آمده استفاده می شود. به کمک مدل چند جمله ای درجه ۲ شرایط بهینه حذف نیترات استخراج می گردد.

۴-۲- نتایج و بحث

۴-۲-۱- اثر دوز رزین

دوز رزین، پارامتر مهمی است زیرا ظرفیت تبادل یونی را برای غلظت اولیه جاذب تحت شرایط عملیاتی تعیین می کند. برای به دست آوردن مقدار بهینه غلظت رزین، که می تواند نیترات را از محلول آبی کاملاً حذف کند، یک روش جذب سطحی پیاده سازی می شود. نتایج آزمایشات با مقادیر مختلف رزین در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



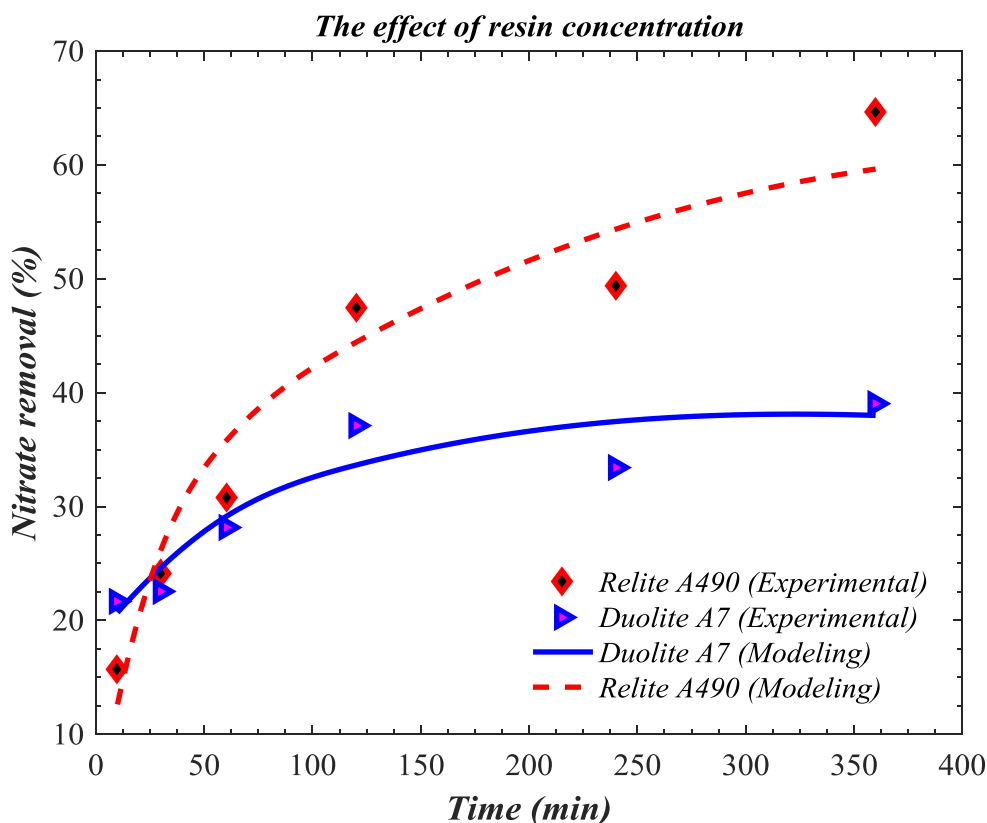
شکل (۴-۱) اثر مقدار رزین بر حذف نیترات از محلول آبی

به طور کلی، افزایش مقدار رزین باعث افزایش درصد حذف نیترات می شود. بهینه سازی کمی در

مقدار رزین برای Relite A۴۹۰، ۶ گرم رزین بر لیتر بوده است، گرچه بیش از ۸۰٪ کاهش با ۴ گرم در لیتر به دست آمده است، در حالی که مقدار رزین بهینه ۶ گرم برای Duolite A۷ با ۶۰٪ راندمان حذف بوده است. Samatya و همکاران [۲۷] نتایج مشابهی به دست آوردند. آنها افزایش درصد حذف نیترات را با افزایش دوز رزین مشاهده کردند. Xu و همکاران [۲۸] جذب یون های فسفات روی مبدل های تهیه شده یونی از بقایای گیاه گندم را بررسی کردند و گزارش دادند که با افزایش مقدار رزین، محل های جذب بیشتری در دسترس هستند که باعث افزایش راندمان حذف می شود. با این وجود، جذب کنندگی جاذب به طور قابل توجهی افزایش نخواهد یافت، اگر مقدار جذب به یک حد ثابت برسد. در شکل (۴-۱) می توان به وضوح مشاهده نمود که در مورد Relite A۴۹۰، جذب ثابت ۴ g/L دست آمده و هر افزایش بیشتر از دوز رزین، تأثیر قابل توجهی در جذب نیترات بالاتر ندارد.

۴-۲-۲- اثر زمان تماس

همانطور که انتظار می رود، در طول زمان های تماس مختلف (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ دقیقه) بیشترین بازده حذف نیترات پس از ۳۶۰ دقیقه (شکل (۴-۲)) به دست آمده است. بعد از گذشت زمان ۲۰۰ دقیقه تغییرات چندانی مشاهده نمی شود. عملکرد رزین Relite A۴۹۰ نسبت به Duolite A۷ با توجه به درصد حذف بالاتر، بهتر است.



شکل (۴-۲) تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات

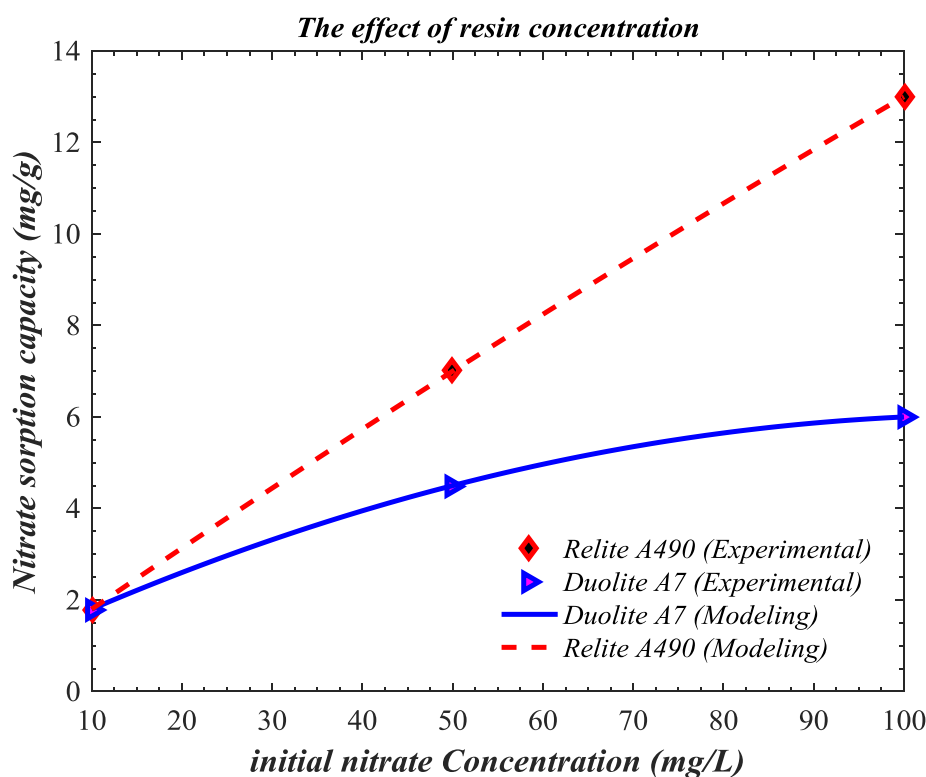
در هر دو مورد، پس از ۲۴۰ دقیقه، کاهش قابل توجهی در راندمان حذف وجود ندارد. زمان تماس ۱۲۰ تا ۳۶۰ دقیقه برای به دست آوردن تعادل کافی بوده است. بنابراین، برای اطمینان از تعادل، در تمام آزمایشات، زمان تماس ۲۴ ساعته استفاده شده است.

۴-۲-۳- تأثیر غلظت نیترات اولیه

مطابق شکل (۴-۳)، جذب یون های نیترات روی Relite A490 و Duolite A7 در غلظت های مختلف ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L با دوز رزین ۶ g/L، دمای واکنش ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۲۴ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف نیترات در هر دو رزین آزمایش شده از ۹۲/۲۳ به ۸۰/۸۷٪ برای Relite A490 و از ۸۱/۲۶ به ۴۰/۳۹٪ برای Duolite A7 کاهش می یابد. کاهش راندمان فرآیند را می توان به محل های جذب نامناسب در سطوح رزین نسبت داد.

حداکثر ظرفیت جذب برای Duolite A7 از ۶/۵۱ mg/g تا ۱۳/۰۲ mg/g برای Relite A490 متغیر است. ارلانندور و همکاران [۲۹] ظرفیت ۱۶/۸ mg/g (به عنوان NO_3^- -N) برای Amberlite IRA-

۹۰۰ به دست آوردند، در حالی که چابانی و همکاران. [۳۰] به میزان $14/8 \text{ mg/g}$ میلی گرم بر گرم (به عنوان $\text{NO}_3^- - \text{N}$) برای Amberlite IRA-۴۰۰ به دست آوردند.



شکل (۳-۴) حداکثر ظرفیت جذب نیترات Duolite A۷ و Relite A۴۹۰

جدول (۱-۴) پارامترها و ضرایب تعیین مدل سینتیک شبه مرتبه دوم خطی

رزین	$q_e(\text{mg/g})$	$k_r(\text{g/mg min})$	R^2
Duolite A۷	۵/۰۶۸	۰/۰۰۱۸	۰/۹۶۹۲
Relite A۴۹۰	۷/۳۹۱	۰/۰۰۱۰	۰/۹۷۸۱

۳-۴ - نتایج مدل چند جمله ای درجه دو

تکنیک آنالیز رگرسیون چندگانه برای ارزیابی ضرایب مدل چندجمله‌ای درجه‌ی دوم بکارگرفته شد. ضرایب معادله‌ی زیر به کمک نرم افزار متلب استخراج شد و مطابق زیر است.

جدول (۴-۲) ضرایب معادله رگرسیونی چند جمله ای درجه دوم مربوط به جذب نیترات

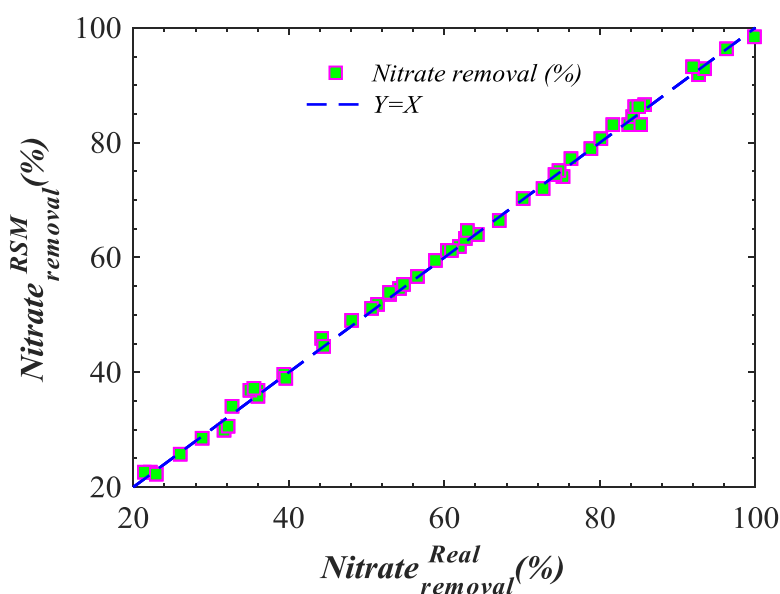
$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_{11}^2 + b_{22}x_{22}^2 + b_{12}x_1x_2$$

توضیح	مقادیر ضرایب
مقدار ثابت معادله	$b_0 = 1.01$
ضرایب خطی معادله	$b_1 = 180.5501$ $b_2 = 25.44003$
ضرایب اثر متقابل	$b_{12} = +0.05032$
ضرایب ترم های درجه ۲	$b_{11} = -170.844$ $b_{22} = -0.0004023$

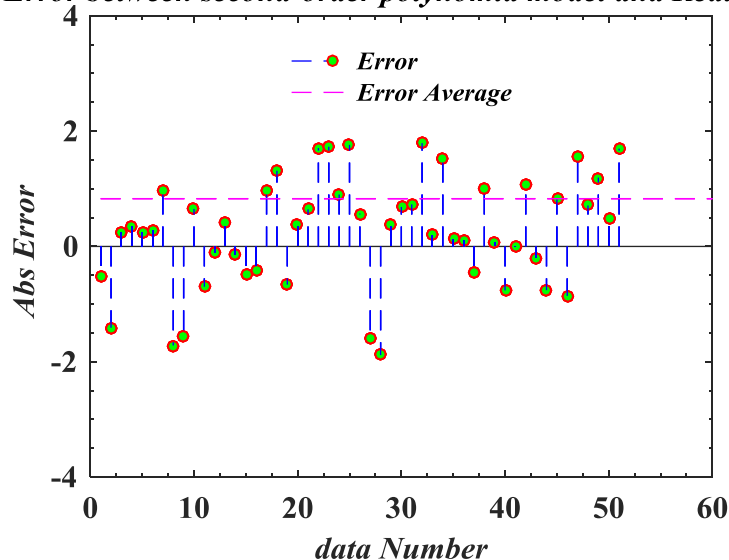
نمودار داده‌های پیش بینی به کمک مدل درجه دوم بر حسب داده واقعی در شکل (۴-۴) الف) رسم شده است. محور افقی داده واقعی درصد حذف و محور عمودی پیش بینی مدل (مدل درجه دو) می‌باشد. در بهترین حالت زمانی که مدل کاملاً ایده آل عمل کند داده‌های نمودار می‌بایست بر روی خط نیمساز ربع اول $Y=X$ واقع شود. در عمل بدلیل وجود خطا در مدلسازی، داده‌ها با یک پراکندگی نسبت به خط $Y=X$ قرار می‌گیرند. بهترین معادله خط عبوری از داده‌ها $(Y=AX+b)$ مطابق رابطه (۴-۱) بدست آمد. نمودار این معادله خط در نمودار شکل (۴-۴) ب) نیز رسم شده است.

$$Y \cong 0.99X + 0.915 \quad (1-4)$$

مطابق نتایج شکل (۴-۱)، دقت پیش بینی درصد حذف نیترات، به کمک مدل درجه دوم، مطلوب بوده و تطابق خوبی بین نتایج مدل درجه دوم و داده واقعی وجود دارد. در شکل ب) نمودار خطای مطلق درصد حذف نیترات، برای ۵۱ داده رسم گردید. همانطور که مشاهده می‌کنید میزان خطای مطلق، عموماً در محدوده $\pm 1.9\%$ است. و میزان متوسط قدر مطلق خطا مطابق شکل (۴-۱) ب) کمتر از ۱٪ است.



Error between second-order polynomia model and Real data



شکل (۴-۴) الف) نمودار درصد حذف نیترات برای داده واقعی و مدل ب) نمودار خطای مطلق (اختلاف مدل و واقعی)

ضریب رگرسیون مدل و متوسط مربعات خطا به ترتیب $R=0.993$ و $MSE=0.0001$ بدست آمد. در جدول (۳-۴) شاخص های سنجش دقت مدل چند جمله ای درجه دوم ارائه شده است. مطابق نتایج جدول، مدل پیشنهاد شده جهت پیش بینی درصد حذف نیترات دقت مناسبی برخوردار است.

جدول (۳-۴) شاخص های سنجش دقت مدل چند جمله ای درجه دوم جهت پیش بینی درصد حذف نیترات

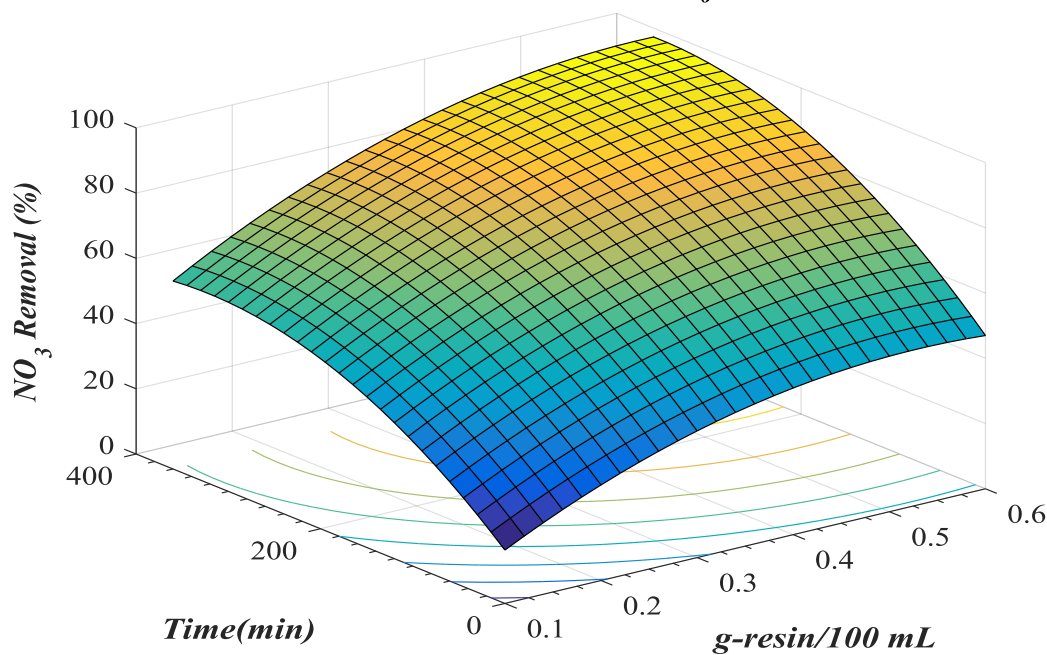
شاخص عملکرد مدل	درصد خطای متوسط مدل	ضریب همبستگی مدل	میزان میانگین مربعات خطا
	MAPE	R^2	MSE
مقدار	۰.۸۳%	۰.۹۹۳	۰.۰۰۰۱

در شکل (۴-۵) درصد حذف نیترات به شکل رویه بر حسب زمان تماس و غلظت رزین Relite A۴۹۰ نمایش داده شده است. این نمودار برای غلظت اولیه نیترات 10 mg/L رسم شده است. مطابق نتایج بدست آمده از مدل چندجمله ای درجه ۲ میزان حذف نیترات با افزایش مدت زمان تماس و با افزایش غلظت رزین افزایش می یابد. (با افزایش غلظت رزین سرعت واکنش تبادل یونی افزایش می یابد).

نتایج زیر، بعد از مدلسازی به کمک مدل چند جمله ای درجه ۲ برای $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ بدست آمد

- مطابق رویه شکل (۴-۵) زمانیکه غلظت رزین 100 mL g-resin/ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۲۰٪ تا ۶۰٪ افزایش می یابد. (غلظت اولیه نیترات: 10 mg/L). مطابق رویه زمانیکه غلظت رزین 100 mL g-resin/ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۴۳٪ تا ۹۹٪ افزایش می یابد مطابق نتایج زمانیکه که غلظت رزین 100 mL g-resin/ است بعد از ۲۰۰ دقیقه، عملاً درصد حذف نیترات تغییر چندانی ندارد.

Nitrate Initial Concentration $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

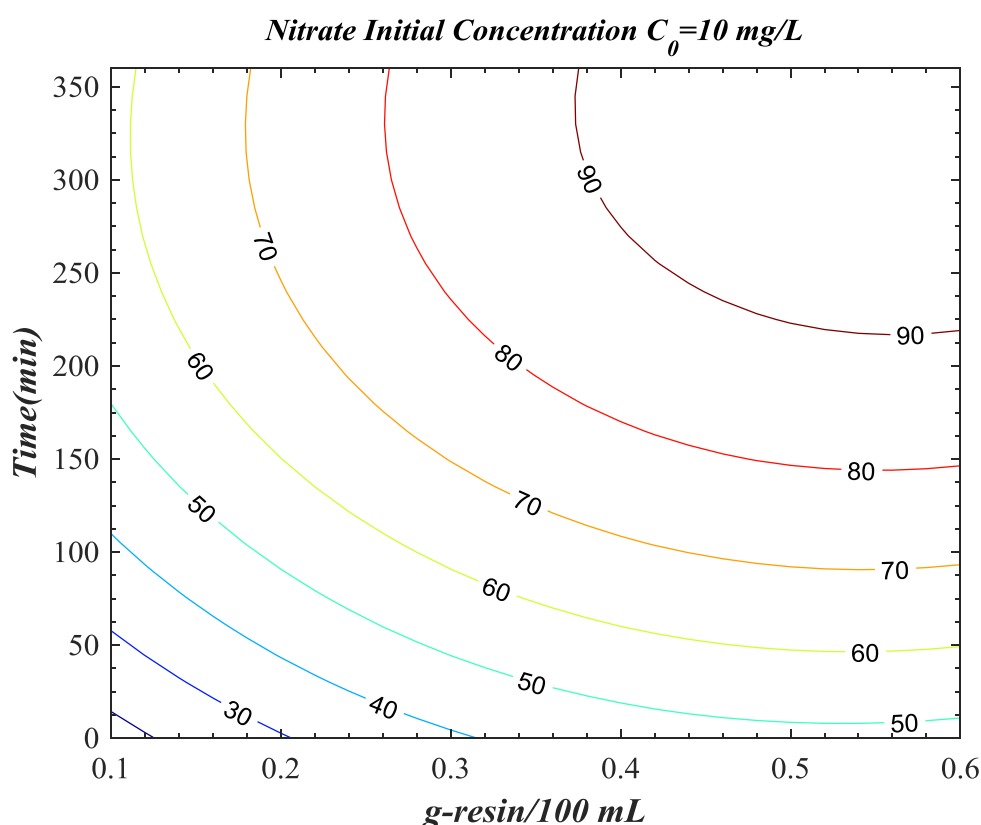


شکل (۴-۵) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

- مطابق کانتور شکل (۴-۶) با افزایش غلظت رزین و زمان تماس، درصد حذف افزایش می یابد. مقدار درصد حذف بر روی منحنی های بیضوی نشان داده شده در شکل، عددی

مدلسازی بهینه سازی حذف نیترات به کمک فرآیند تبادل یونی با استفاده از تکنیک رویه سطح پاسخ

ثابت (۳۰٪-۴۰٪-۵۰٪-۶۰٪-۷۰٪-۸۰٪-۹۰٪) است. ناحیه ای که درصد حذف بالای ۹۰ درصد است در سمت راست بالای شکل نمایش داده شده است. این ناحیه به شکل ۱/۴ یک بیضی است. به عبارت دیگر، در ناحیه محصور در داخل این بیضی مقدار درصد حذف بالای ۹۰٪ است و بیشترین مقدار درصد حذف (نقطه ی بهینه) مربوط به نقطه مرکز بیضی است که به ازای مدت زمان تماس ۳۶۰ دقیقه و غلظت رزین حدود ۰.۶ g-resin/۱۰۰ mL حاصل می شود.

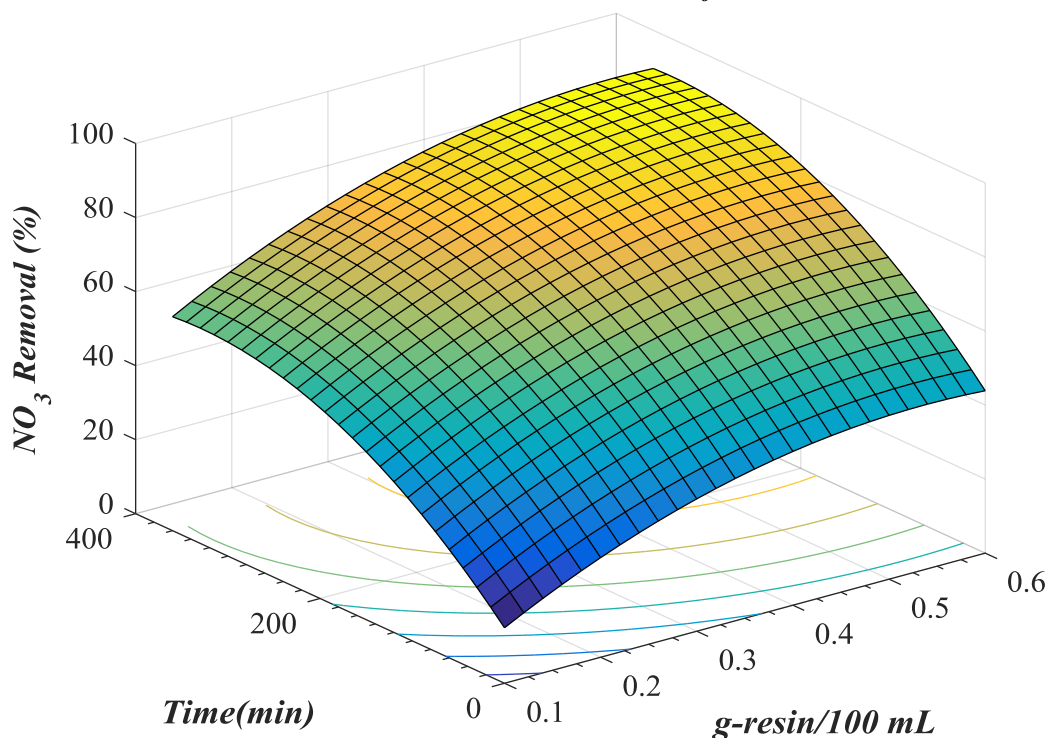


شکل (۴-۶) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0=10$ mg/L)

نتایج زیر، بعد از مدلسازی به کمک مدل چند جمله ای درجه ۲ برای $C_0=50$ mg/L بدست آمد

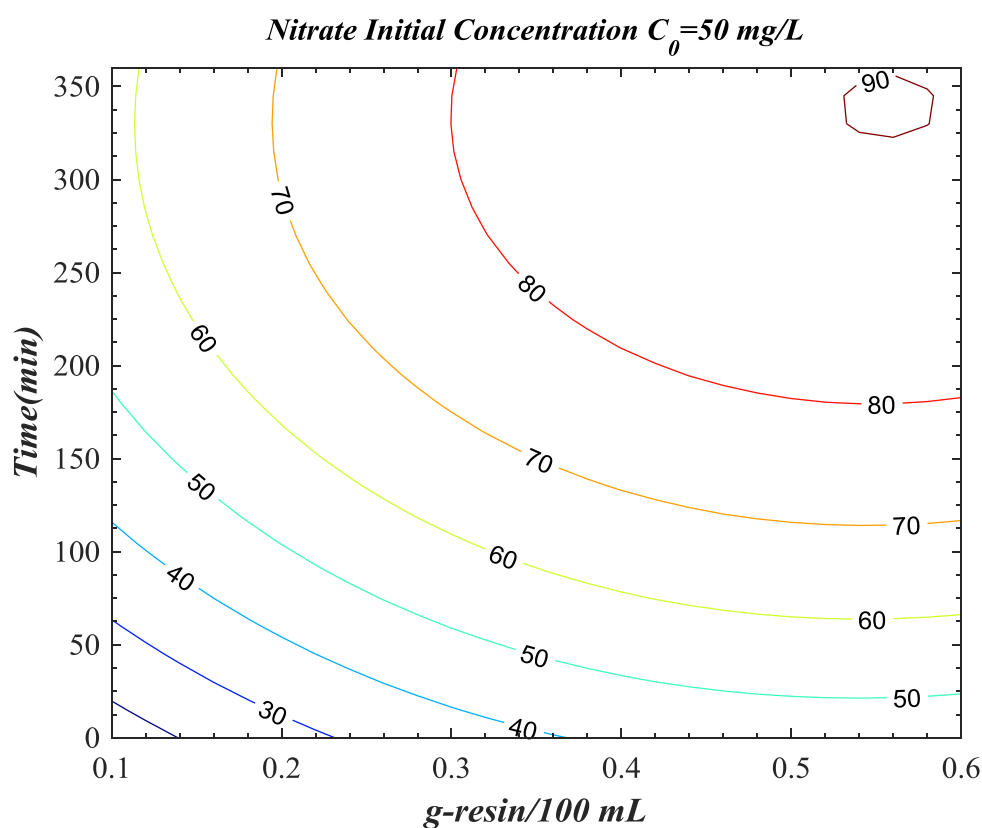
- مطابق رویه شکل (۴-۷) زمانیکه غلظت رزین ۰.۱ g-resin/۱۰۰ mL است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۲۰٪ تا ۵۸٪ افزایش می یابد. (غلظت اولیه نیترات: ۵۰ mg/L).
- مطابق رویه زمانیکه غلظت رزین ۰.۶ g-resin/۱۰۰ mL است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۴۳٪ تا ۹۰٪ افزایش می یابد مطابق نتایج زمانیکه که غلظت اولیه نیترات از $C_0=10$ mg/L به $C_0=50$ mg/L تغییر کرد میزان حداکثر درصد حذف از ۹۹٪ به ۹۰٪ کاهش یافت.

(مقایسه شکل (۷-۴) و شکل (۴-۴))

Nitrate Initial Concentration $C_0=50 \text{ mg/L}$ 

شکل (۷-۴) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0=50 \text{ mg/L}$)

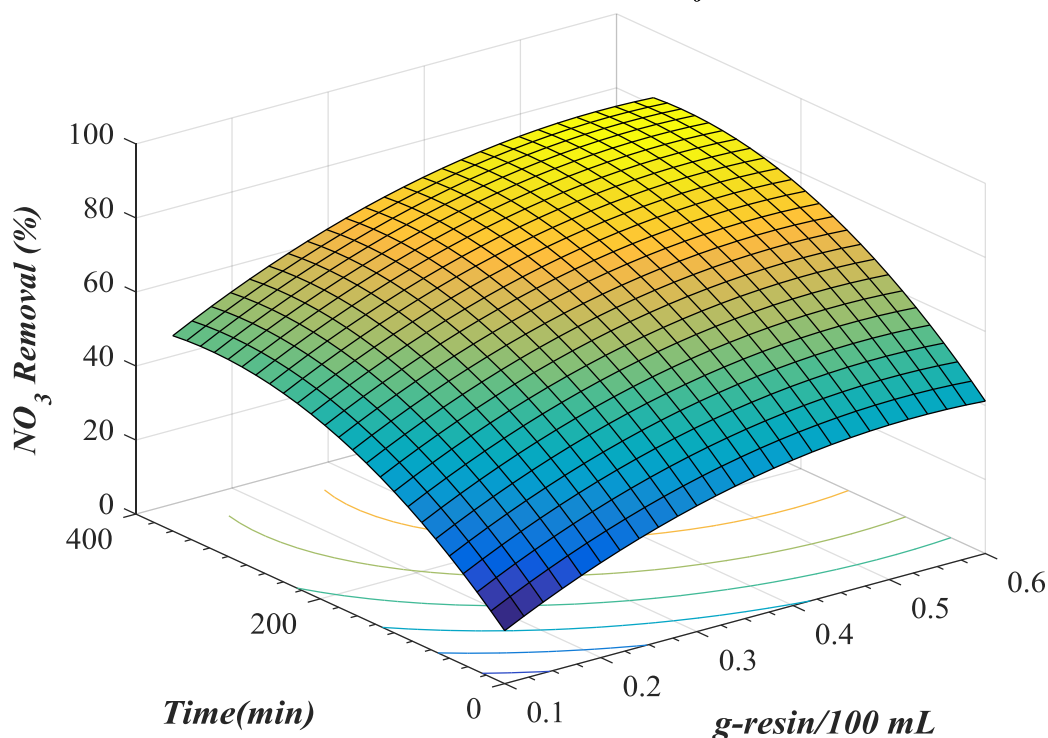
- مطابق کانتور شکل (۶-۴) با افزایش غلظت رزین و زمان تماس، درصد حذف افزایش می یابد. مقدار درصد حذف بر روی منحنی های بیضوی نشان داده شده در شکل، عددی ثابت (۳۰٪-۴۰٪-۵۰٪-۶۰٪-۷۰٪-۸۰٪-۹۰٪) است. ناحیه ای که درصد حذف بالای ۹۰ درصد است در سمت راست بالای شکل نمایش داده شده است. این ناحیه به شکل یک بیضی کوچک است. به عبارت دیگر، در ناحیه محصور در داخل این بیضی مقدار درصد حذف بالای ۹۰٪ است و بیشترین مقدار درصد حذف (نقطه ی بهینه) مربوط به نقطه مرکز بیضی است که به ازای مدت زمان تماس ۳۴۰ دقیقه و غلظت رزین حدود $0.07 \text{ g-resin/100 mL}$ حاصل می شود.



شکل (۴-۸) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$)

- مطابق رویه شکل (۴-۹) زمانیکه غلظت رزین 100 mL g-resin ۰.۱ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۲۰٪ تا ۴۹٪ افزایش می یابد. (غلظت اولیه نیترات: 100 mg/L). مطابق شکل زمانیکه غلظت رزین 100 mL g-resin ۰.۶ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۴۰٪ تا ۸۲٪ افزایش می یابد مطابق نتایج زمانیکه که غلظت اولیه نیترات از $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ به $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ تغییر کرد میزان حداکثر درصد حذف، از ۹۰٪ به ۸۲٪ کاهش یافت. (مقایسه شکل (۴-۷) و شکل (۴-۹))

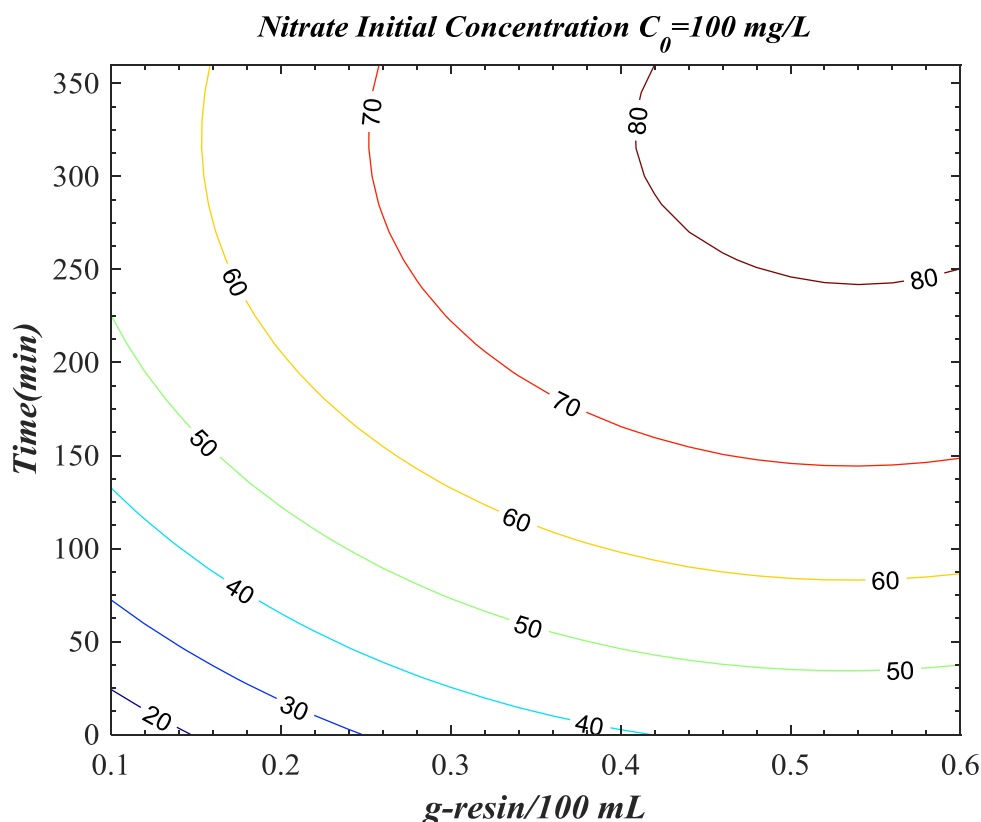
Nitrate Initial Concentration $C_0=100 \text{ mg/L}$



شکل (۹-۴) رویه درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0=100 \text{ mg/L}$)

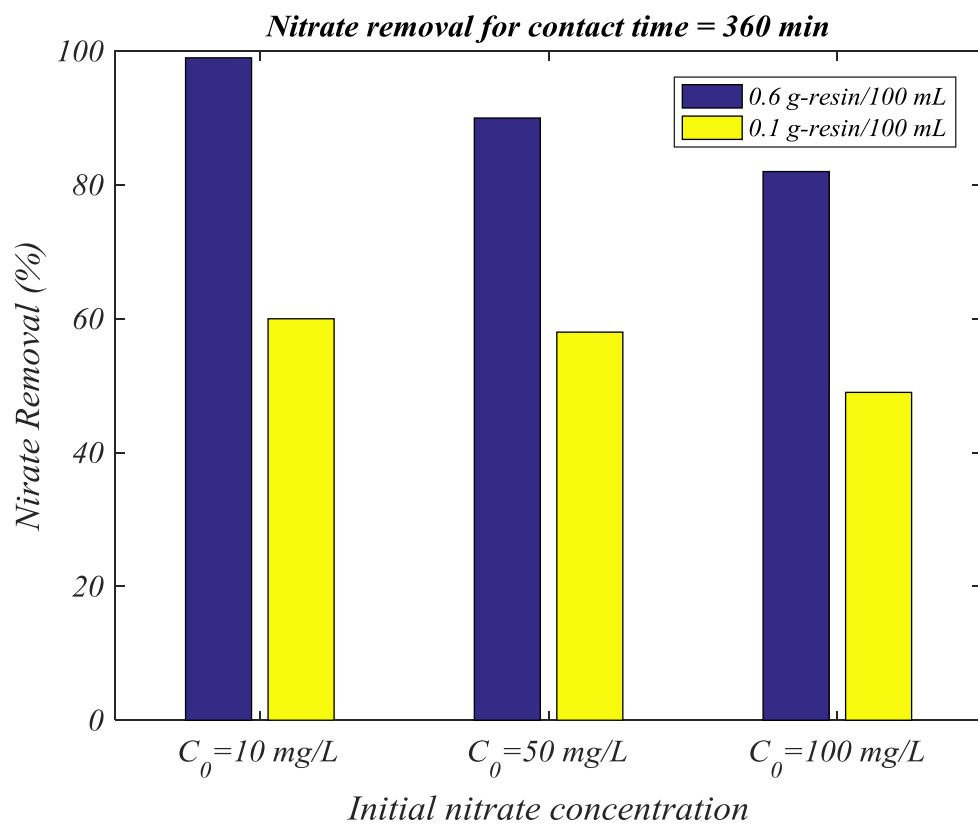
- مطابق کانتور شکل (۶-۴) با افزایش غلظت رزین و زمان تماس، درصد حذف افزایش می یابد. مقدار درصد حذف بر روی منحنی های بیضوی نشان داده شده در شکل، عددی ثابت (۳۰٪-۴۰٪-۵۰٪-۶۰٪-۷۰٪-۸۰٪) است. ناحیه ای که درصد حذف بالای ۸۰ درصد است در سمت راست بالای شکل نمایش داده شده است. این ناحیه به شکل یک بیضی ناقص است. به عبارت دیگر، در ناحیه محصور در داخل این بیضی مقدار درصد حذف بالای ۸۰٪ است. بر خلاف نمودارهای قبلی، کانتور درصد حذف ۹۰٪ در این شکل وجود ندارد زیرا با افزایش غلظت اولیه نیترات به 100 mg/L مقدار درصد حذف بطور کلی کاهش می یابد و رزین اشباع میگردد به گونه ای که فرآیند حذف بطور کامل انجام نمیشود.

لازم بذکر است مقدار حداکثر درصد حذف مربوط به نقطه مرکز بیضی است که به ازای مدت زمان تماس ۳۳۰ دقیقه و غلظت رزین حدود $0.05 \text{ g-resin/100 mL}$ حاصل می شود.



شکل (۴-۱۰) کانتور درصد حذف بر حسب زمان تماس و مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$)

درصد حذف نیترات برای ۳ غلظت اولیه ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ، $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ، $C_0 = 10 \text{ mg/L}$) نیترات برای ۲ غلظت رزین رسم گردید. مطابق شکل با افزایش غلظت اولیه نیترات، درصد حذف نیترات کاهش می‌یابد. مقدار درصد حذف برای دوز رزین بالاتر، بیشتر است (در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر درصد حذف برای دوز $0.6 \text{ g-resin/100 mL}$ و $0.1 \text{ g-resin/100 mL}$ به ترتیب ۹۰٪ و ۵۸٪ بدست آمد).



شکل (۴-۱۱) درصد حذف برای ۲ مقدار رزین Relite A۴۹۰ برای غلظت نیترات اولیه مختلف

فصل ۵:

نتیجه گیری

۵-۱- مقدمه

در این مطالعه حذف نیترات از محلول های آبی با دو رزین تبادل یونی، Duolite A۷ و ReliteA۴۹۰ مورد بررسی قرار گرفته است نتایج مربوط به مدلسازی و بهینه سازی حذف نیترات به روش تبادل یونی به کمک رویه سطح پاسخ ارائه شد. جهت ساخت مدل چند جمله ای درجه ۲ بر داده های تجربی برازش شد. سپس به کمک مدل چند جمله ای درجه ۲ شرایط بهینه حذف نیترات استخراج شد.

۵-۲- جمع بندی

بطور خلاصه نتایج زیر در مطالعه حذف نیترات از محلول های آبی به روش تبادل یونی بدست آمد.

- آزمایشها برای ۶ زمان تماس مختلف (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ دقیقه) و ۶ غلظت رزین (۰.۱g-resin/۱۰۰mL تا ۰.۶g-resin/۱۰۰mL) انجام شد بیشترین بازده حذف نیترات پس از ۳۶۰ دقیقه به دست آمد و لیکن بعد از گذشت زمان ۲۰۰ دقیقه تغییرات محسوسی مشاهده نشد. بالاترین میزان جذب برای غلظت رزین ۰.۶g-resin/۱۰۰mL بدست آمد.
- با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف نیترات در هر دو رزین کاهش می یابد. کاهش راندمان فرآیند را می توان به محل های جذب نامناسب در سطوح رزین نسبت داد.
- رزین تبادل یونی، Relite A۴۹۰ نسبت به Duolite A۷ در شرایط یکسان عملکرد بهتری دارد و درصد حذف Relite A۴۹۰ نسبت به Duolite A۷ در حدود ۱۵ درصد بالاتر است.
- تکنیک آنالیز رگرسیون چندگانه برای ارزیابی ضرایب مدل چندجمله ای درجه ی دوم بکارگرفته شد. مطابق نتایج دقت پیش بینی درصد حذف نیترات، به کمک مدل درجه دوم، مطلوب بوده و تطابق خوبی بین نتایج مدل درجه دوم و داده واقعی وجود دارد.
- مقدار خطای مطلق درصد حذف نیترات، برای ۵۱ داده در محدوده ی $\pm 1.9\%$ است. و میزان متوسط قدر مطلق خطا کمتر از ۱٪ بدست آمد.
- از نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که با افزایش دوز رزین، راندمان حذف نیز

افزایش می یابد. با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب افزایش یافته در حالیکه راندمان حذف نیترات برای هر دو، Relite A۴۹۰ و Duo lite AV کاهش یافته است. داده ها به خوبی در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با $R^2 > 0.99$ متناسب شده است.

- ضریب رگرسیون مدل و متوسط مربعات خطا به ترتیب $R=0.993$ و $MSE=0.0001$ بدست آمد. مطابق این دو شاخص مدل پیشنهاد شده درجه ۲ جهت پیش بینی درصد حذف نیترات از دقت مناسبی برخوردار است.
- زمانیکه غلظت رزین $100 \text{ mL g-resin}/0.1$ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۲۰٪ تا ۶۰٪ افزایش می یابد. (غلظت اولیه نیترات: 10 mg/L). همچنین مطابق نتایج، زمانیکه غلظت رزین $100 \text{ mL g-resin}/0.6$ است با افزایش مدت زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه میزان درصد حذف ۴۳٪ تا ۹۹٪ افزایش می یابد. زمانیکه که غلظت رزین $100 \text{ mL g-resin}/0.1$ است بعد از ۲۰۰ دقیقه، عملاً درصد حذف نیترات تغییر چندانی ندارد.
- با افزایش غلظت اولیه نیترات، درصد حذف نیترات کاهش می یابد. مقدار درصد حذف برای دوز رزین بالاتر، بیشتر است (در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر درصد حذف برای دوز $100 \text{ mL g-resin}/0.6$ و $100 \text{ mL g-resin}/0.1$ به ترتیب ۹۰٪ و ۵۸٪ بدست آمد.

۵-۳- پیشنهادات

- جهت تکمیل و ادامه این پژوهش پیشنهادات زیر ارائه میگردد.
- اضافه کردن متغیر دما و PH به عنوان متغیرهای ورودی مدلسازی و بررسی اثر هر کدام بر میزان حذف نیترات
- افزایش تعداد نمونه های تجربی جمع آوری شده از آزمایشگاه جهت بالا بردن دقت پیش بینی
- در آب های زیر زمینی علاوه بر نیترات مقادیری از یونهای رقیب مانند سولفات وجود دارد که سبب اشباع شدن رزین شده و عملکرد جذب یون نیترات را تحت تاثیر قرار می دهند.
- استفاده از تکنیک های هوش مصنوعی به جای مدل رویه سطح پاسخ مانند تکنیک بردار پشتیبان ماشین و شبکه عصبی
- استفاده از ستون های پیوسته تبادل یونی به جای ستون نا پیوسته (batch) و تکرار آزمایشات و مدلسازی

- ارائه یک مدل عددی بر اساس فرآیند جذب نیترات ، انتقال جرم و سینتیک واکنش و سپس گسسته سازی معادلات و حل آن و اعتبار سنجی مدل
- استخراج شرایط بهینه ی فرآیندی حذف نیترات با ساخت یک مدل داده محور بر اساس داده های آزمایشگاهی و سپس بهینه کردن مدل به کمک الگوریتم ژنتیک

مراجع

مراجع

- ۱ Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W.G., Kandasamy, J., Ngo, H.H., Vigneswaran, S. (۲۰۱۶): Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Sci. Tot. Environ.* ۵۶۵, ۵۰۳-۵۱۰.
- [۲] S. Samatya, N. Kabay, U. Yuksel, M. Arda, M. Yuksel, Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.* ۶۶ (۲۰۰۶) ۱۲۰۶-۱۲۱۴.
- [۳] B.U. Bae, Y.H. Jung, W.W. Han, H.S. Shin, Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange, *Water Res.* ۳۶ (۲۰۰۲) ۳۳۳۰-۳۳۴۰.
- [۴] S.N. Milmlie, J.V. Pande, S. Karmakar, A. Bansiwali, T. Chakrabarti, R.B. Biniwale, Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, *Desalination* ۲۷۶ (۲۰۱۱) ۳۸-۴۴.
- [۵] V.S. Soldatov, V.I. Sokolova, G.V. Medyak, A.A. Shunkevich, Z.I. Akulich, Binary ion exchange equilibria in systems containing NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} on fibrous anion exchangers with tetraalkylammomium groups, *React. Funct. Polym.* ۶۷ (۲۰۰۷) ۱۵۳۰-۱۵۳۹.
- [۶] J.P. Hoek, W.F. Hoek, A. Klapwijk, Nitrate removal from ground water — use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant, *Water Air Soil Pollut.* ۳۷ (۱۹۸۸) ۴۱-۵۳.
- ۷ شهبازی، پیمان، ۱۳۸۳. پایان نامه کارشناسی ارشد، بررسی امکان حذف نیترات از آب با استفاده از رزین تبادل یونی SBA و احیا سیستم
- ۸ هاشمی، سید حسین، ۱۳۷۶، نیترات زدایی آب آشامیدنی به روش تبادل یونی و راکتور بیولوژیکی با بستر پر شده،
- ۹ گلغذار ناصر، ۱۳۷۳، سمینار بهداشت آب آشامیدنی اردبیل، نیترات زدایی از آب آشامیدنی شهر مشهد.
- Malaeb, L. and Ayoub, G.M., ۲۰۱۱. Reverse osmosis technology for water treatment: ۱۰ state of the art review. *Desalination*, ۲۶۷(۱), pp.۱-۸
- [۱۱] Mendow, G., A. Sánchez, C. Grosso, and C. A. Querini. "A novel process for nitrate reduction in water using bimetallic Pd-Cu catalysts supported on ion exchange resin." *Journal of Environmental Chemical Engineering* ۵, no. ۲ (۲۰۱۷): ۱۴۰۴-۱۴۱۴
- [۱۲] Bao, Zunsheng, Qing Hu, Weikang Qi, Yang Tang, Wei Wang, Pingyu Wan, Jingbo Chao, and Xiao Jin Yang. "Nitrate reduction in water by aluminum alloys particles." *Journal of Environmental Management* ۱۹۶ (۲۰۱۷): ۶۶۶-۶۷۳.

[۱۳] پرستار، سعید و ناصری، سیمین و محوی، امیر حسین و غلامی، میترا و جوادی، امیر حسین و همتی برجی، سعیده، محیط، شماره ۴. پاییز ۹۱ صفحات ۴۳۹-۴۵۰

[۱۴] محجوبی، ع.؛ تجربی، م.، «مقایسه عملکرد الگوریتم های شبکه عصبی مصنوعی و درختان تصمیم گیری در پیش بینی تغییرات شوری آب رودخانه ها - مطالعه موردی: رودخانه کارون». چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران-آبان ماه، ۱۳۸۹.

[۱۵] تکلیفی، آ.، «استفاده از روش شبکه عصبی مصنوعی در پیش بینی مقادیر TDS بر رودخانه تلخه رود». پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران گرایش محیط زیست، دانشگاه تربیت معلم تهران. دی ماه، ۱۳۸۷.

[۱۶] کنعانی، ش.، «تخمین مقادیر شوری حوضه آبریز رودخانه ها به روش شبکه عصبی مصنوعی مطالعه موردی: حوضه آبریز رودخانه آجی چای». پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه تربیت معلم تهران، کرج، تیرماه، ۱۳۸۶.

[۱۷] Asadollahfardi, G., A. Taklily & A. Ghanbari. "Application of artificial neural network to predict TDS in Talkheh Rud River". Journal of Irrigation and Drainage Engineering. ASCE, Vol. ۱۳۸, No. ۴, ۳۶۳-۳۷۰, (۲۰۱۲).

[۱۸] Sarani, N., J. Soltani & A. Moasheri. "Comparison of Artificial Neural Network and Multivariate Linear Regression Model to Predict Sodium adsorption ratio (SAR) (Case Study: Sistan River, Iran)". International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences (ICEES'۲۰۱۲) march ۱۷-۱۸, Bangkok, (۲۰۱۲).

[۱۹] صفوی، ح. ر.، «پیش بینی کیفی رودخانه ها با استفاده از سیستم استنتاج فازی- عصبی تطبیقی». محیط شناسی، دوره: ۳۶، شماره: ۱، ۱۳۸۹.

[۲۰] Kanani, S., G. Asadollahfardi & A. Ghanbari. "Application of Artificial Neural Network to Predict Total Dissolved Solid in Achechay River Basin". World Applied Sciences Journal ۴ (۵) : ۶۴۶-۶۵۴, (۲۰۰۸).

[۲۱] Zare, A.H., Bayat, V.M., and Daneshkare, A.P., "Forecasting nitrate concentration in groundwater using artificial neural network and linear regression models". Int. Agrophys. ۲۵, ۱۸۷-۱۹۲, (۲۰۱۱).

[۲۲] Kabsch, K.M., M.Kutylowska. "use of artificial intelligence in predicting the turbidity retention coefficient during ultrafiltration of water". Environment Protection Engineering, Vol ۳۷, No. ۲, (۲۰۱۱).

[۲۳] نوشادی، م. و همکاران. «شبیه سازی و پیش بینی کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، سولفات در رودخانه زاینده رود با استفاده از شبکه های عصبی مصنوعی». چهارمین همایش ملی علوم و مهندسی آبخیزداری ایران مدیریت حوزه های آبخیز، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ۱۳۸۶.

[۲۴] Huang, W., Foo, S., "Neural network modeling of salinity variation in Apalachicola River". water research, Elsevier, (۲۰۰۲).

[۲۵] کریمی کردستانی، ج.، «بررسی ضرورت اندازه گیری مستمر غلظت نیترات در آزمایشگاه های مطالعات منابع آب کشور». شرکت سهامی آب منطقه ای کردستان کمیته تحقیقات، سازمان مجری: معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان، کدپروژه: ۸۶۰۰۳-KRE-۱۳۸۸.

[۲۶] Deguim, A. et al.; ۱۹۹۲; Nitrate removal by ion exchange with nitrocycle process, water supply, vol. ۱۰, (۱۶۱-۱۷۲).

[۲۷] Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., Yüksel, M. (۲۰۰۶): Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. React. Funct. Polym. ۶۶, ۱۲۰۶-۱۲۱۴.

[۲۸] Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.-Y., Zhong, Q.-Q., Zhan, X. (۲۰۱۰): Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution. Carb. Polym. ۸۲, ۱۲۱۲-۱۲۱۸.

[۲۹] Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W. (۲۰۰۲): Preparation of agricultural residue anion exchangers and its maximum nitrate adsorption capacity. Chemosphere ۴۸, ۱۰۴۱-۱۰۴۶.

[۳۰] Chabani M., Amrane A., Bensmaili A. (۲۰۰۶): Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. Chem. Eng. J. ۱۲۵, ۱۱۱-۱۱۷

پیوست

پیوست ۱: ارزیابی مدل‌ها و پارامترها و نمودارهای آماری

میانگین مربعات خطا

میانگین مربعات خطا^۱ یکی از مشخصه‌های پراکندگی می‌باشد و برتری این شاخص نسبت به دیگر شاخص‌های آماری یکسان بودن واحد آن با واحد متغیر مدلسازی است. مقایسه پراکندگی دو متغیر که واحدهای مختلفی دارند با این مشخصه امکان‌پذیر نیست.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (EC_i(\text{measured}) - EC_i(\text{predicted}))^2}{n}$$

$EC_i(\text{measured})$ مقدار واقعی متغیر وابسته و $EC_i(\text{predicted})$ مقدار پیش‌بینی شده آن و n تعداد این متغیر می‌باشد. مقدار کمتر این آماره نشان دهنده عملکرد بهتر مدل می‌باشد [۵۱].

میانگین درصد خطای مطلق

$$\%MAPE = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{EC_i(\text{measured}) - EC_i(\text{predicted})}{EC_i(\text{measured})} \right|}{n} \times 100\%$$

مقدار کمتر میانگین درصد خطای مطلق^۲ نشان دهنده عملکرد بهتر مدل می‌باشد [۱۴].

ضریب کارایی شبکه

ضریب تبیین^۳ (E) یا ضریب کارایی شبکه به طور گسترده‌ای در مدل‌های کاربردی مهندسی آب و هیدرولوژی مورد استفاده قرار گرفته است. [۱۹۷۰] Nash and Sutcliffe ضریبی، که از هر مقدار منفی تا ۱ را در بر می‌گیرد معرفی کردند، مقدار هرچه بیشتر این آماره نشان دهنده موفقیت بیشتر مدل می‌باشد [۴۸].

$$E = R^2 = 1 - \left[\frac{(\text{variance residual})}{(\text{data variance})} \right] = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (EC_i(\text{measured}) - EC_i(\text{predicted}))^2}{\sum_{i=1}^n (EC_i(\text{measured}) - \bar{EC}_i(\text{measured}))^2} \right]$$

میانگین خطای مطلق^۴

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |EC_i(\text{measured}) - EC_i(\text{predicted})|}{n}$$

مجذور ضریب همبستگی

شاخصی است که به منظور تعیین نوع همبستگی و میزان درجه رابطه خطی، بین مقادیر پیش‌بینی و

^۱ Root Mean Square Error = RMSE

^۲ Mean Absolute Percentage Error = Mean Absolute Percentage Deviation = MAPE

^۳ Coefficient of Efficiency = Coefficient of determination = $E = R^2$

^۴ Mean Absolute Error = MAE

مقادیر واقعی به کار می‌رود. مقدار آن در بازه [۱،-۱] تغییر می‌کند. چنانچه این مقدار برابر یک باشد نشانگر وجود همبستگی کامل و مستقیم بین متغیرهای مورد بررسی است و اگر برابر منفی یک باشد بیانگر وجود همبستگی کامل ولی معکوس بین متغیرهاست. صفر بودن مقدار این آماره به مفهوم عدم همبستگی بین متغیر مستقل و وابسته می‌باشد. مجذور ضریب همبستگی^۱ از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$r^2 = (\text{corrcoef})^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (EC_{i(\text{measured})} - \overline{EC}_{i(\text{measured})})(EC_{i(\text{predicted})} - \overline{EC}_{i(\text{predicted})})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (EC_{i(\text{measured})} - \overline{EC}_{i(\text{measured})})^2 \sum_{i=1}^n (EC_{i(\text{predicted})} - \overline{EC}_{i(\text{predicted})})^2}} \right)^2$$

^۱ squared correlation = (Correlation coefficient)^۲ = r^۲

Abstract:

Groundwater is the most common source of drinking water in many parts of the world. However, in the last few decades, there has been increasing concern about the quality of groundwater due to toxic contaminants such as nitrate, a highly soluble and stable ion in water. Therefore, methods such as adsorption, ion exchange, reverse osmosis and biological processing and some techniques are used to efficiently remove it from water. In this study, optimization of nitrate ion removal efficiency and efficiency was performed using response surface procedure. In other words, the percentage of nitrate removal as an output parameter was predicted by the model. For this purpose, the laboratory data were used to create the quadratic polynomial model. The experimental results were in good agreement with the model results with a correlation coefficient of 0.999.

Keywords :

Optimization - Ion exchange - Response surface procedure - Nitrate removal



Energy Institute of Higher Education

Thesis Title

**Optimization of nitrate removal by ion exchange process using response
surface procedure technique**

Thesis for Master's Degree

In the field of chemical engineering, health and environmental trends

By:

Student Name

Hamid reza farangi

Supervisor:

Dr. Arezo qhaffari

Advisor:

Dr. Heidar maddah

Dr. Mohsen rezaie adriani

September ۲۰۱۹