

کارایی شبکه عصبی مصنوعی در مدل سازی فرایند جذب یون سیانید از محلول آبی توسط نانوجاذب

ZnO@MOF-199

ناهید قاسمی^۱، سهراب روحانی^۲، رضا آقایی^۳

۱ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

۲ گروه مهندسی شیمی و بیوشیمی، دانشگاه وسترن، لندن، کانادا

۳ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران



سیانید به عنوان محصول جانبی در پساب صنایع مختلفی وجود دارد که تصفیه آن قبل از ورود به محیط زیست الزامی است. سیانید را می توان با روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی از آب و پساب های صنعتی حذف کرد، اما اغلب این روش ها هزینه بر هستند. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی شبکه عصبی مصنوعی (ANN) برای پیش بینی حذف یون سیانید موجود در محلول های آبی توسط نانو جاذب ZnO@MOF-199 است. از نتایج آزمایشگاهی بدست آمده از پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر فرایند حذف سیانید، شامل pH در محدوده (۵ تا ۹)، زمان تماس در محدوده (۳۰-۹۰ دقیقه) و دما در محدوده (۲۵ تا ۴۵) درجه سانتی گراد برای مدل سازی شبکه های عصبی مصنوعی پسا انتشار خطا - لونیبرگ مارکوارت (BP-LM) استفاده شد. در شبکه مذکور، پارامترهای ورودی از قبیل pH، دما، زمان تماس، وزن جاذب و حجم نمونه به عنوان داده های ورودی و راندمان حذف سیانید به عنوان داده خروجی در نظر گرفته شد. برای مقایسه مدل های مختلف تدوین شده توسط شبکه عصبی مصنوعی از معیارهای آماری ضریب همبستگی و مجموع میانگین مربعات خطا استفاده شد. نتایج حاصل برای ضریب همبستگی و مجموع مربعات خطا با داشتن مقادیر ۰/۹۸۵ و ۰/۶۵، بیانگر پیش بینی موفق شبکه در مدل سازی و کارایی شبکه عصبی مصنوعی در پیش بینی حذف یون سیانید از محلول می باشد.

مقاله

تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۰۶/۱۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۲/۱۸

جذب، سیانید، ZnO@MOF-199، شبکه عصبی مصنوعی

واژگان کلیدی



AMNC

Evaluation of Effectiveness Of The Artificial Neural Network For Modeling The Cyanide Ions Adsorption From Aqueous Solution Using ZnO@MOF-199 Nanoadsorbent

N, Ghasemi^{1*}, S. Rohani², R. Aghayari³

1. Associate Professor, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
2. Professor, Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Western Ontario, London, Canada
3. M.Sc. Student, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU),

Abstract

Cyanide is a by-product of various industrial chemical processes found in industrial effluents which must be treated before it is discharged into the environment. Industrial effluents containing cyanide is treated through different methods including physical, chemical and biological processes which are often too expensive. The aim of this study is to evaluate the application of Artificial Neural Network (ANN) in predicting the removal efficiency of cyanide ions from aqueous solutions by ZnO@MOF-199 nano-adsorbent. The research data was collected based on laboratorial study of important parameters involved in the Levenberg-Marquardt Back-propagation Artificial Neural Network Model (BP-LM) for prediction of cyanide removal efficiency including pH range from 5 to 9, contact time of 30 to 90 minutes and temperature range from 25 to 45 °C.

Parameters such as pH, temperature, contact time, adsorbent weight and sample volume were considered as input and cyanide removal efficiency as output data. In the comparison of different models, statistical criteria of correlation coefficient and sum of squared errors (SSE) were applied.

The obtained results, 0.985 for the correlation coefficient and 0.65 for the sum of squared errors, indicate a successful prediction of the network in modeling as well as the efficiency of neural network in predicting the removal efficiency of cyanide ions from the solution.

Keywords

Adsorption, Cyanide, ZnO@MOF-199, Artificial neural network

۱- مقدمه

آلاینده، ماده ای است که بیشتر در نتیجه فعالیت های صنعتی به مقادیر بیش از میزان مجاز در محیط پدیدار شده و بر محیط زندگی یا بر هر چیز ارزشمندی در محیط اثر مخرب می گذارد. خوشبختانه بشر در چند دهه اخیر تلاش های فنی و مهندسی خود را در جهت مبارزه جدی با افزایش آلودگی محیط زیست توسعه داده است. از جمله این روش ها می توان، به دام اندازی آلاینده ها، تبدیل و تغییر شیمیایی پسماندها و مواد زاید و فرآیندهای تبدیل مواد آلاینده به موادی با آلودگی کمتر را نام برد. سیانید ها از جمله آلاینده هایی هستند که بخش بزرگی از پساب های خروجی از کارخانجات کک سازی، صنایع تولید فلزات قیمتی و کارخانجات آبکاری فلزات را تشکیل می دهند [۱]. از سال ۱۹۹۵ با مهتمتر جلوه یافتن مسائل زیست محیطی و سهم بالای پساب های سیانیدی، تلاش دوباره ای برای حذف ترکیبات سیانیدی در شرایط مختلف صورت گرفته است [۲-۵]. سیانید ماده ای است که هم به طور طبیعی و هم به طور مصنوعی توسط بشر ساخته می شود و اکثر ترکیبات آن سمیت زیادی دارند. از جمله ترکیبات سیانید می توان به سیانید هیدروژن که به شکل گاز است و نیز نمک های سیانید مثل سیانید سدیم و سیانید پتاسیم اشاره کرد. بعضی از باکتری ها، قارچ ها و جلبک ها می توانند سیانید را تولید کنند. این عنصر هم در آب و هم در خاک و هوا وجود دارد. سیانید از طریق فرآیندهای صنعتی مثل آبکاری، رنگ سازی، صنایع دارویی، حشره کش ها و ظهور فیلم های عکاسی وارد آب می شود و از طریق نوشیدن، استنشاق و غذا خوردن وارد بدن می شود [۶]. در غلظت بالا بر روی قلب و مغز تأثیر سوء داشته و در مدت کوتاهی باعث ایجاد کما و سپس مرگ می شود. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) حداکثر میزان مجاز سیانید در آب را 0.02 ppm تعیین نموده است [۷-۸].

روش های مختلفی برای حذف سیانید محلول در پساب های صنعتی وجود دارد که شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی از جمله قلیایی کردن، کوآگولاسیون، اسمز معکوس، ترسیب شیمیایی، استخراج حلال، الکترولیز، تعویض یون، الکتروفیلتراسیون، جذب توسط کربن فعال و چهارچوب های آلی-فلزی و جدا کننده های غشایی و جذب الکترودیالیز می باشند [۹-۱۱]. اما این روش ها هر کدام معایب خاص خود را دارند که می توان به زمان بر بودن، هزینه نسبتا بالا، بازده کم، تولید لجن و تخلیه آن، تولید محصولات جانبی سمی، قابلیت استفاده مجدد از جاذب و داشتن مهارت های خاص اشاره کرد [۱۲-۱۳]. به همین دلیل کارایی انواع مختلفی از جاذب های طبیعی و سنتزی مانند کانی های رسی و کربن فعال توسط پژوهشگران برای حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت [۱۴-۱۶]. ولی به دلیل کم بودن ظرفیت جذب این جاذب ها و همچنین غیر اقتصادی بودن احیای آن ها، یافتن جاذبی جدید که توانایی ویژه برای جذب آلاینده ها آن هم از نوع ترکیبات آنیونی مانند سیانید از محلول آبی داشته باشد، همچنان مورد توجه زیاد قرار دارد. از این رو در دهه اخیر

نه تنها بکارگیری چارچوب های آلی-فلزی (MOF) بر پایه فلزات مختلف حاوی نانو ذرات فلزی در حذف انواع آلاینده زیست محیطی بطور خاصی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۵-۱۸] بلکه مدل سازی فرایندهای جذب، نیز نظر آنان را بخود جلب کرده است و چون مدل سازی با مدل های ریاضیاتی معمولی بسیار پیچیده و مشکل است برای همین استفاده از شبکه های عصبی مصنوعی در بدست آوردن روابط غیر خطی بین داده های ورودی و خروجی، بطور چشمگیری به مهندسی محیط زیست راه یافته است [۱۹-۲۲]. به همین منظور و با توجه به موارد فوق، مطالعه حاضر نیز به منظور بررسی کارایی شبکه عصبی مصنوعی پس انتشار پیش خور برای پیش بینی حذف سیانید موجود در محلول توسط نانو ذرات روی اکسید قرار داده شده بر روی چهارچوب های آلی-فلزی (ZnO@MOF-199) انجام شد.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد

در این مطالعه مواد شیمیایی زیر مورد استفاده قرار گرفتند: روی نیترات آبدار - (Sigma Aldrich) $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ، نقره نیترات (Sigma Aldrich) (AgNO_3) ، تیو اوره $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ ، مس نیترات (Merck) $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، پتاسیم سیانید (Sigma Aldrich) (KCN) ، پی-دی متیل آمینو بنزالرودانین $(\text{p-Dimethylaminobenzalrhodanine})$ ، بنزن-۱،۳،۵ تری کربوکسیلیک اسید (Fisher benzene) ، دی متیل فرم آلدهید $(\text{Merck } 1,3,5\text{-tricarboxylic acid})$ ، دی متیل فرم آلدهید $(\text{Merck } \text{Dimethylformamide (DMF)})$ ، متانول $(\text{Merck } \text{CH}_3\text{OH})$ ، اتانول $(\text{Merck } \text{C}_2\text{HOH})$ ، استون $(\text{Merck } \text{CH}_3\text{COCH}_3)$ ، سدیم هیدروکسید (NaOH) ، آب دیونیزه (Sigma Aldrich).

۲-۲- جاذب ZnO@MOF-199

برای تهیه جاذب ZnO@MOF-199 از همان نسبت ۱ به ۳ نانوذرات ZnO و MOF-199 که توسط مهرانی و همکاران [۲۳] سنتز شده بود استفاده گردید. در بشری ۱ گرم نانوذرات ZnO در ۵ میلی لیتر اتانول ریخته شد تا حالت فیزیکی آن خمیری گردد. سپس بشر حاوی خمیر مذکور در حمام اولتراسونیک مدل (WUC-D10H) Wise Clean) با توان ۱۵۰ وات، در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و ۳ گرم MOF-199 حل شده در ۵ میلی لیتر اتانول قطره قطره به آن اضافه گردید. پس از گذشت ۳۰ دقیقه جاذب حاصله کاملاً خشک و اتانول آن از بین برود.

۲-۳- اندازه گیری سیانید محلول

به منظور مطالعه و بررسی میزان حذف سیانید، محلولی با غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر سیانید (۲۵۰ ppm) از نمک KCN تهیه گردید.

قبولی باشد انجام می شود. فرایند یادگیری با دست یابی به این شرایط محقق شده است. حافظه و دانش شبکه توسط این وزن ها بیان می شود. در نهایت شبکه عصبی آموزش دیده می تواند متناسب با مجموعه جدید داده ها، برای پیش بینی خروجی ها بکار رود [۲۷-۲۵]. در این مطالعه از شبکه پرسپترون چندلایه (Multi-Layer Perception-MLP) و شبکه شعاعی (Radial Basis Function-RBF) استفاده گردید. لازم به ذکر است که این شبکه ها متداول ترین شبکه های عصبی مصنوعی پیش خور محسوب می شوند که معمولاً بوسیله الگوریتم انتشار به عقب Back Propagation (BP) آموزش داده می شوند.

در این الگوریتم خطای خروجی شبکه برآورد و به عقب (به داخل سیستم) انتشار یافته و بر این اساس وزن های انتخاب شده در مدل اصلاح می گردد. این فرایند مربوط به اصلاح وزن ها در تمام عناصر سیستم ادامه می یابد تا بهترین وزن ها که صحیح ترین خروجی را برای سیستم ایجاد می کند، شناسایی و انتخاب شوند. در حقیقت در این روش با تصحیح مرتب آزمون و خطا وزن های مناسب بدست می آید. مفهوم حالتی که مناسب ترین وزن ها بدست آمده است، این است که مدل آموزش کافی دیده است و لذا وزن های مربوط تثبیت شده و در مورد داده های ورودی جدید که در قالب داده های مربوط به کارایی مدل است اعمال می گردد. در این حالت با مقایسه نتایج مدل با مقادیر مشاهده شده، در مورد کارایی مدل قضاوت می شود [۲۹-۲۸]. مراحل آموزش به کمک این الگوریتم عبارتند از: (الف) اختصاص ماتریس وزن تصادفی به هریک از اتصالات (ب) انتخاب بردار ورودی و خروجی متناسب با آن (پ) محاسبه خروجی نرون در هر لایه و در نتیجه محاسبه خروجی نرون ها در لایه خروجی (ت) به هنگام سازی وزن ها به روش انتشار خطای شبکه به لایه های قبل که خطای یاد شده ناشی از اختلاف بین خروجی واقعی و خروجی محاسبه شده است. (ث) ارزیابی عملکرد شبکه آموزش دیده به کمک برخی شاخص های تعریف شده مانند میانگین مربعات خطا (Mean Square Error-MSE) و ضریب همبستگی.

در طراحی ساختار مدل با توجه به تعداد متغیر های ورودی، تعداد بهینه ی نرون های لایه ورودی و خروجی با استفاده از شبکه عصبی غیر نظارت شده (Self-Organizing Map-SOM) تعیین شد. در این شبکه تعداد نرون های برنده مشخص شد و سپس در شبکه عصبی پرسپترون چندلایه (MLP) و شبکه شعاعی (RBF) مورد استفاده قرار گرفت.

برای مقایسه مدل های شبکه عصبی مصنوعی از معیارهای آماری ضریب همبستگی و مجموع میانگین مربعات خطا استفاده شد. در معادلات (۱) و (۲) روابط مربوط به ضریب همبستگی و مجموع مربعات خطا ارائه شده است [۳۱-۳۰].

اندازه گیری سیانید باقیمانده در محلول نیز مطابق با استاندارد APHA Method 4500-CN: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater انجام گرفت [۲۴]. در بخش استاندارد مذکور، روش تیتراسیون و معرف های لازم (پی - دی متیل آمینو بنزالرودامین)، آورده شده است.

۲-۴- بررسی تاثیر عوامل موثر بر حذف سیانید از محلول آبی توسط جاذب ZnO@MOF-199

جهت بررسی عوامل موثر در حذف سیانید از محلول آبی، از داده های تجربی اثرات pH، زمان واکنش، دمای واکنش، از داده های ۲۷ آزمایش انجام شده توسط مهرانی و همکاران [۲۳] استفاده شد (جدول ۱). آزمایش ها با نسبت های متغیر از دمای واکنش (۲۵، ۳۵، ۴۵ °C)، زمان واکنش (۹۰، ۶۰، ۳۰ min) و pH (۹، ۷، ۵) بودند و مقدار جاذب (۲۵۰/گرم) و غلظت پساب (۲۵ میلی لیتر ppm) در تمامی آزمایش ها ثابت در نظر گرفته شده بود. دمای واکنش توسط حمام اولتراسونیک و برای تنظیم pH از استیک اسید سدیم هیدروکسید استفاده شد.

جهت تعیین نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) ۰/۳ گرم از نانو جاذب به ۶ ارلن مایر حاوی ۵۰ میلی لیتر NaCl ۰/۰۱ مولار با pH اولیه برابر با ۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ اضافه و تغییرات نهایی pH پس از گذشت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm اندازه گیری و در برابر pH اولیه رسم و محل تلاقی این دو به عنوان pH_{ZPC} در نظر گرفته شد.

۲-۵- شبکه عصبی مصنوعی

شبکه های عصبی زیر مجموعه ای از تکنیک های هوش مصنوعی بوده که امروزه در گستره وسیعی برای بکارگیری در حل بسیاری از مسائل، شامل حافظه های ارتباط دهنده، بهینه سازی، پیش بینی، تشخیص و کنترل رایج شده اند. ساختار و عملکرد ANN از مغز انسان تقلید کرده و از اجزای ساختاری ساده و با یک ارتباط پیچیده که به عنوان نرون با نود شناخته می شوند، تشکیل شده است. به هر مجموعه از این نرون یا نودها یک لایه گفته می شود. هر شبکه عصبی معمولاً از سه لایه ورودی، پنهان و خروجی تشکیل شده است. لایه ورودی اطلاعات را دریافت کرده مشابه متغیر مستقل عمل می کند، لایه خروجی نیز مانند متغیر وابسته عمل کرده و تعداد نرون هایش بستگی به تعداد متغیر وابسته دارد اما بر خلاف لایه های ورودی و خروجی، لایه پنهان اصلی ترین بخش پردازش شبکه عصبی را بعهده دارد که می تواند شامل چندین لایه و نرون های متنوع باشد. بهترین روش و تکنیک برای تعیین تعداد نرون مخفی، آزمون و خطا می باشد. آموزش هر شبکه با دریافت مثال ها انجام می شود. آموزش، فرآیندی است که در نهایت منجر به یادگیری می شود.

یادگیری شبکه، زمانی که وزن های ارتباطی بین لایه ها چنان تغییر کند که اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده و محاسبه شده در حد قابل

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تاثیر عوامل موثر بر حذف سیانید توسط نانوجاذب

با توجه به نتایج بدست آمده برای حذف سیانید در شرایط مختلف آزمایشگاهی (جدول شماره ۲) به خوبی مشهود است که با افزایش مدت زمان تماس، افزایش دما و کاهش pH، میزان حذف سیانید بهبود می یابد.

با توجه به جدول (۲) و شکل (۱) بهترین شرایط آزمایشگاهی برای جذب به ترتیب مربوط به نمونه های ۷، ۱۷، ۲۶، ۱۶ و ۲۵ می باشد. در مطالعات جذب با توجه به اینکه حذف آلاینده ها در سطح مواد جاذب رخ می دهد خصوصیات سطحی جاذب ها و عوامل موثر بر آن

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n ((y_{obs})_i - (y_{obs}^-)) \times ((y_{est})_i - (y_{est}^-))}{\sqrt{\sum_{i=1}^n ((y_{obs})_i - (y_{obs}^-))^2 \sum_{i=1}^n ((y_{est})_i - (y_{est}^-))^2}} \quad (1)$$

$$MSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((y_{est})_i - (y_{obs})_i)^2}{n}} \quad (2)$$

در این معادلات، y_{obs} مقادیر واقعی (مشاهده شده)، y_{obs}^- میانگین مقادیر واقعی، y_{est} مقادیر خروجی مدل (برآورد شده)، y_{est}^- میانگین مقادیر خروجی مدل و n : تعداد خروجی می باشد [۳۱].

جدول ۱: شرایط آزمایش برای بررسی عوامل موثر بر جذب سیانید از محلول آبی توسط نانوجاذب ZnO@MOF-199

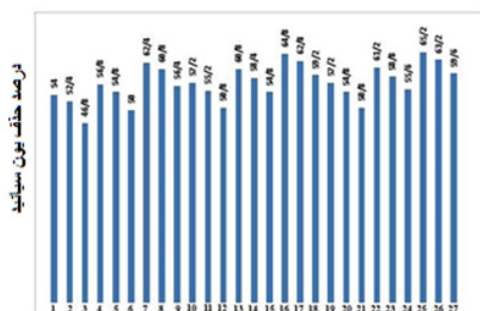
نمونه	حجم پساب ml	مقدار جاذب g	زمان min	pH	دما °C
۱	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۲۵
۲	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۲۵
۳	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۲۵
۴	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۳۵
۵	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۳۵
۶	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۳۵
۷	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۴۵
۸	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۴۵
۹	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۴۵
۱۰	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۲۵
۱۱	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۲۵
۱۲	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۲۵
۱۳	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۳۵
۱۴	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۳۵
۱۵	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۳۵
۱۶	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۴۵
۱۷	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۴۵
۱۸	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۴۵
۱۹	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۲۵
۲۰	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۲۵
۲۱	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۲۵
۲۲	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۳۵
۲۳	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۳۵
۲۴	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۳۵
۲۵	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۴۵
۲۶	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۴۵
۲۷	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۴۵

تبادل بارهای الکتریکی سطح جاذب و در نتیجه میزان جذب آلاینده های مختلف بر سطح جاذب خواهد بود. بر همین اساس نتایج حاصل از این مطالعه نشان می دهد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۵ به ۹ باعث کاهش میزان جذب سیانید می گردد. علت این پدیده

نقش بسیار مهمی در جذب خواهد داشت. یکی از مهمترین عوامل محیطی موثر در میزان جذب آلاینده ها در سطح جامد وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می باشد که خود تابعی از pH محیط واکنش است. تغییرات pH باعث تغییر در

جدول ۲: درصد حذف سیانید از محلول آبی توسط نانوجاذب ZnO@MOF-199 در شرایط مختلف آزمایشگاهی

نمونه	حجم پساب ml	مقدار جاذب g	زمان min	pH	دما °C	درصد حذف سیانید
۱	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۲۵	۵۴/۰
۲	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۲۵	۵۲/۴
۳	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۲۵	۴۶/۸
۴	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۳۵	۵۶/۸
۵	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۳۵	۵۴/۸
۶	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۳۵	۵۰/۰
۷	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۵	۴۵	۶۲/۴
۸	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۷	۴۵	۶۰/۸
۹	۲۵	۰/۲۵	۳۰	۹	۴۵	۵۶/۴
۱۰	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۲۵	۵۷/۲
۱۱	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۲۵	۵۵/۲
۱۲	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۲۵	۵۰/۸
۱۳	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۳۵	۶۰/۸
۱۴	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۳۵	۵۸/۴
۱۵	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۳۵	۵۴/۸
۱۶	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۵	۴۵	۶۴/۸
۱۷	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۷	۴۵	۶۲/۸
۱۸	۲۵	۰/۲۵	۶۰	۹	۴۵	۵۹/۲
۱۹	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۲۵	۵۷/۲
۲۰	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۲۵	۵۴/۸
۲۱	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۲۵	۵۰/۸
۲۲	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۳۵	۶۱/۲
۲۳	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۳۵	۵۸/۸
۲۴	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۳۵	۵۵/۶
۲۵	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۵	۴۵	۶۵/۲
۲۶	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۷	۴۵	۶۳/۲
۲۷	۲۵	۰/۲۵	۹۰	۹	۴۵	۵۹/۶



شکل ۱: میزان حذف سیانید در شرایط آزمایشگاهی

با توجه به اطلاعات جدول ۲ در بررسی پارامترهای موثر بر روی حذف سیانید توسط نانوجاذب و داده های درصد حذف بدست آمده ، با افزایش دما میزان حذف سیانید توسط جاذب نیز افزایش یافته است که بیانگر گرماگیر بودن این واکنش است احتمالاً جذب یون ها نیازمند یک فرآیند نفوذی است و افزایش دما یک عامل مطلوب برای انتقال یون ها به درون ذرات جاذب است. در مطالعه دیپیمی و همکاران نیز افزایش دما بعنوان یک عامل مطلوب در جذب یون های سیانید با استفاده از گل قرمز فعال شده گزارش شده است [۳۸].

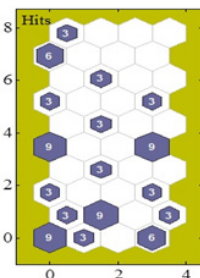
۳-۲- عملکرد شبکه عصبی مصنوعی

همان طور که قبلاً اشاره شد در این بررسی از شبکه عصبی پیش رو با چند لایه و الگوریتم آموزشی پسا انتشار خطا - لونیبرگ مارکوارت (BP-LM) برای مدل سازی سیستم حذف استفاده شد. پارامترهای pH، مدت زمان، دما، حجم نمونه و وزن جاذب به عنوان داده های ورودی و راندمان حذف سیانید به عنوان پارامتر هدف انتخاب گردیدند (شکل ۲).

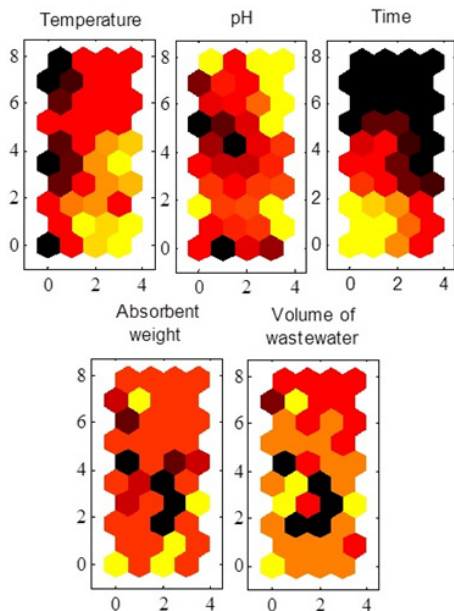
در مدل، ابتدا داده های ورودی از قبیل دما (درجه سانتی گراد)، حجم نمونه (میلی لیتر)، pH، زمان (دقیقه) و وزن جاذب (گرم) به صورت ستونی وارد صفحه اکسل شد سپس مقادیر راندمان حذف سیانید

به ساختار آنیونی سیانید و pH_{ZPC} نانو جاذب ارتباط دارد. مطالعات نشان داده است در pH معادل با pH_{ZPC} بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب دارای تعادل بوده و بار در سطح جاذب صفر بوده اما در pH بالاتر از pH_{ZPC} بار الکتریکی غالب در سطح جاذب دارای بار منفی و پایین تر از pH_{ZPC} بار الکتریکی غالب در سطح جاذب بار منفی است با توجه به اینکه pH_{ZPC} نانو جاذب مورد مطالعه ۶/۸ تعیین گردید می توان گفت که در pH بالاتر از ۶/۸ بار سطحی غالب در سطح نانو جاذب منفی است که این امر به دلیل تجمع آنیون های هیدروکسیل در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل اینکه سیانید هم ماهیت آنیونی دارد انتظار می رود که به دلیل هم بار بودن و ایجاد دافعه میان جاذب و جذب شونده راندمان حذف کاهش یابد که همین گونه است و در pH برابر ۹ میزان درصد حذف به ۵۹/۶ درصد می رسد. اما در زیر نقطه pH_{ZPC} بار الکتریکی در سطح جاذب مثبت است و به دلیل ایجاد جاذبه بین جاذب و جذب شونده راندمان حذف افزایش پیدا می کند. نتیجه بدست آمده تطابق خوبی با نتایج به دست آمده از مطالعه کیانی و همکاران نشان می دهد [۳۲-۳۳]. همانطور که مشهود است با توجه به جدول (۲) و شکل (۱) کاملاً مشهود است که pH بهینه برابر ۵ می باشد که با یافته های سمرقندی و همکاران نیز تطابق خوبی دارد [۳۴-۳۵].

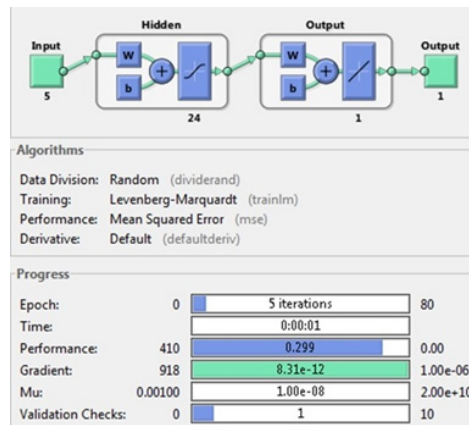
زمان مورد نیاز برای تعامل بین نانو جاذب و جذب شونده عامل مؤثر دیگری است که در مطالعات جذب بررسی می شود. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته و پس از ۹۰ دقیقه به تعادل می رسد. دلیل این امر را نیز می توان افزایش زمان تماس ماده جاذب و آلاینده در نظر گرفت. همچنین واضح است که در زمان های اولیه جذب، تعداد زیادی از سایت های سطحی جاذب در دسترس جذب شونده است ولی با گذشت زمان سایت های سطحی باقیمانده به سختی اشغال می شوند؛ زیرا نیروی دافعه بین جذب شونده و جسم جاذب افزایش می یابد [۳۶]. خرد پیشه و همکاران نیز زمان بهینه برای حذف سیانید از فاضلاب صنعتی را تحت فرآیند ترسیب شیمیایی و الکتروشیمیایی ۹۰ دقیقه گزارش کرده اند که با زمان بدست آمده در این مطالعه تطابق کامل دارد [۳۷].



شکل ۳: تعداد نرون ها و داده های استفاده شده برای آن ها



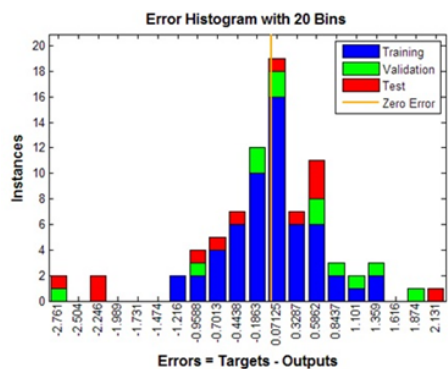
شکل ۴: فعالیت نرون ها برای پارامترهای مؤثر در راندمان حذف سیانید



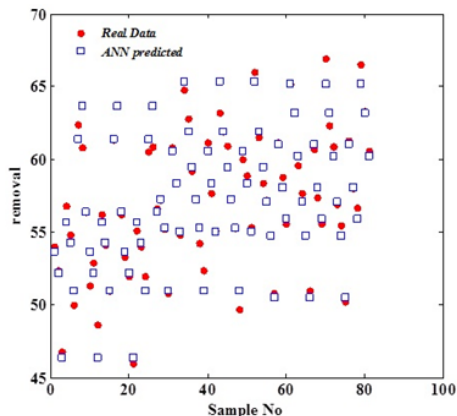
شکل ۲: عملکرد کلی شبکه عصبی همراه با ورودی ها و خروجی ها

حذف را پیش بینی نماید. به عبارت دیگر، زمانی که مقادیر پیش بینی شده با مقادیر آزمایشگاهی متناظرشان یکسان باشند باید تابع خط ۴۵ درجه باشند [۳۰]. هر چه قدر پراکندگی مقادیر حول خط $Y=X$ کمتر باشد عملکرد سیستم بهتر و راندمان ارزیابی شده بهتر بوده و دارای دقت بالایی می باشد. در علم آمار، این پراکندگی با ضریب همبستگی نشان داده می شود. اگر ضریب همبستگی به عدد یک نزدیک باشد به این مفهوم می باشد که مقادیر پیش بینی شده برای مدل و اندازه گیری شده در آزمایشگاه یکسان می باشند. همانطور که از نمودار پیداست ضریب همبستگی برای داده های آموزش، تست، صحت سنجی و کلیه داده ها به ترتیب ۰/۹۹۳، ۰/۹۷، ۰/۹۶۲ و ۰/۹۸۵ می باشد که نشان می دهد که پیش بینی با موفقیت بالایی صورت گرفته است. نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد هر کدام از داده های اختصاص داده شده به قسمت های آموزش، صحت سنجی، تست و کلیه داده ها با شاخص ارزیابی مجموع مربعات خطا در شکل (۵a) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود مجموع مربعات خطا برای داده های آموزش، تست، صحت سنجی و کلیه داده ها به ترتیب برابر با ۰/۲۵، ۱/۴۸، ۲/۲۹ و ۰/۶۵ می باشد که بسیار مطلوب است.

شکل (۵b) نشان می دهد که طی ۵ تکرار متوالی بهترین نتیجه در تکرار ۴ رخ داده است. همان طور که دیده می شود مجموع مربعات خطا برای داده های آموزش، صحت سنجی و تست تا تکرار ۴ روند نزولی داشته و در تکرار ۴ متوقف شده است. با ادامه تکرار مقادیر



شکل ۶: هیستوگرام داده های حاصل شده برای شبکه انتخابی



شکل ۷: مقایسه مقادیر آزمایشگاهی و پیش بینی شده راندمان حذف سیانید برای نمونه های مورد بررسی توسط شبکه عصبی

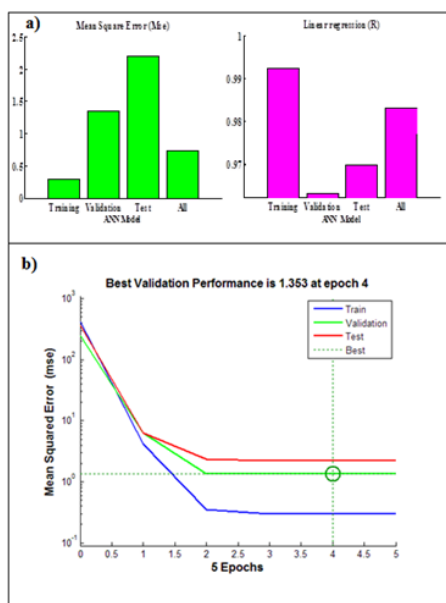
توسط نانوجاذب نیز در همان صفحه به عنوان داده های خروجی برای مدل تعریف شد.

بعد از مشخص شدن داده های ورودی و خروجی مدل، داده ها به سه قسمت داده های آموزش، اعتبار سنجی و تست تقسیم شدند. ۸۰٪ داده ها برای آموزش، ۱۰٪ برای اعتبار سنجی و ۱۰٪ داده ها برای آزمون در نظر گرفته شدند. همچنین برای کاهش خطاها و افزایش دقت در برآورد وزن های شبکه و مقادیر پیش بینی شده برای هر یک از مراحل آموزش، اعتبار سنجی و تست شبکه ۱۰ مرتبه تکرار در نظر گرفته شد.

با توجه به شکل ۳ نیز کاملاً مشهود است که تعداد داده ها در شبکه عصبی SOM مورد بررسی برای نرون ۲۴ اختصاص داده شده است که با تعداد ۹ داده می باشد.

در شبکه عصبی غیر نظارت همان طور که در شکل ۴ دیده می شود نرون ها با ابعاد منظم کنار هم تشکیل شده اند. هر نرون با نرون همسایه خود در ارتباط بوده و به هم متصل می باشد. در این شکل که برای پارامترهای متفاوت به طور جداگانه رسم شده است هر چه نرون ها سیاه تر باشند فاصله آن ها بیشتر و هر چه روشن تر باشد فاصله نرون ها کم تر از یکدیگر است. بنابر این به عنوان نمونه برای داده های دما نرون ها ۱-۵-۲۱-۳۷ فاصله بیشتری از هم داشته و نرون های ۲۴-۳۴-۳۶-۴۰ دارای فاصله کمتری می باشد. هر چه رنگ تیره تر باشد تحرک نرون کمتر بوده و هر چه روشن تر باشد تحرک آن بیشتر می باشد.

شکل (۵a) نشان دهنده مقادیر پیش بینی شده برای بازدهی سیستم حذف در مقابل مقادیر بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی می باشد. همانطور که مشخص است داده های نمودار از خط $Y=X$ پیروی می نمایند که نشان می دهد شبکه توانسته است با دقت بالایی بازدهی



شکل ۵: a) مقادیر حاصل شده مجموع مربعات خطا و ضریب همبستگی برای شبکه عصبی انتخاب شده، b) نمایش مجموع مربعات خطا برای شبکه عصبی انتخابی

۵- مراجع

- [1] M. Pirmoradi, S. Hashemian, M.R. Shayešteh, Kinetics and thermodynamics of cyanide removal by ZnO@ NiO nanocrystals. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 27(2017), 1394-1403.
- [2] F. Marahel, M. Ghaedi, A. Ansari, Zinc Oxide Nanoparticles Loaded on Activated Carbon and Its Application for Adsorption Removal of Uric Acid. Synth. React. Inorg. Me. 45(2015), 1387-1395.
- [3] R. Noroozi, T. J. Al-Musawi, H. Kazemian, E. M. Kalhori, M. Zarrabi, Removal of cyanide using surface-modified Linde Type-A zeolite nanoparticles as an efficient and eco-friendly material. Journal of Water Process Engineering. 21(2018), 44-51.
- [4] F. Joodaki, S. Azizian, S. Sobhanardakani, Synthesis of nanostructured ZnO loaded on carbon cloth as high potential adsorbent for copper ion. Desalin. Water Treat. 55(2015), 596-603.
- [5] H. Nourmoradi, A. R. Ghiasvand, Z. Noorimotlagh, Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. Desalin. Water Treat. 55(2015), 252-262.
- [6] E. Jaszczak, Ż. Polkowska, S. Narkowicz, J. Namieśnik, Cyanides in the environment analysis problems and challenges. Environ. Sci. Pollut. R. 24(2017), 15929-15948.
- [7] H. Fredy, Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite. Int. J. Environ. Pollut. 22(2004), 732-739.
- [8] F. Anna, Public health goal for cyanide in drinking water. California Environmental Protection Agency (CEPA), December (1997), 2-3.
- [9] A. Bozzi, I. Guasaquillo, J. Kiwi, Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts. Appl. Catal. B-Environ. 51 (2004), 203-211.
- [10] S.H. Do, Y.H. Jo, H.D. Park, S.H. Kong, Synthesis of iron composites on nano-pore substrates: Identification and its application to removal of cyanide. Chemosphere. 89 (2012), 1450-1456.
- [11] A. Jonidi-Jafari, S. Golbaz, R. Rezaei-Kalantary, Concurrent removal of cyanide and hexavalent chro-

مجموع مربعات خطا روند ثابتی دارد.

شکل ۶ نشان می دهد که بیشتر داده های موجود به قسمت آموزش اختصاص داده شده است و بیشتر حول خط مبنا قرار گرفته اند که نشان از پیش بینی درست شبکه می باشد. بیشترین و کمترین تفاضل بین مقادیر پیش بینی شده و آزمایشگاهی در حدود ۲/۷۶- و ۲/۱۳ بوده که بسیار نرمال می باشد. درصد داده های اختصاص داده شده به صحت سنجی و تست با هم برابر بوده است. همان طور که در شکل ۷ دیده می شود مقادیر آزمایشگاهی و پیش بینی شده راندمان حذف سیانید با تعداد نمونه های انجام شده نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود مقادیر داده های آزمایشگاهی و پیش بینی شده تقریباً بر هم منطبق بوده است. نتایج حاصل شده در شکل ۷ را می توان این گونه توجیه کرد که خطای خروجی مدل به عقب و به داخل سیستم برگردانده می شود تا تجدید و تنظیم وزن های لایه های پنهان انجام گیرد.

در این حالت با تصحیح پیوسته خطا وزن های مناسب برای سیستم به دست می آید [۳۹].

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه حذف یون سیانید موجود در محلول های آبی توسط نانو جاذب ZnO@MOF-199 و عوامل تاثیر گذار بر فرایند حذف از قبیل pH، زمان تماس و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای پیش بینی مقادیر سیانید حذف شده از محلول آبی از مدل شبکه عصبی مصنوعی پسا انتشار خطا - لونیبرگ مارکوارت (BP-LM) استفاده شد. نتایج نشان داد که با کاهش pH و افزایش زمان تماس و دمای واکنش راندمان حذف سیانید توسط نانو جاذب مذکور افزایش می یابد و مدل شبکه عصبی ارائه شده در توافق خوبی با مشاهدات واقعی و نتایج آزمایشگاهی است. تحلیل نتایج نیز نشان داد که مدل شبکه ی عصبی ارائه شده با مجموع مربعات خطا و ضریب هم بستگی بالا برای داده های آموزش، تست، صحت سنجی و کلیه داده ها به ترتیب برابر با (۰/۲۵، ۱/۴۸، ۲/۲۹، ۰/۶۵) و (۰/۹۹۳، ۰/۹۷، ۰/۹۶۲، ۰/۹۸۵) می باشد که بسیار مطلوب است و نشان می دهد که پیش بینی با موفقیت بالایی صورت گرفته است و مدل مذکور از توانمندی خوبی در پیش بینی سیانید حذف شده توسط جاذب ZnO@MOF-199 برخوردار است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک بابت فراهم نمودن شرایط انجام این تحقیق کمال تشکر و قدر دانی را دارند.

- mium from aqueous solution by coagulation and flocculation processes. *Journal of Health And Hygiene*. 4, (2014), 312-320.
- [12] X. Dai, P. L. Breuer, Cyanide and copper cyanide recovery by active carbon. *Minerals Engineering*. 22(2009), 469-476.
- [13] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 127-133.
- [14] J. K. Mbadcam, H. M. Ngomo, C. Tcheka, A. N. Rahman, H. S. Djoyo, D. Kouotou, Batch Equilibrium Adsorption of Cyanides from Aqueous Solution onto Copper and Nickel-Impregnated Powder Activated Carbon and Clay. *Journal of European Psychology Students* 3(2009), 53.
- [15] N. Adhoum, L. Monser, Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chem. Eng. Process.* 41(2002), 17-21.
- [16] H. Deveci, I. Alp, T. Uslu, Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. *Int. J. Miner. Process.* 79(2006), 198-208.
- [17] J. Wen, Y. Fang, G. Zeng, Progress and Prospect of Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution Using Metal-Organic Frameworks: A Review of Studies From the Last Decade. *Chemosphere*. 201(2018), 627-643.
- [18] Y.Y. Xiong, J.Q. Li, L. Gong, X.F. Feng, L.N. Meng, L. Zhang, P.P. Meng, Using MOF-74 for Hg²⁺ removal from ultra-low concentration aqueous solution. *J. Solid. State. Chem.* 246(2017), 16-22.
- [19] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells. *J. Hazard. Mater.* 153(2008), 1288-1300.
- [20] D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, A. Dawiec, A. Bhatnagar, Biosorption of copper (II) ions by flax meal: Empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. *Ecol. Eng.* 83(2015), 364-379.
- [21] R. Andayesh, M. Zargaran, Predicting the Removal Amount of Aqueous Thiocyanate Anions by Titanium Dioxide Nanoparticles Using Novel Artificial Neural Network Methods. *Egyptian Journal of Chemistry*. 63(2020), 633-652.
- [22] P.R. Souza, G.L. Dotto, N.P.G. Salau, Artificial neural network (ANN) and adaptive neuro-fuzzy interference system (ANFIS) modelling for nickel adsorption onto agro-wastes and commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(2018), 7152-7160.
- [23] P. Mehrani, N. Ghasemi, M. Ramezani, Synthesis and characterization of metal organic framework based on copper particles for storage of zinc oxide nanoparticles. *Bulg. Chem. Commun.* 50(2018), 97-101.
- [24] C. Lorpaiboon, W. Lorpaiboon, M. Dangkulwanich, A membraneless gas-trapping device for cyanide detection and quantification. *Anal. Methods*. 12(2020), 2009-2015.
- [25] W. Lin, L. Jing, Z. Zhu, Q. Cai, B. Zhang, Removal of Heavy Metals from Mining Wastewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF): Experimental Investigation and Monte Carlo-Based Artificial Neural Network Modeling. *Water. Air. Soil. Poll.* 228(2017), 206.
- [26] A. Abdullah, A. Mansor Bin, A. Naif Mohammed, K. Halimah Mohamed, H. Mohd Zobir, I. Nor Azowa, Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results. Phys.* 7(2017), 723-731.
- [27] N. Deihimi, M. Irannajad, B. Rezai, Prediction of removal percentage and adsorption capacity of activated red mud for removal of cyanide by artificial neural network. *Geosystem Engineering*. 21(2018), 1-9.
- [28] G.B. Sahoo, C. Ray, Predicting flux decline in crossflow membranes using artificial neural networks and genetic algorithms. *J. Membrane. Sci.* 283(2006), 147-157.
- [29] M.S. Podder, C.B. Majumder, Prediction of phycoremediation of As (III) and As (V) from synthetic wastewater by *Chlorella pyrenoidosa* using artificial neural network. *Applied Water Science*. 7(2017), 3949-3971.
- [30] N. Ghasemi, R. Aghayari, H. Maddah, Designing an artificial neural network using radial basis

function to model exergetic efficiency of nanofluids in mini double pipe heat exchanger. *Heat Mass Transfer*. 54(2018), 1707-1719.

[31] H. Nourbakhsh, Z. Emam-Djomeh, M. Omid, H. Mirsaedghazi, S. Moini, Prediction of red plum juice permeate flux during membrane processing with ANN optimized using RSM. *Comput. Electron. Agr.* 20(2014), 1-9.

[32] G.H. Moussavi, R. Khosravi, Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J. Hazard. Mater.* 183(2010),724-730.

[33] M. Kiani, M.T. Mahvi, Removing Cyanide from Aqueous Solutions using Iron Nano Particle Resin(Lewatit FO36), *The Journal of Toloo-e-behdasht*. 12 (2014)104-112.

[34] H.K. Kwon, S.H. Woo, J.M. Park, Degradation of tetracyanonickelate (II) by *Cryptococcus humicola* MCN2. *FEMS Microbiology Letters*. 214, (2002), 211-216.

[35] S. Tian, Y. Li, X. Zhao, Cyanide removal with a copper/active carbon fiber Cathode via a combined oxidation of a Fenton-like reaction and in situ generated copper oxides at anode. *Electrochim. Acta*.180(2015) ,746-755.

[36] F. Gönen, D.S. Serin, Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *Afr. J. Biotechnol.* 11 (2014) 1250-8.

[37] Zohre Kheradpisheh , Hossein Movahedian Attar, Majid Salehi, Comparison of Removal Efficiency of Cyanide by Chemical and Electrochemical Precipitation Process from Industrial Wastewater, *Ofoogh-e-Danesh; Journal of Gonabad University of Medical Sciences*. 18 (2012) 71-78.

[38] N. Deihimi, M. Irannajad, B. Rezai, Equilibrium and kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud. *J. Environ. Manage.* 227(2018), 277-285.

[39] N. Ghasemi, S. Rohani, Optimization of cyanide removal from wastewaters using a new nano-adsorbent containing ZnO nanoparticles and MOF/Cu and evaluating its efficacy and prediction of experimental results with artificial neural networks. *J. Mol. Liq.* 285(2019), 252-269.