

بررسی قابلیت سونو فتوراکتور غشایی پیوسته در تخریب آلاینده آلی: مدل سازی با

شبکه عصبی مصنوعی

محسن شیدائی*، محمد رضا زنگویی، وحید وطن پور

تهران، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۲۵

چکیده

در این کار تخریب راکتیو نارنجی ۲۹ با استفاده از فرآیند سونو فتوراکتور غشایی (SPMR) پیوسته متشکل از نانو ذرات $N-TiO_2$ ، لامپ (های) تابش مرئی و پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) انجام گردید و فرآیند فوق با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی مدل سازی شد. تاثیر متغیرهای عملیاتی شامل دوز کاتالیست، غلظت آلاینده، pH، توان لامپ نور مرئی و زمان فرآیند در راندمان تخریب سونو فتوکاتالیستی آلاینده مدل بررسی شد. افزایش در راندمان رنگزدائی با کاهش pH و افزایش شدت تابش مرئی مشاهده شد. نتایج بدست آمده از مدل سازی فرآیند نشان داد که شبکه عصبی مصنوعی توانایی مدل سازی فرآیند تخریب سونو فتوکاتالیستی با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰.۹۹۵۶ را دارد. مقایسه تاثیر نسبی هر یک از متغیرهای مورد بررسی، حاکی از بیشتر بودن تاثیر زمان فرآیند و مقدار کاتالیست نسبت به سایر متغیرها بود.

کلمات کلیدی: سونو فتوراکتور غشایی، نانوذرات $N-TiO_2$ ، غشاء PVDF، شبکه عصبی مصنوعی.

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب (چشمه ها، رودخانه ها، آبهای زیر زمینی) تهدیدی جدی علیه سلامت انسانها است، به ویژه هنگامیکه این منابع آلوده برای آشامیدن، شستشو و یا آبیاری محصول های کشاورزی مورد استفاده قرار بگیرند. یکی از روشهای کاهش آلودگی این منابع گسترش و استفاده از فرآیندهای تصفیه موثر برای آبهای آلوده می باشد.

فرآیندهای اکسایش پیشرفته بعنوان گروهی از روش های مؤثر و پر کاربرد برای حذف آلاینده های آلی از منابع آبی آلوده محسوب می شوند. این فرآیندها به فرآیندهای فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و یا فتوکاتالیستی اطلاق می شوند که در آنها رادیکال های فعال آزاد مثل رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می گردند [۱]. این رادیکال های آزاد قدرت اکسید کنندگی زیادی داشته و توانایی تخریب و معدنی سازی کامل آلاینده های آلی (تجزیه معدنی به CO_2 و H_2O و غیره) را دارند [۲]. فرآیند تخریب فتوکاتالیستی یکی از روش های اکسایش پیشرفته است که به طور گسترده برای تجزیه مواد آلی در آب آلوده مورد استفاده قرار می گیرد در این روش از نیمه رساناهایی که فعالیت فتوکاتالیستی دارند مانند TiO_2 و ZnO و همچنین از منبع نور با انرژی کافی برای فعال سازی نیمه رسانا استفاده می شود.

از میان فتوکاتالیست هایی که تاکنون شناخته شده اند TiO_2 به دلیل اینکه از نظر بیولوژیکی و شیمیایی غیر فعال می باشد، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب فوق العاده کم محلول می باشد، قیمت پایینی دارد و قابل دسترس است، می تواند برای کاربردهای زیست محیطی بهترین انتخاب باشد [۲-۳].

با وجود تمامی محاسن ذکر شده عواملی نیز وجود دارند که کاربرد TiO_2 را به عنوان فتوکاتالیست در مقیاس صنعتی و از نظر اقتصادی دچار محدودیت می کنند. برخی از این عوامل عبارتند از جداسازی ذرات TiO_2 سوسپانسه شده از محلول تصفیه شده و محدود بودن فعالیت فتوکاتالیستی این ترکیب به ناحیه ماوراء بنفش. به منظور اصلاح خواص و بالا بردن کارایی این ماده تلاش های زیادی انجام شده است.

دوپه کردن نیتروژن به ساختار کریستالی TiO_2 و بکارگیری سونوفتوراکتور غشایی (SPMR) که ترکیب اکسیداسیون سونوفتوکاتالیستی و فیلتراسیون غشایی است روش هایی هستند که در این کار تحقیقاتی به منظور رفع مشکلات ذکر شده TiO_2 برای تخریب آلاینده مدل راکتیو نارنجی ۲۹ استفاده شدند. همچنین مدلسازی فرآیند و مقایسه اثر متغیرهای مستقل بر روی راندمان تخریب سونوفتوکاتالیستی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی در این کار تحقیقاتی انجام گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف های مورد استفاده

نانو ذره ی Degussa P25- TiO_2 با اندازه متوسط ذرات ۲۱ nm از شرکت اونیک آلمان خریداری شد. اوره با درصد خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck به عنوان پیش ماده ی نیتروژن تهیه و استفاده شد. بقیه مواد شیمیایی با درجه خلوص زیاد تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

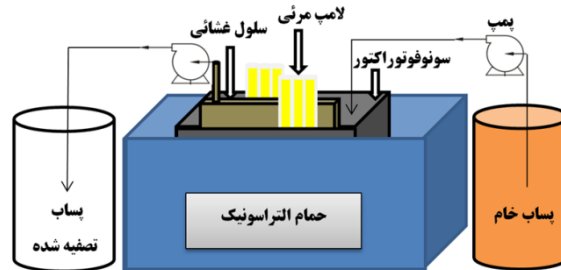
۲-۲- تهیه N- TiO_2

در این کار ابتدا فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در ناحیه نور مرئی با دوپه کردن نیتروژن در ساختار کریستالی آن تقویت شد. برای این منظور از اوره بعنوان پیش ماده فعال کننده با نسبت ۶ به ۱ نسبت به TiO_2 ، دمای $450^\circ C$ و مدت فعالسازی ۵ ساعت استفاده شد. فتوکاتالیست TiO_2 فعال شده در ناحیه نور مرئی با استفاده از آنالیزهای طیف بازتاب نفوذی (DRS) و مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ارزیابی شد.

۲-۳- تخریب سونو فتو کاتالیستی

به منظور تخریب سونوفتوکاتالیستی ترکیب آلی رنگزا از سونوفتوراکتور غشایی که تصویر آن در شکل ۱ نمایش داده شده است استفاده گردید. در هر آزمایش محلول حاوی آلاینده با غلظت مشخص با دبی تعیین شده وارد سونوفتوراکتور حاوی نانوذرات $N-TiO_2$ ، لامپ مرئی و سل غشایی شد و پس از تخریب آلاینده طی فرآیند تخریب سونوفتوکاتالیستی، پساب تصفیه شده با

استفاده از سلول غشائی از نانوذرات کاتالیست جدا شد. غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۲۹ بعنوان آلاینده مدل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و نمودار کالیبراسیون غلظت/ جذب در طول موج ۴۷۵ nm تعیین شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک سونوفوتوراکتور غشائی

۴-۲- مدلسازی با شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی سه لایه انتشار به عقب با استفاده از ابزار Neural Network نرم افزار MATLAB برای مدلسازی فرآیند تخریب سونوفوتوکاتالیستی پیوسته استفاده شد. تابع انتقال خطی (purelin) بین لایه پنهان و خروجی مورد استفاده قرار گرفت. داده های بدست آمده از آزمایشهای تجربی به سه گروه آموزش، ارزیابی و تست تقسیم و برای مدلسازی فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. متغیرهای ورودی به ترتیب شامل دوز کاتالیست، غلظت آلاینده، pH، توان لامپ نور مرئی و زمان فرآیند در محدوده ۵۰-۱۰۰۰ mg/L، ۵-۲۰ mg/L، ۵-۹، ۳۶-۱۰۸ W، ۰-۲۶۰ min بود. راندمان رنگزدائی که به عنوان متغیر خروجی مورد استفاده قرار گرفت بین ۰-۱۰۰٪ بود. تمام مقادیر در محدوده ۰/۱-۰/۹ با استفاده از معادله زیر نرمال شدند:

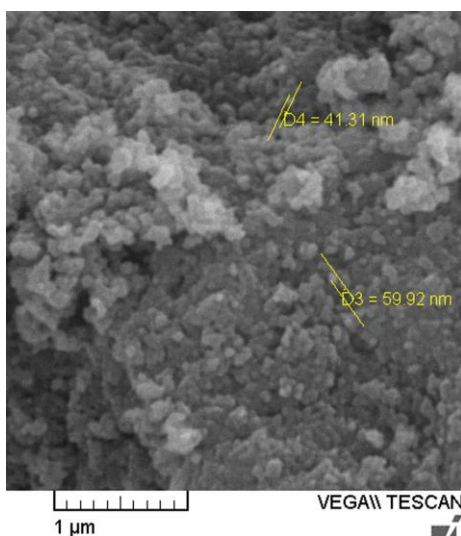
$$x_i = \frac{0.8(X_i - X_{\min})}{(X_{\max} - X_{\min})} + 0.1 \quad (1)$$

که در آن X_i ، X_{\min} و X_{\max} به ترتیب مقدار نرمال شده (i بعنوان یک شاخص از داده ها)، مقدار تجربی واقعی، حداقل و حداکثر مقدار تجربی واقعی داده های مجموعه هستند.

۳- بحث و نتیجه گیری

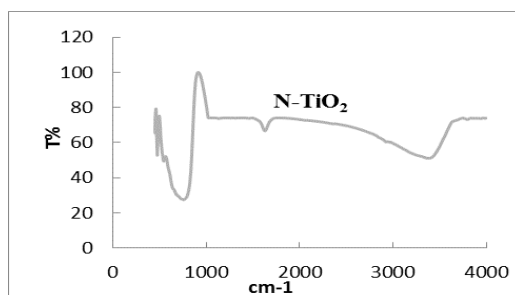
۳-۱- آنالیز N-TiO₂ تهیه شده

در شکل ۲ تصویر SEM از ذرات N-TiO₂ مشاهده می شود که نشان می دهد بیشتر ذرات در ابعاد نانو می باشند و دوپه کردن نیتروژن باعث افزایش اندازه ذرات نشده است.



شکل ۲- تصویر SEM نمونه N-TiO₂

طیف FTIR مربوط به نمونه N-TiO₂ در شکل ۳ نمایش داده شده است. پیک‌های عریض و پهن در ناحیه $400-800\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندهای Ti-O و Ti-O-Ti می‌باشند [۳]. یک پیک قوی جذبی در 3420 cm^{-1} نشان دهنده O-H کششی ارتعاشی مولکول آب و Ti-OH است که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. بعلاوه پیک $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H مولکول آبی است که بر سطح TiO₂ جذب شده است [۴، ۵]. پیک جذبی قوی در 486 cm^{-1} مربوط به N-Ti-N و یا N-Ti-O است که حاکی از وارد شدن نیتروژن به ساختار دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.



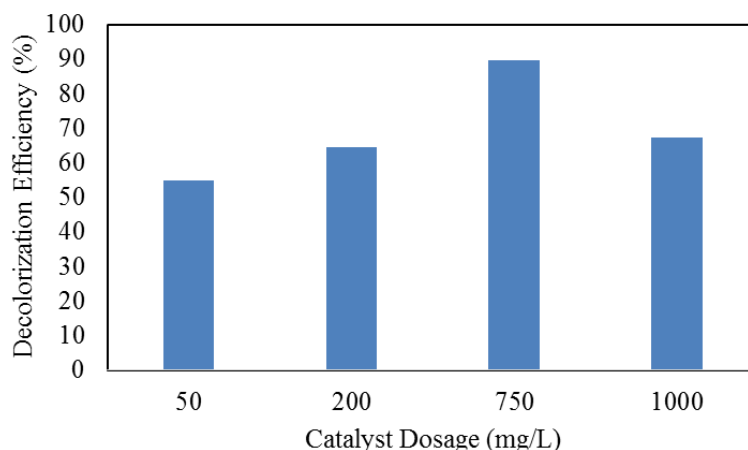
شکل ۳- طیف FTIR نمونه N-TiO₂

۲-۳- اثر عوامل موثر در راندمان تخریب آلاینده

۳-۲-۱- اثر دوز کاتالیست

به منظور ارزیابی تاثیر دوز N-TiO₂ بر روی راندمان تخریب آلاینده رنگزا، یک سری آزمایش در pH برابر با ۵، در حضور آلاینده با غلظت ۱۰ mg/L تحت تابش ۲ لامپ مرئی در حالیکه دوز N-TiO₂ بین ۵۰-۱۰۰۰ mg/L بود، انجام شد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است پس از گذشت ۲۶۰ min از شروع آزمایش، با افزایش مقدار اولیه کاتالیست تا ۷۵۰ mg/L تجزیه سونوفتوکاتالیستی افزایش یافته که این افزایش به دلیل فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی ناهمگن است. هنگامی که دوز فتوکاتالیست به ۱۰۰۰ mg/L می‌رسد میزان تجزیه سونوفتوکاتالیستی به دلیل افزایش کدورت محلول و

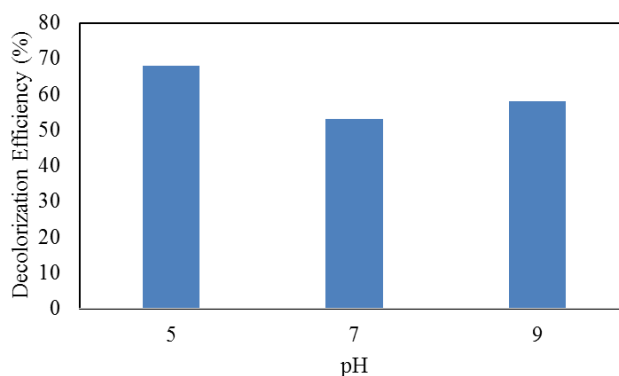
نرسیدن نور کافی به ذرات فتوکاتالیست کاهش یافته در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش یافته است. به علاوه در دوزهای بالای کاتالیست به دلیل رخ دادن پدیده تجمع ذرات ممکن است میزان سطح موثر فتوکاتالیست کاهش یابد.



شکل ۴- تاثیر دوز کاتالیست $N-TiO_2$ بر میزان حذف آلاینده رنگزای راکتیو نارنجی ۲۹ (در حضور آلاینده با غلظت 10 mg/L پس از گذشت min ۲۶۰ از شروع آزمایش).

۳-۲-۲- اثر pH سوسپانسیون

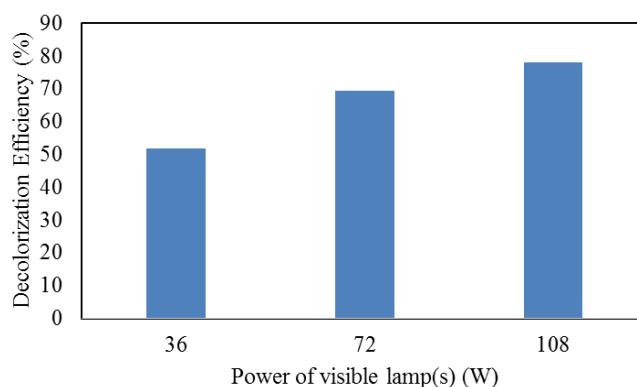
TiO_2 در pH برابر با ۶/۲۵ دارای بار سطحی خنثی می باشد. در محیط اسیدی ($pH=5$) بار سطحی آن مثبت بوده و از آنجایی که آلاینده مورد نظر یک آلاینده کاتیونی است در محیط اسیدی کاتالیست و آلاینده همدیگر را دفع کرده در نتیجه راندمان حذف کاهش می یابد (شکل ۵). در صورتی که در محیط بازی فتوکاتالیست بار سطحی منفی پیدا کرده و آلاینده کاتیونی را به خوبی جذب کرده و راندمان تخریب سونوفتوکاتالیستی را افزایش داده است. اگرچه با افزایش بیشتر قلبائیت محیط، هنگامی که به سمت pH برابر با ۹ می رود میزان رنگزدائی کاهش یافته که این میزان کاهش ممکن است به دلیل کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال های فعال باشد.



شکل ۵- تاثیر pH سوسپانسیون بر میزان حذف آلاینده رنگزای راکتیو نارنجی ۲۹ (در حضور آلاینده با غلظت 10 mg/L و پس از گذشت min ۲۶۰ از شروع آزمایش).

۳-۲-۳- اثر شدت تابش نور مرئی

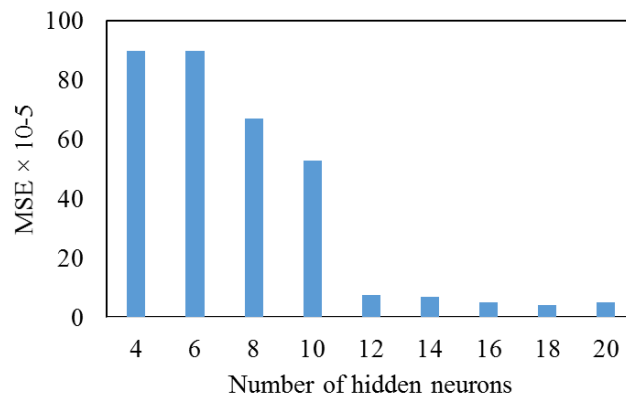
همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است با افزایش تعداد لامپهای تامین کننده تابش بر روی فتوکاتالیست، راندمان تخریب آلاینده افزایش پیدا کرده است. این روند به خوبی تاثیر افزایش شدت تابش را بر میزان راندمان حذف آلاینده نشان می دهد. دلیل این امر این می باشد که با افزایش شدت تابش تعداد فوتون های رسیده به سطح فتوکاتالیست افزایش می یابد که منجر به تولید بیشتر رادیکال های هیدروکسیل و به تبع آن حذف رنگ می گردد [۶].



شکل ۶- تاثیر شدت تابش بر میزان حذف آلاینده رنگزای راکتیو نارنجی ۲۹ (در حضور آلاینده با غلظت ۱۰ mg/L و پس از گذشت ۲۶۰ min از شروع آزمایش).

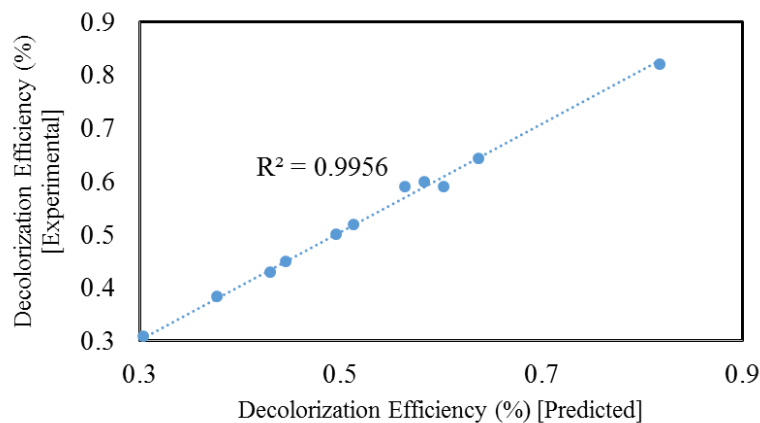
۳-۳- مدلسازی فرآیند

شبکه عصبی شامل لایه ورودی، پنهان و خروجی از نورونها و توابع انتقال بین این لایه ها است [۷]. تعداد نورون ها در لایه های ورودی و خروجی به ترتیب با تعداد متغیرهای ورودی و خروجی تعیین می شوند. با این حال، انتخاب تعداد مناسب نورون ها در لایه های پنهان یک پارامتر حیاتی در عملکرد مدل توسعه یافته است [۸]. در این کار، تعداد بهینه نورون ها بر اساس حداقل میانگین مربع خطا (MSE) مجموعه آموزش و تست تعیین شد [۹]. بهینه سازی با تغییر تعداد نورون در محدوده ۲ تا ۲۲ انجام شد. شکل ۷ ارتباط بین تعداد نورون ها و MSE را نشان می دهد. MSE با افزایش تعداد نورون تا ۱۸ کاهش یافت و سپس دوباره افزایش یافت. از اینرو، ۱۸ نورون به عنوان بهترین عدد نورون انتخاب شد.



شکل ۷- تاثیر تعداد نورون در لایه مخفی بر روی عملکرد مدل ریاضی بدست آمده از شبکه عصبی مصنوعی

پس از توسعه مدل شبکه عصبی مصنوعی بهینه شده، مجموعه داده های تست به منظور ارزیابی مدل، به شبکه توسعه یافته تغذیه شد و مقادیر پیش بینی شده راندمان رنگزدائی با مقادیر واقعی آن مقایسه شدند. مقایسه راندمان رنگزدائی تجربی و مقادیر پیش بینی شده با استفاده از مدل شبکه عصبی (شکل ۸) عملکرد خوب مدل توسعه یافته را در پیش بینی داده های تجربی در محدوده های پذیرفته شده با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۵۶ را نشان می دهد.

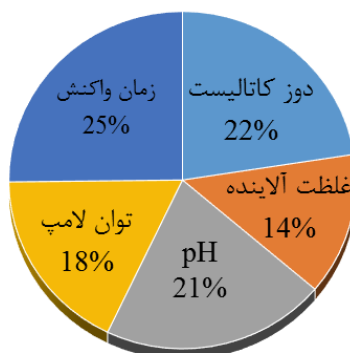


شکل ۸- راندمان رنگزدائی تجربی و مقادیر پیش بینی شده با استفاده از مدل شبکه عصبی برای سری داده های تست

مجموعه ای از وزن ها و بایاس های مربوط به مدل شبکه عصبی مصنوعی بهینه شده در جدول ۱ نمایش داده شده اند. برای تعیین اهمیت نسبی مقدار کاتالیست، غلظت آلاینده، pH، توان لامپ نور مرئی و زمان فرآیند در راندمان فرآیند تخریب سونوفتوکاتالیستی آلاینده مدل از معادله گارسون استفاده شد [۱۰]. بر اساس نتایج بدست آمده که در شکل ۹ نمایش داده شده است، زمان و مقدار کاتالیست بیشترین تاثیر را بر روی راندمان فرآیند داشته اند.

جدول ۱. ماتریس وزنها و بایاسهای مدل بهینه شبکه عصبی

وزن و بایاس بین لایه های مخفی و خروجی		وزن و بایاس بین لایه های ورودی و مخفی						شماره لایه مخفی
وزن نورونهای لایه مخفی	بایاس	بایاس	زمان	توان لامپ نور مرئی	pH	غلظت اولیه آلاینده	وزن متغیرها	
							دوز کاتالیست	
-۰/۷۶۳۰	۰/۰۳۹۵	-۲/۶۱۶۵	-۰/۵۸۷۱	۱/۲۸۸۲	۱/۳۲۶۹	۱/۴۱۶۶	۰/۰۰۶۸۳	۱
-۰/۸۵۵۳	۲/۲۱۲۸	-۰/۴۶۴۸	۱/۵۷۸۷	-۱/۹۱۱۵	-۰/۳۲۳۸	-۰/۱۱۶۱	-۰/۱۱۶۱	۲
-۰/۵۲۲۵	۱/۴۸۶۶	-۲/۰۷۶۹	-۱/۱۱۶۷	۱/۴۰۶۳	-۱/۶۳۹	۰/۸۵۳۷۱	۰/۸۵۳۷۱	۳
۰/۷۶۶۹	-۱/۹۰۶۳	۰/۴۸۳۵	-۰/۶۵۵۲	-۰/۴۹۱۰	-۰/۰۳	۲/۴۸۲۲	۲/۴۸۲۲	۴
-۰/۷۰۹۳	۱/۰۵۱۵	۱/۴۴۷۷	-۱/۰۷۵۹	۱/۷۹۷۱	۰/۳۴۶۰	-۱/۲۸۲۷	-۱/۲۸۲۷	۵
-۱/۰۸۴۹	-۱/۵۷۷۶	۰/۸۸۷۴	۰/۹۷۹۱	۱/۵۶۴۳	۱/۶۱۰۲	۳/۱۸۹۵	۳/۱۸۹۵	۶
۰/۹۰۳۱	-۱/۱۳۹۳	-۱/۰۴۸۴	-۱/۵۸۶۵	-۱/۱۲۱۶	-۱/۷۸۹۳	-۰/۴۲۱۲	-۰/۴۲۱۲	۷
۱/۸۳۰۶	۰/۷۸۲۶	۱/۹۵۴۲	۱/۵۴۸	-۱/۵۲۸۷	۰/۶۹۵۰	-۱/۵۹۱۹	-۱/۵۹۱۹	۸
۲/۰۶۳	-۰/۱۰۸۲	-۱/۹۵۱۷	-۱/۱۶۸۲	۰/۷۹۷۰	-۰/۴۶۰۴	-۱/۰۶۸۳	-۱/۰۶۸۳	۹
-۰/۸۱۸۵	-۰/۰۴۸۸	-۱/۰۶۵۱	-۱/۷۳۳۹	-۰/۶۳۱۹	۱/۰۸۱۳	۰/۰۲۲۹	۰/۰۲۲۹	۱۰
۱/۰۵۷۱	-۰/۱۲۶۵	-۰/۸۴۲۸	-۰/۸۸۴۶	۱/۳۶۹۶	۱/۳۰۷۸	۲/۰۸۱۸	۲/۰۸۱۸	۱۱
۰/۳۸۲۲	-۰/۲۲۴۴	۲/۱۴۴۵	-۲/۲۸۵۶	-۰/۴۱۷۴	۰/۶۴۲۸	-۰/۸۹۰۲	-۰/۸۹۰۲	۱۲
-۰/۲۹۸۱	۰/۲۲۶۸	-۱/۹۴۸۸	-۱/۰۶۴۱	-۱/۰۹۸۴	-۰/۷۰۳۰	۰/۹۸۳۰	۰/۹۸۳۰	۱۳
۰/۵۷۰۵	-۰/۲۵۰۳	۳/۱۲۱	۰/۷۴۴۲	-۱/۳۷۱۲	۰/۸۷۵۵	۱/۲۶۶	۱/۲۶۶	۱۴
۱/۸۲۶۶	۱/۷۱۴۲	۱/۰۲۴۲	-۰/۵۰۵۲	۱/۰۱۱۷	-۰/۲۸۲۹	۱/۱۳۰۱	۱/۱۳۰۱	۱۵
۰/۳۲۶۳	-۲/۳۱۳۶	۱/۰۹۷۴	۱/۵۷۳۹	-۱/۲۱۲۸	-۰/۱۲۲۳	-۰/۳۱۲۶	-۰/۳۱۲۶	۱۶
۰/۶۱۳۷	۲/۱۶۱	-۱/۷۲۶۷	-۰/۵۳۸۷	۰/۸۲۲۳	۱/۳۷۰۸	-۱/۰۱۷۶	-۱/۰۱۷۶	۱۷
-۰/۲۹۸۵	-۲/۲۳۴۲	۰/۷۱۳۶	-۰/۹۱۸۹	۰/۵۸۳۹	-۱/۵۵۳۸	-۱/۷۹۳۷	-۱/۷۹۳۷	۱۸



شکل ۹- تاثیر نسبی متغیرهای دوز کاتالیست، pH سوسپانسیون، غلظت آلاینده، زمان فرآیند و توان لامپ نور مرئی در راندمان تخریب آلاینده بر اساس نتایج مدل‌سازی با شبکه عصبی مصنوعی

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سونوفتوراکتور غشائی (SPMR) متشکل از نانو ذرات $N-TiO_2$ ، لامپ (های) تابش مرئی و غشای پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) عملکرد خوبی در تخریب آلاینده آلی مدل از محلول آبی نشان داد. با وجود اینکه همه متغیرهای مورد بررسی یعنی دوز کاتالیست، pH سوسپانسیون، غلظت آلاینده، زمان فرآیند و توان لامپ نور مرئی در راندمان تخریب راکتیو نازنجی ۲۹ موثر بودند ولی نتایج بدست آمده از مدل شبکه عصبی مصنوعی حاکی از بیشتر بودن اثر زمان و دوز کاتالیست نسبت به سایر متغیرهای مورد ارزیابی بود.

۵- مراجع

- [1] T.A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, *Desalination*, **244** (2009), 1.
- [2] A.R. Khataee, V. Vatanpour, A.R.A. Ghadim, *J. Hazard. Mater.*, **161** (2009), 1225.
- [3] L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, F. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, **117**, (2009), 522.
- [4] N. Bao, J.-J. Niu, Y. Li, G.-L. Wu, X.-H. Yu, *Environmental technology*, **34**, (2013), 2939.
- [5] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, *Applied Surface Science*, **268**, (2013), 204.
- [6] M. Sheydaei, H.R.K. Shiadeh, B. Ayoubi-Feiz, R. Ezzati, *Chem. Eng. J.*, **353**, (2018), 138.
- [7] B. Ayoubi-Feiz, M.H. Mashhadizadeh, M. Sheydaei, *J. Electroanal. Chem.*, **823**, (2018), 713.
- [۸] باقری، احمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲، (۱۳۹۶) ص ۱۸۱.
- [۹] هاشمی، سید حسین، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲، (۱۳۹۶) ص ۱۰۹.
- [10] M. Kiransan, A. Khataee, S. Karaca, M. Sheydaei, *Curr. Nanosci.*, **11**, (2015), 343.