

پیش بینی جذب سطحی فنل از فاضلاب با خاک اره به کمک روش های هوش مند

محسن کشاورز ترک^۱

احد قائمی^{۲*}

aghaemi@iust.ac.ir

منصور شیروانی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۰۴

چکیده

زمینه و هدف: حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل خطراتی که بر روی سلامت انسان و محیط زیست دارد، به عنوان یک نگرانی عمده محسوب می شود. به دلیل سمی بودن فنل حتی در غلظت های کم و همچنین به دلیل این که حضور آن در منابع طبیعی آب می تواند سبب شکل گیری ترکیبات جانبی فرآیندهای گندزدایی و اکسیداسیون شود، این ماده یکی از شایع ترین مواد آلی آلاینده آب می باشد. در مطالعه حاضر فرآیند جذب سطحی فنل از فاضلاب توسط جاذب خاک اره با استفاده از روش های هوش مند شبیه سازی شده است.

روش بررسی: شیوه های هوش مند شبکه پرسپترون چندلایه، شبکه برپایه توابع شعاعی و ماشین بردار رگرسیونی جهت شبیه سازی استفاده شده است. جهت طراحی ساختار شبکه ها از ۱۲۵ مجموعه داده تجربی استفاده شده است. معیارهای ارزیابی و توقف شبکه شامل AARE% و R^2 می باشند که برای هر سه مدل محاسبه شده است.

یافته ها: نتایج نشان داد که مدل ماشین بردار رگرسیونی با داشتن $0/5132$ و $0/979$ به ترتیب برای AARE% و R^2 بهترین مدل می باشد. کلیه مدل ها نتیجه بهتری نسبت به مدل چند جمله ای درجه دوم از خود نشان دادند. مدل ها تطبیق خوبی با داده های تجربی داشتند.

بحث و نتیجه گیری: نتایج مدل ها نشان داد که این مدل ها مقدار جذب فنل را با دقت بالا پیش بینی می نماید. همچنین براساس نتایج مدل ها، پارامترهای بهینه فرآیند شامل، غلظت اولیه فنل $127/6$ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب $0/84$ گرم بر لیتر، pH محلول $3/62$ ، زمان جذب $146/9$ دقیقه و درصد جذب فنل متناظر $91/23$ ٪ به دست آمد.

واژه های کلیدی: درصد جذب فنل، خاک اره، شبیه سازی، مدل های هوش مند، شرایط بهینه.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

Prediction of Phenol Adsorption by Sawdust from Wastewater Using Intelligent Methods

Mohsen Keshavarz Tork¹

Ahad Ghaemi^{2*}

aghaemi@iust.ac.ir

Mansour Shirvani³

Admission Date: July 23, 2016

Date Received: June 25, 2015

Abstract

Background and Objective: Phenol presence and its derivatives in water and waste water on human health and the environment is one the major concerns. Because of the toxicity of phenol and also because of the presence of even low concentrations in natural resources, water disinfection and oxidation processes can lead to the formation of additional components. This material is one of the most common organic pollutants in water. In this research, adsorption of phenol from wastewater by sawdust was simulated using intelligent techniques.

Method: Intelligent techniques including multi-layer Perceptron, radial basis functions network and support vector regression were used. To design the network structure as well as the training and testing of 125 sets of experimental data is used. Performance evaluation criteria and stop network consists of % AARE and R^2 , which is used for all three models.

Findings: All models compared results showed that the support vector regression with 0.5132 and 0.979, respectively, for %AARE and R^2 is the best model. All models are better results than the quadratic polynomial model showed.

Discussion and Conclusion: Models showed good agreement with experimental data. The optimum conditions for the removal of phenol were 127.6 mg/l of initial phenol concentration, 0.84 g/l of adsorbent dose, natural pH value of 3.62 and 146.9 min of contact time, under these conditions the maximum removal efficiency was 91.23%.

Keywords: Sawdust, Absorption of Phenol, Simulation, Intelligent Methods, Optimal Conditions.

1- MSc of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Chemical Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. **(Corresponding Author)*

3- Associate Professor, Faculty of Chemical Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

مقدمه

امروزه وجود ترکیبات مقاوم و سمی در محیط زیست و منابع آب کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود و در بسیاری از موارد ناتوان کرده است. هر چند کاربرد روش‌های بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی همواره به عنوان یک گزینه مطمئن مورد توجه قرار گرفته است، اما وجود برخی ترکیبات مثل فنل در فاضلاب صنایع دارویی، پتروشیمی و پالایش‌گاه‌های نفت (۲۰۱) و هم‌چنین تدوین مقررات سختگیرانه در خصوص کاهش مقدار این آلاینده‌ها در پساب این صنایع از یک سو و عدم کارایی سیستم‌های بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب از سوی دیگر، لزوم توجه به سایر روش‌های کاهش آلاینده‌ها را ضروری نموده است (۳). حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل خطراتی که بر روی سلامت انسان و محیط دارد، به عنوان یک نگرانی عمده محسوب می‌شود (۴). براساس قوانین و مقررات تدوین شده توسط سازمان بهداشت جهانی، حد مجاز فنل در آب آشامیدنی برابر $0/002$ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است (۵). به منظور حفظ و کنترل سلامت انسان و محیط در مقابل اثرات مضر فنل، ضروری است که فاضلاب‌های حاوی این ترکیبات سمی قبل از تخلیه به محیط با یک فرآیند مؤثر و کارآمد تصفیه گردند (۶). وجود ترکیبات فنلی در منابع آب آشامیدنی که با ترکیبات کلردار گندزدایی شده‌اند، ایجاد کلروفنل می‌کنند که موجب طعم و بوی نامطبوع در آب می‌شود. از این رو به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری می‌باشد (۴ و ۷). روش‌های مختلفی برای رسیدن به این مهم مورد استفاده قرار گرفته است از جمله آن‌ها می‌توان روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی نظیر جذب سطحی، استخراج، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یونی، اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی روش‌های الکتروشیمیایی را نام برد (۱ و ۸). اغلب این روش‌ها معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک،

نیاز به تصفیه اضافی و راندمان پایین را دارند (۹). در میان روش‌های مختلف حذف فنل، روش جذب سطحی با توجه به کارایی بالا، سهولت کاربرد، در دسترس بودن جاذب‌های متنوع و کم هزینه بودن، دارای مزیت می‌باشد. برحسب نوع آلاینده‌ها، با توجه به تغییر شرایط جذب، نوع جاذب می‌تواند متفاوت باشد. از جمله خواص مؤثر بر بهره‌وری جاذب می‌توان به سطح بزرگ، اندازه همگن منافذ، خواص ساختاری مناسب، توانایی جذب انتخابی، بازسازی آسان و استفاده مجدد اشاره نمود (۱۰). یکی از جاذب‌های پرکاربرد برای اکثر فرآیندها، کربن فعال می‌باشد. مشخصات کربن فعال از قبیل سطوح ویژه، ساختار سطح و گروه‌های عاملی موجود نقش مهمی را در فرآیند جذب بازی می‌کنند. اما به دلیل هزینه نسبتاً بالای کربن فعال، امروزه استفاده از سایر جاذب‌ها مورد بررسی و توجه قرار گرفته است. از جمله این مواد می‌توان به خاکستر پر شتر مرغ (۱۱)، سنگ پامیس اصلاح شده (۳)، خاکستر پوسته پسته (۵) و خاکستر برگ نخل (۱۰) اشاره نمود.

صنعتی و همکاران در سال ۱۳۹۱ از خاکستر برگ نخل به عنوان جاذب برای جذب ناپیوسته سرب از محلول آبی استفاده کردند. آنها مشاهده کردند که با افزایش مقدار جاذب از $0/1$ تا 2 گرم در لیتر، میزان جذب افزایش می‌یابد (۱۰). فضل زاده و همکاران در سال ۱۳۹۱ به بررسی جذب فنل از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب پوست درخت سنجد اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی پرداختند. آن‌ها مشاهده کردند که افزودن نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی جاذب، موجب افزایش جذب شده است (۶). گامز و همکاران در سال ۲۰۱۱ از شبکه‌های عصبی مصنوعی برای مدل‌سازی جذب فلز روی از فاضلاب با جاذب پوسته فندق استفاده نمودند. آن‌ها برای مدل‌سازی از یک شبکه دولایه استفاده نمودند. پارامترهای مورد بررسی دما، اسیدیته، مقدار جاذب و زمان تماس بود (۱۲).

در حال حاضر تکنولوژی جذب سطحی به طور چشم‌گیری به منظور حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۳). از طرفی مدل‌های زیادی برای

فرآیند جذب سطحی فنل

جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به یک سطح جاذب سطحی جامد منتقل می‌شود. معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا جامد تقریباً اشباع شود و دیگر نتوان به جداسازی مورد نظر دست یافت (۳). در صنعت آب فرآیند جذب سطحی به انتقال جرم از یک فاز مایع به یک فاز جامد گفته می‌شود (۶). در این فرآیند ماده جذب شونده، ماده‌ای است که در حد فاصل فاز جامد و مایع از فاز مایع حذف می‌شود و جاذب می‌تواند فاز جامد، گاز یا مایع باشد که ماده جذب شونده را در خود جمع می‌کند. بیش از این در تصفیه فاضلاب از فرآیند جذب سطحی به طور گسترده استفاده نمی‌شود، اما نیاز به کیفیت بالاتر خروجی فاضلاب تصفیه شده، به بررسی عمیق و گسترده فرآیند جذب سطحی روی کربن فعال و پس از آن بر روی جاذب‌های متنوع دیگر، منجر شد. معمولاً تصفیه فاضلاب به کمک یک جاذب را فرآیند تمیزسازی نهایی تلقی می‌کنند که روی آبی که قبلاً در معرض تصفیه زیست شناختی متعارف قرار گرفته است، اعمال می‌شود (۸). مشخصات جاذب مورد استفاده برای این فرآیند بر راندمان کلی فرآیند بسیار تأثیر گذار می‌باشد. از جمله مشخصات بارز مواد جاذب می‌توان به نسبت سطح به حجم بسیار بالا و تمایل اختصاصی جذب نسبت به ترکیب خاص در فاز محلول اشاره نمود. در واقع در جذب سطحی از جامد متخلخل استفاده می‌شود که این منافذ سطح بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند و علاوه بر سطح خارجی تخلخل نیز وجود دارد، هر چه سطح جاذب افزایش یابد، مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد. همان‌طور که گفته شد جاذب‌های متنوعی شناخته و مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند. پس از بررسی‌های اولیه در این مطالعه، از خاک اره برای تصفیه فاضلاب و حذف فنل از فاضلاب استفاده شد.

فرآیندهای مختلف ارائه شده است که از بین مدل‌های آماری نیز مدل‌های کلاسیک مانند رگرسیون خطی به دلیل تأثیر-پذیری بازده فرآیند از مشخصه‌های متعدد که دارای رفتار پیچیده و غیرخطی نیز هستند، در بسیاری از موارد با عملکرد مناسبی همراه نیستند. بنابراین لزوم استفاده از روش‌های آماری پیشرفته مانند روش‌های مبتنی بر هوش مصنوعی گزینه‌ای مناسب برای دستیابی به این مهم است.

فرآیند تصفیه فاضلاب بسیار پیچیده بوده و مدل‌های حاصل غیرخطی می‌باشند. همچنین دستیابی به پارامترهای نفوذی، ساختاری و ضرایب مدل با ابهامات زیادی همراه است. علاوه بر این بسیاری از مواردی که برای تصفیه فاضلاب به کار می‌روند، تجهیزات اندازه‌گیری و کنترل ندارند و طراحی روش‌های هوشمند برای عملیات تصفیه به منظور بهبود کارایی، ضروری به نظر می‌رسد. یکی از این روش‌های هوشمند شبکه عصبی مصنوعی^۱ می‌باشد (۱۴). در دو دهه اخیر، مدل‌های ریاضی گوناگونی برای توصیف موازنه جرمی فعالیت میکرو بیولوژیکی فرآیند تصفیه، توسعه داده شده است. یکی از مهم‌ترین روش‌ها، شبکه عصبی و سیستم منطق فازی است (۱۵).

در مطالعه حاضر یک جاذب ارزان در دسترس و مؤثر یعنی خاک اره شناسایی شد که توانایی بالقوه‌ای برای حذف فنل از شیرابه و فاضلاب دارد و تأثیر پارامترهای عملیاتی هم‌چون غلظت اولیه فنل، مقدار جاذب، pH محلول، زمان تماس بر روی میزان جذب فنل مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس آزمایش‌های جذب ناپیوسته، از روش‌های هوشمند برای پیش-بینی راندمان حذف به کمک جاذب خاک اره استفاده گردید. هدف اصلی این تحقیق توسعه مدلی برای پیش‌بینی میزان جذب فنل با استفاده از ANN^۲ و SVR^۲ می‌باشد. همچنین نتایج مدل‌های توسعه یافته توسط ANN و SVR مقایسه شده است. بر اساس مدل انتخاب شده، پارامترهای بهینه عملیاتی جذب فنل با استفاده از روش‌های ANN و SVR ارائه شده است.

1- Artificial Neural Network (AAN)
2- Support Vector Regression (SVR)

که در آن C_e غلظت تعادلی فنل بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_e مقدار فنل جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم، K_f و n ثابت-های مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب می باشند. فرم خطی مدل فروندلیچ به صورت رابطه (۴) تعریف می شود:

$$\ln q_e = \ln K_f \cdot \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

پارامترهای مدل فروندلیچ با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودار $\ln C_e$ در مقابل $\ln q_e$ به دست می آید که برای داده‌های مورد استفاده در این مطالعه نیز توسط دخیل (۱۶) به ترتیب برای $\frac{1}{n}$ و K_f مقادیر ۱/۲۷۳۵ و ۱/۰۹۱ به دست آمد. مشاهده می شود که هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ به خوبی داده‌ها را توصیف می کنند. دخیل برای تعیین ارتباط بین پارامترهای مورد بررسی و راندمان حذف فنل رابطه ریاضی بر پایه مدل چندجمله‌ای درجه دوم ارائه نمود. معادله بیان شده توسط دخیل در رابطه (۵) آورده شده است.

برای توصیف داده‌های تجربی بر اساس ایزوترم‌های جذب مدل-های زیادی توصیف شده است. ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ از جمله پرکاربردترین این مدل‌ها می باشد. در این مطالعه، به منظور مدل سازی ایزوترم جذب فنل با خاک اره از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شده است. ایزوترم تعادلی در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و تحت شرایط بهینه تعیین شد. مدل جذب ایزوترم لانگمیر مربوط به جذب تک لایه‌ای می شود و فرض می کند سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می شود. مدل لانگمیر به صورت رابطه (۱) بیان می شود:

$$q_e = \frac{q_o K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (1)$$

که در آن q_o و K_l پارامترهای مدل لانگمیر بوده و به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی آزاد جذب می باشند. C_e غلظت تعادلی و بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_e ظرفیت تعادلی جذب مربوط به جذب می باشد. فرم خطی مربوط به مدل لانگمیر در رابطه (۲) آورده شده است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} + \frac{1}{q_o K_l} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

پارامترهای مدل لانگمیر با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودار $\frac{1}{q_e}$ در مقابل $\frac{1}{C_e}$ به دست می آید که برای داده‌های مورد استفاده در این مطالعه توسط دخیل (۱۶) به ترتیب برای q_o و K_l مقادیر ۱۰۵/۹۳ و ۰/۰۴۹۲۸ به دست آمد. ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر تعریف می شود که ایزوترم جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن می باشد:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (3)$$

$$Y = 68.0629 - 0.0185 X_1 + 15.8723 X_2 + 0.5192 X_3 + 0.1824 X_4 - 0.000023987 X_1^2 - 5.0488 X_2^2 - 0.0212 X_3^2 - 0.00040573 X_4^2 + 0.0145 X_1 X_2 + 0.00096621 X_1 X_3 - 0.000029871 X_1 X_4 + 0.1258 X_2 X_3 - 0.0640 X_2 X_4 \quad (5)$$

انتخاب شد. نمونه‌ها بر اساس فواصل زمانی ۱۵ دقیقه از سانتریفیوژ خارج شده و میزان کارایی جذب برای آن‌ها به کمک رابطه (۶) محاسبه شد:

$$\% R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

که در آن، C_i غلظت اولیه فنل و C_e غلظت تعادلی فنل می‌باشد. پارامترهای مورد بررسی غلظت اولیه فنل، مقدار جاذب، pH محلول و زمان تماس می‌باشند که اثر این پارامترها بر روی درصد حذف هدف می‌باشد. بدین منظور در این تحقیق از روش‌های هوشمند برای شبیه‌سازی حذف فنل از فاضلاب استفاده شده است. در طول آزمایش‌ها تأثیر یک پارامتر با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای دیگر بر روی میزان جذب مد نظر می‌باشد. بدین ترتیب ۱۲۵ مجموعه داده به دست آمد. این ۱۲۵ مجموعه داده به صورت تصادفی به دو دسته تقسیم شدند و دسته اول نیز شامل ۱۰۰ مجموعه داده جهت یادگیری شبکه‌ها و دسته دوم شامل ۲۵ مجموعه برای مقایسه عمل کرد شبکه‌ها با داده‌های تجربی می‌باشد. داده‌های دسته اول که برای یادگیری شبکه عصبی مصنوعی استفاده می‌شوند، در هنگام یادگیری شبکه به ۳ دسته تقسیم می‌گردند، به طوری که ۷۰٪ داده‌ها برای آموزش، ۱۵٪ برای اعتبارسنجی و ۱۵٪ برای آزمایش شبکه استفاده می‌شوند. محدوده تغییرات ورودی‌ها و جزئیات اطلاعات جمع‌آوری شده برای مدل‌سازی فرآیند در جدول (۱) آورده شده است.

در رابطه بالا Y مقدار راندمان حذف فنل و X_1, X_2, X_3, X_4 به ترتیب غلظت اولیه فنل، مقدار جاذب، pH محلول و زمان تماس می‌باشد. در ادامه توانایی تخمین این مدل و مدل‌های شبکه عصبی با یکدیگر مقایسه می‌شوند.

آزمایش‌های جذب برای بررسی غلظت اولیه فنل، pH محلول، مقدار جاذب و زمان انجام شدند. هر آزمایش در ارلن با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که محتوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل بود، با شدت اختلاط ۱۵۰ دور بر دقیقه و مدت تماس ۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه انجام شد و نمونه‌های مورد نظر در زمان‌های مشخص برداشت شدند. در این مطالعه از داده‌های حاصل از آزمایش‌های انجام شده توسط دخیل (۱۶) در سال ۲۰۱۳، به عنوان ورودی شبکه‌های عصبی استفاده شد. دخیل (۱۶)، از خاک اره به عنوان جاذب استفاده نمود. خاک اره مورد نیاز از مناطق محلی جمع‌آوری شد، سپس به کمک آب مقطر جوشانده و در آن در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و در نهایت از الک‌گذرانده شد و ذراتی در حدود ۴ تا ۶ میلی‌متر به دست آمد. آزمایش‌های جذب به روش ایزوترم ناپیوسته در دمای $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ انجام گرفت. آزمایش‌ها با اضافه کردن مقدار جاذب بین (۱/۱-۰) گرم بر لیتر به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فنل با غلظت اولیه مختلف (۵۰۰-۱۰۰) میلی‌گرم بر لیتر در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری انجام گردید. سپس با شدت ۱۵۰ دور بر دقیقه برای رسیدن به حالت پایدار هم‌زده شد. pH محلول بین ۳ تا ۹ متغیر بوده و زمان تماس نیز از ۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه

جدول ۱- مقادیر متغیرها برای مدل‌سازی فرآیند جذب (۱۶)

Table 1- Values of variabls for modeling of the adsorption process [16]

متغیرهای ورودی	محدوده تغییرات	مقدار میانگین پارامتر	انحراف معیار استاندارد پارامتر
غلظت اولیه فنل (میلی گرم بر لیتر)	۱۰۰-۵۰۰	۲۳۲	۱۳۸/۱۶۱
مقدار جاذب (گرم بر لیتر)	۰-۱/۱	۰/۶۵۸	۰/۲۸۰
اسیدیته محلول	۳-۹	۶/۴۲	۱/۳۰۹
زمان تماس (دقیقه)	۲۰-۱۸۰	۱۱۲	۳۷/۲۴۳

مواد و روش ها

شبکه های هوش مند

مدل شبکه عصبی مصنوعی از ساختارهای شبکه های عصبی زیستی و ساز و کار آنها الهام گرفته شده اند، که جزء دسته ای از سامانه های دینامیکی مدل آزاد هوش مند قرار دارند و با پردازش روی داده های تجربی، دانش یا قانون نهفته در ورای داده ها را به ساختار شبکه منتقل می کنند، به همین دلیل به آنها روش های هوش مند می گویند (۱۷). در واقع شبکه عصبی یکی از ابزارهای محاسباتی است که در هوش محاسباتی جای می گیرد. آغاز نظریه شبکه های عصبی مصنوعی تقریباً به دهه ۴۰ میلادی بر می گردد، زمانی که وارن مک کلوج روان شناس و والتر پیترز ریاضی دان نشان دادند که شبکه های عصبی مصنوعی می توانند هر تابع حسابی و منطقی را محاسبه نمایند. از کاربردهای مهم شبکه های عصبی می توان به شناسایی الگو، مدل سازی و کنترل اشاره نمود. از جمله مزایای شبکه عصبی نیز می توان به قابلیت تقریب زنی هر نوع تابع، قابلیت تطبیق یا به روز رسانی خود، پایداری و نیز سادگی کار با آن و عدم نیاز به درک عمیق از روابط بین متغیرها و تابع اشاره نمود (۱۵). یکی از این ایده های اصلی در راستای پیشرفت شبکه های عصبی، الگوریتم پس انتشار خطا می باشد که توسط دیوید رامهارت و جیمز مک لند در سال ۱۹۸۶ میلادی مطرح گردید. الگوریتم پس انتشار خطا یک روش معمول آموزش شبکه عصبی مصنوعی برای به حداقل رساندن تابع هزینه می باشد. پس انتشار خطا یک روش یادگیری نظارت شده می باشد که نیازمند مجموعه داده از خروجی مطلوب برای ورودی ها می باشد (۱۸).

شبکه عصبی پرسپترون چند لایه

یکی از مشهورترین شبکه های عصبی که برای ایجاد نگاشت های غیر خطی به کار می رود، شبکه های عصبی مصنوعی پرسپترون چند لایه^۴ (MLP) است. این شبکه ها جزء شبکه های عصبی

پیش خور می باشند که قادرند با انتخاب مناسب تعداد لایه ها و نرون ها، یک نگاشت غیر خطی را با دقت دل خواه انجام دهند. پارامترهای قابل تنظیم در این نوع شبکه ها وزن اتصالات مابین لایه ها است و فرآیند آموزش به معنی یافتن مقادیر مناسب وزن های اتصالات مابین نرون ها است. این نوع شبکه ها شامل سه لایه می باشند؛ لایه ورودی، لایه پنهان، و لایه خروجی (۱۹-۲۱). ارتباط بین لایه های ورودی، پنهان و خروجی توسط وزن ها (w) و بایاس (b) برقرار می شود. هر نرون از دو بخش تشکیل شده است، در بخش نخست، مجموع وزنی مقادیر ورودی محاسبه می شوند و در بخش دوم خروجی بخش نخست در یک تابع ریاضی ضرب می شود و خروجی نرون را محاسبه می نماید. این تابع ریاضی، تابع محرک یا فعالیت نامیده می شود و دارای انواع مختلفی نظیر توابع تانژانت هیپربولیک، سیگموئید و خطی می باشد (۱۲ و ۲۲). برای آموزش شبکه های عصبی MLP از الگوریتم های یادگیری متفاوتی مانند الگوریتم پس انتشار گرادیان توأم مزدوج، الگوریتم کاهش گرادیان، الگوریتم تنظیم بیزین و الگوریتم لونبرگ مارکوآرت استفاده می شود. انتخاب هر الگوریتم بر سرعت یادگیری و دقت شبکه مؤثر است.

شبکه عصبی بر پایه توابع شعاعی

شبکه های تابع پایه ای شعاعی از نوع شبکه های پیش رو همراه با یک لایه میانی هستند که اولین بار توسط برومهد و لاوگر سال ۱۹۹۸ معرفی شدند. این شبکه از سه لایه تشکیل شده است، هر لایه شامل تعدادی نرون یا نقطه می باشد، نقاط در لایه ورودی فقط برای ارسال داده ها به لایه پنهان استفاده می شوند و هیچ گونه محاسبه ای در این نقاط صورت نمی گیرد. لایه پنهان شامل M نقطه می باشد. هر نرون در لایه پنهان دو پارامتر تنظیم دارد که شامل مرکز C_j و پارامتر عرض یا توسعه^۵ σ_j می باشد. در شبکه عصبی RBF تابع بر پایه شعاعی به صورت رابطه (۷) تعریف می شود:

- 1- Warren McCulloch
- 2- Walter Pitts
- 3- Error Back Propagation
- 4- Multi-Layer Perceptron (MLP)

- 5- Radial Basis Function network (RBF)
- 6- Brodhead and Lowe
- 7- Spread

بهینه‌سازی خطی استفاده کرد که هم سرعت پردازش را بالا برده و هم از افتادن در می‌نیمم محلی جلوگیری می‌کند (۲۵).

ماشین بردار پشتیبان رگرسیونی

یکی دیگر از مدل‌های هوشمند که دارای عمل‌کرد قابل قبولی در پیش‌بینی مشخصه‌های پیچیده و غیرخطی است، مدل ماشین بردار پشتیبان است که ایده اصلی آن در دهه ۱۹۶۰ توسط وینیک ریاضی‌دان روسی مطرح شد (۲۶). ماشین بردار پشتیبان یک روش نوین از روش‌های یادگیری ماشین است و می‌توان محبوبیت کنونی آن را با محبوبیت شبکه‌های عصبی در دهه‌های گذشته مقایسه نمود. ماشین بردار پشتیبان رگرسیونی در پیش‌بینی‌ها نسبت به شبکه‌های عصبی مصنوعی از دقت بالاتری برخوردار است (۲۷). یکی از ویژگی‌های مهم SVM این است که ریسک عملیاتی را به عنوان تابع هدف قرار داده و مقدار بهینه آن را محاسبه می‌کند. هم‌چنین روش SVM با گیر افتادن در می‌نیمم‌های محلی تابع خطا مواجه نمی‌شود (۲۸). مدل‌های ماشین‌های بردار پشتیبان به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند که شامل مدل طبقه‌بندی ماشین بردار پشتیبان و مدل رگرسیون بردار پشتیبان (SVR) می‌باشد. مدل SVR در حل مسایل پیش‌بینی کاربرد دارد. از مدل SVC جهت حل مسایل طبقه‌بندی داده‌هایی که در کلاس‌های مختلف قرار می‌گیرند استفاده می‌گردد. در روش SVR تابعی مرتبط با متغیر وابسته y_i که خود تابعی از چند متغیر مستقل x_i است برآورد می‌شود. مشابه سایر روش‌های رگرسیونی، فرض می‌شود که رابطه میان متغیرهای مستقل و وابسته با تابع جبری مانند $y = f(x)$ به دست می‌آید که ضریب بایاس و ϕ نیز تابع کرنل باشد، آن‌گاه هدف پیدا کردن فرم تابعی برای $f(x)$ می‌باشد. این مهم با آموزش مدل SVR توسط مجموعه‌ای از داده‌ها محقق می‌شود. در واقع این روند شامل بهینه‌سازی متوالی تابع خطاست. بر حسب تعریف این تابع خطا، دو نوع مدل از SVR تعریف می‌شود. نخست مدل $\epsilon - SVR$ و سپس $\nu - SVR$. به دلیل کاربرد گسترده‌تر روش

$$H_j(x) = \exp\left(\frac{-x - C_j^2}{2\sigma_j^2}\right) \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (7)$$

که در آن $H_j(x)$ برای یک نرون در لایه پنهان است و x بردار ورودی می‌باشد. C_j مرکز تابع و σ_j پارامتر عرض در اطراف مرکز و J نمایش دهنده تعداد نرون‌ها در لایه پنهان می‌باشد. تابع خروجی در لایه خروجی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f_k = \sum_{j=1}^N w_{jk} H_j(x) \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (8)$$

f_k جواب نهایی شبکه عصبی، w_{jk} وزن‌های ارتباط دهنده لایه خروجی و لایه پنهان و K نشان دهنده تعداد نقاط در لایه خروجی می‌باشد (۲۳). تابع محرک در لایه میانی، تابع گوسین و در لایه خروجی تابع خطی است. آموزش این شبکه‌ها اغلب به ۲ بخش تقسیم می‌شود، بخش اول یادگیری غیر نظارتی است که با استفاده از روش‌های خوشه‌بندی، پارامترهای توابع پایه (مرکز و عرض‌ها)، با استفاده از اطلاعات ورودی تعیین می‌شود و در بخش دوم که از یادگیری نظارت شده استفاده می‌کند، وزن‌های بین لایه میانی و لایه خروجی با استفاده از روش‌های کاهش شیب و رگرسیون خطی تعیین می‌شود. این شبکه‌ها به واسطه آموزش سریع، قابلیت تعمیم‌بخشی و سادگی، کارایی بالایی دارند. این شبکه‌ها تقریب‌ساز بسیار قدرتمندی هستند که با داشتن تعداد نرون‌های کافی در لایه مخفی، قادر به تقریب هر نوع تابع پیوسته با هر درجه از دقت می‌باشند. با توجه به برخی مزایای این روش در مقایسه با شبکه‌های عصبی دیگر از جمله توانایی تقریب بهتر، زمان یادگیری کوتاه‌تر، ساختار شبکه ساده‌تر و گیر نکردن در حداقل محلی، شبکه عصبی RBF کاربرد زیادی به عنوان ابزار مدل‌سازی در فرآیندهای متنوع مهندسی شیمی پیدا کرده است (۲۴). تفاوت عمده شبکه RBF با شبکه MLP در این است که فقط دارای یک لایه پنهان می‌باشد و توابع محرک نرون‌ها، توابع شعاعی همراه با مرکز و عرض خاصی می‌باشد. خطی بودن توابع فعالیت نرون‌های خروجی از تفاوت‌های دیگر شبکه RBF با شبکه پس انتشار خطا است و به همین دلیل می‌توان از الگوریتم‌های

1- Support Vector Machine (SVM)

2- Support Vector Classification (SVC)

$$\sum_{i=1}^N (\alpha_i^+ - \alpha_i^-) = 0$$

تابع هدف در معادله (۱۱) تابع محدبی می‌باشد و بنابراین جواب معادله یکتا و بهینه خواهد بود. بنابراین از تعریف ضرایب لاگرانژ در معادله (۵) مشخصه‌های W و b در مدل SVR با استفاده از شرایط تئوری کرانش-کوهن-تاگر محاسبه می‌شوند که در آن $W = \sum_{i=1}^N (\alpha_i^+ - \alpha_i^-) \phi(x_i)$ می‌باشد. در نتیجه برای مدل SVR داریم [۳۰]:

$$W = \sum_{i=1}^N (\alpha_i^+ - \alpha_i^-) \phi(x_i)^T \cdot \phi(x) + b \quad (12)$$

در رابطه (۱۲) ترم $(\alpha_i^+ - \alpha_i^-)$ می‌تواند صفر و یا غیر صفر باشد. بنابراین فقط مجموعه داده‌هایی که ضرایب α_i آن‌ها غیر صفر است در معادله رگرسیون نهایی وارد شده و این مجموعه داده‌ها به عنوان بردارهای پشتیبان شناخته می‌شوند. در واقع بردار پشتیبان آن دسته از داده‌هایی هستند که به ساخته شدن تابع رگرسیونی کمک می‌کنند. محاسبه مقدار ϕ در رابطه (۱۲) در فضای ویژگی آن بسیار پیچیده می‌باشد. برای مرتفع کردن این مشکل یک تابع کرنل به صورت $K(x_i, x_j) = (\phi(x_i) \cdot \phi(x_j))$ تعریف می‌کنیم. برای مدل رگرسیون ماشین بردار پشتیبان از کرنل‌های مختلفی استفاده می‌شود که عبارتند از خطی، درجه دوم، گوسی، سیگموئیدی و چند جمله‌ای. معمولاً تابع کرنل گوسی شعاعی برای پیش‌بینی عمل کرد بهتری دارد که به صورت رابطه (۱۳) تعریف می‌شود.

$$K(x, y) = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \|x_i - y_i\|^2\right) \quad (13)$$

در پیاده‌سازی یک مدل کارآمد برای روش SVR ، پارامترهای مدل باید با استفاده از یک روش بهینه‌سازی به طور دقیق محاسبه شوند. این پارامترها عبارتند از نوع کرنل، پارامترهای تابع کرنل (که در این جا تابع گوسی و پارامتر σ یا γ)، پارامتر تنظیم کننده C و پارامتر ϵ مربوط به خطا در ناحیه اپسیلون غیر حساس یا حداکثر شعاع لوله واقع در اطراف تابع رگرسیون (۳۱).

$SVR - \epsilon$ در این مطالعه از این روش استفاده شده است. توابع هزینه متعددی از جمله لاپلاسی، گوسی و اپسیلون- نقطه حساس برای فرمولاسیون SVR استفاده می‌شود. از میان این‌ها، اپسیلون نقطه حساس کاربرد بیش‌تری دارد که به صورت رابطه (۹) تعریف می‌شود:

$$L_\epsilon(f(x) - y) = \begin{cases} |f(x) - y| - \epsilon & |f(x) - y| \geq \epsilon \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (9)$$

که در آن، ϵ پارامتر مربوط به شعاع لوله در اطراف تابع رگرسیونی $f(x)$ می‌باشد. برای محاسبه W و b لازم است تابع خطا که به صورت رابطه (۱۰) است در مدل $SVR - \epsilon$ با در نظر گرفتن قیود آن حل شود (۲۹).

$$\begin{aligned} \min \quad & \frac{1}{2} W^T W + C \sum_{i=1}^N (\xi_i^+ + \xi_i^-) \quad i = 1, 2, \dots, N \\ \text{s.t.} \quad & -W^T \cdot \phi(x_i) - b + y_i + \epsilon + \xi_i^+ \geq 0 \quad \forall i \\ & W^T \cdot \phi(x_i) + b - y_i + \epsilon + \xi_i^- \geq 0 \quad \forall i \\ & \xi_i^+, \xi_i^- \geq 0 \quad \forall i \end{aligned} \quad (10)$$

در رابطه (۱۰)، C عدد صحیح مثبتی می‌باشد که به عنوان عامل تعیین جریمه در هنگام رخ دادن خطای آموزش مدل شناخته می‌شود. ϕ تابع کرنل، N تعداد نمونه‌ها و دو مشخصه ξ_i^+, ξ_i^- متغیرهای کمبود می‌باشند. در حل مسایل معمولاً پیش‌بینی می‌شود که داده‌ها درون بازه مرزی ϵ قرار گیرند. حال اگر داده‌ای بیرون از این بازه قرار گرفت، آن‌گاه یک خطا معادل ξ_i^+ و ξ_i^- وجود خواهد داشت. بنابراین با معرفی ξ ضریب لاگرانژ α_i^+ و α_i^- مساله بهینه سازی با حداکثر سازی عددی تابع درجه دوم زیر با شرایط داده شده حل می‌شود.

$$\begin{aligned} \max \quad & L(\alpha_{ij}^*) \sum_{i=1}^N y_i (\alpha_i^- - \alpha_i^+) - \epsilon \sum_{i=1}^N (\alpha_i^+ + \alpha_i^-) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\alpha_i^+ - \alpha_i^-) (\alpha_j^+ - \alpha_j^-) (\phi(x_i), \phi(x_j)) \quad (11) \\ \text{S.t.} \quad & 0 \leq \alpha_i^+ \leq C \\ & 0 \leq \alpha_i^- \leq C \end{aligned}$$

معیارهای توقف و ارزیابی شبکه‌های عصبی

برای ارزیابی عمل کرد مدل‌های تخمین و پیش‌بینی درصد جذب، شاخص‌های عمل‌کردی مختلفی وجود دارد و از تحلیل خطاهای باقی‌مانده و اختلاف بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده استفاده می‌شود. آماره‌های لازم برای این منظور درصد میانگین مطلق خطا (AARE%) و (R^2) می‌باشد، تعریف ریاضی این آماره‌ها به صورت رابطه (۱۴) و (۱۵) بیان می‌شود (۲۹):

$$\%AARE = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(Y_i^{ANN} - Y_i^{EXP})}{Y_i^{EXP}} \right|}{N} \times 100 \quad (14)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i^{EXP} - \bar{Y})^2 - \sum_{i=1}^N (Y_i^{EXP} - Y_i^{ANN})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i^{EXP} - \bar{Y})^2} \quad (15)$$

که در آن Y_i^{EXP} مقادیر آزمایشگاهی، \bar{Y} میانگین مقادیر آزمایش‌گاهی و Y_i^{ANN} خروجی شبکه عصبی مصنوعی و N تعداد نمونه‌ها می‌باشد. مقدار زیاد AARE% نشان می‌دهد که برآورد بیش از حد و یا کم‌تر از حد مدل در مقایسه با مشاهدات (اندازه‌گیری‌ها) چه‌قدر است. در این میان مقادیر کم AARE% برای ما با ارزش‌تر می‌باشد. حداکثر مقدار R^2 برابر یک می‌باشد و هر قدر که این مقدار نزدیک به یک باشد نشان دهنده برازش مناسب‌تر و کارایی بالاتر شبکه است. پارامترهای مختلف، مقادیر متفاوتی دارند و این می‌تواند بر روند اجرای برنامه تأثیر منفی بگذارد، بنابراین همه پارامترها بین بازه ۱ و ۱- نرمال‌سازی می‌شوند. برای این کار از رابطه (۱۶) استفاده شده است.

$$X_{Norm} = 2 \left(\frac{X - X_{Min}}{X_{Max} - X_{Min}} \right) - 1 \quad (16)$$

در رابطه (۱۶)، X_{Norm} داده نرمال شده، X داده مورد نظر، X_{Max} ماکزیمم داده موجود در مجموعه داده‌ها و X_{Min} می‌نیمم داده موجود در مجموعه داده‌ها می‌باشد. از این فرمول برای نرمال‌سازی داده‌های ورودی و خروجی استفاده شده است.

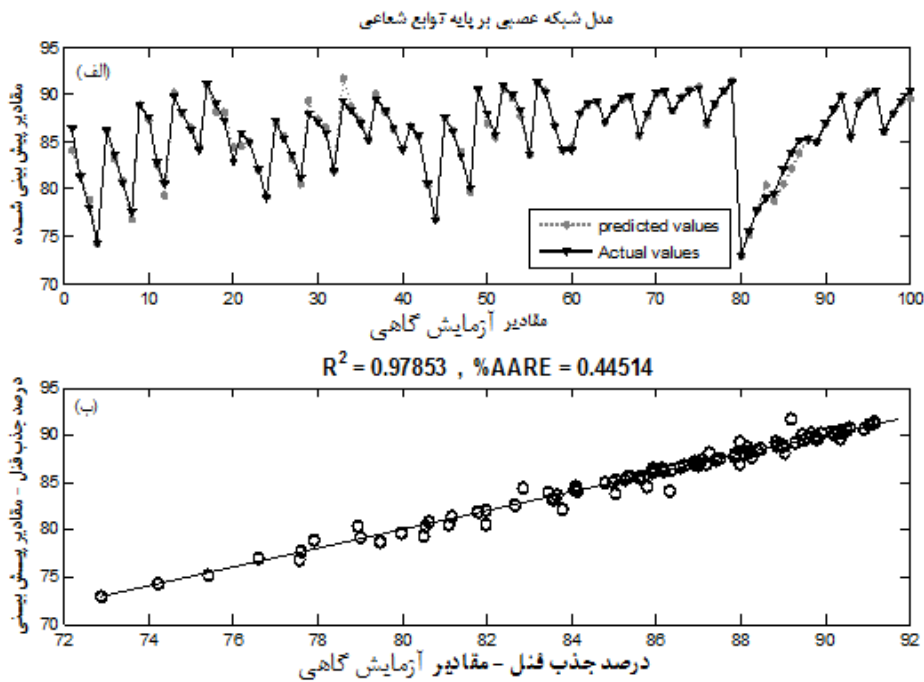
نتایج و بحث

ساختار مدل MLP

در این تحقیق از یک شبکه MLP با الگوریتم لئونبرگ مارکوآرت استفاده شده است. در تعیین ساختار شبکه عصبی MLP، حداقل تعداد نرون‌ها با حفظ دقت شبیه‌سازی یک هدف مطلوب می‌باشد. تعداد لایه‌ها، تعداد بهینه نرون‌ها و تابع فعالیت در لایه پنهان به وسیله حدس و خطا به دست آمد. ساختارهای متنوعی با تعداد لایه‌های مختلف و تعداد نرون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت ساختار بهینه به کمک معیارهای ارزیابی انتخاب شد که شامل یک لایه پنهان و ۷ نرون در لایه پنهان بود. ضریب یادگیری شبکه ۰/۰۱ انتخاب شد و ضریب مومنتم بر ۰/۰۵ تنظیم گردید و حداکثر تعداد تکرارها ۱۰۰۰۰ قرار گرفت. مقادیر معیارهای ارزیابی AARE% و R^2 برای شبکه مذکور به ترتیب برابر ۰/۷۲۲۵ و ۰/۹۳۲ به دست آمد. تابع محرک برای همه نرون‌ها در لایه پنهان تابع سیگموئید (tansig) می‌باشد و برای لایه خروجی از تابع خطی (purelin) استفاده شده است. تطبیق بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه MLP در شکل (۱) آورده شده است. شکل (۱-الف) توزیع همه داده‌ها را نشان می‌دهد و مقایسه‌ای بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده به عمل می‌آورد. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل (۱-ب) مشاهده می‌شود تمام نقاط نزدیک به یک خط راست می‌باشد.

ساختار مدل RBF

هم‌چنین به منظور طراحی شبکه عصبی RBF، از تابع گوسی استفاده شده است. در شبکه‌های RBF انتخاب ضریب σ (ضریب تابع گوسین) بسیار مهم می‌باشد و نقش بسیاری در بهبود قابلیت تعمیم شبکه دارد و بهتر است مقدار بزرگی انتخاب شود تا قابلیت تعمیم شبکه رضایت‌بخش باشد. البته میزان بزرگی این پارامتر بستگی به نوع مساله دارد و باید در انتخاب آن دقت کافی به عمل آورد. در این مطالعه، پارامتر σ برابر ۲۵ و تعداد نرون‌های لایه میانی برابر ۴۶ تعیین شد. تطبیق بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه RBF در شکل (۲) آورده شده است.



شکل ۲- مقایسه داده‌های تجربی با داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل RBF برای درصد حذف فنل

Figure 2- Comparison of experimental data and prediction data using RBF model for phenol removal percent

ساختار مدل SVR

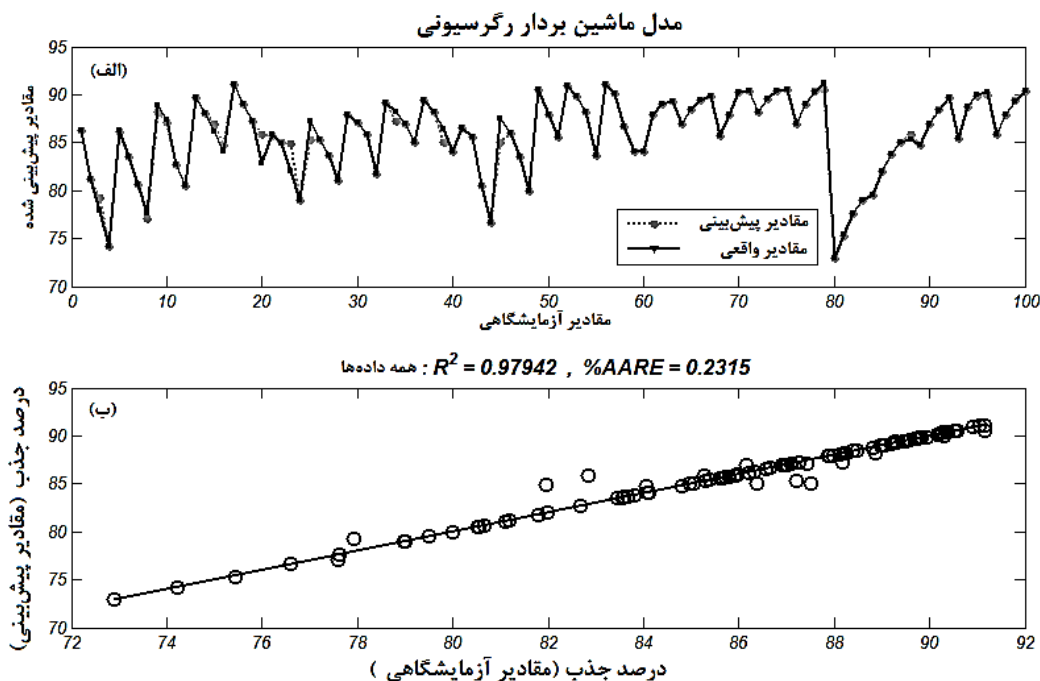
توسط شبکه SVR آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود معیارهای R^2 و $\%AARE$ برای این شبکه نسبت به شبکه‌های MLP و RBF مقادیر بهتری دارند که به ترتیب برابر $0/2315$ و $0/9799$ به دست آمده است. بنابراین با توجه به شکل (۳) شبکه SVR برای پیش‌بینی بازده استخراج عمل کرد بهتری از خود نشان داده است. در جدول (۳) معیارهای ارزیابی برای سه نوع شبکه ارائه شده است.

برای طراحی شبکه SVR، از کرنل RBF استفاده شده است، برای این که مدل SVR بهترین عمل‌کرد را داشته باشد باید پارامترهای آن به دقت محاسبه شوند. برای این کار روش‌های مختلفی از جمله جستجوی شبکه‌ای، الگوریتم‌های بهینه‌سازی همانند الگوریتم ژنتیک، PSO وجود دارد. در این مقاله پارامترهای C و ϵ به صورت حدس و خطا به دست آمد. در جدول (۲) پارامترهای مربوط به SVR آورده شده است. در شکل (۳) تطابق بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده

جدول ۲- اطلاعات مدل SVR

Table 2- SVR model information

تعداد داده‌های آموزش	تعداد بردارهای پشتیبان	پارامترهای مدل			نوع کرنل
		C	$\gamma = \frac{1}{2\sigma^2}$	ϵ	
۸۰	۶۸	۸۱۵۰	۱	۰/۰۷۸	RBF



شکل ۳- مقایسه داده‌های تجربی با داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل SVR برای درصد حذف فنل

Figure 3-Comparison of experimental data and prediction data using SVR model for phenol removal percent

اثر غلظت اولیه فنل بر درصد جذب فنل

نگه داشته شده است. در غلظت‌های کم فنل (۱۰۰-۲۰۰ میلی-گرم بر لیتر) مقدار جذب بالایی مشاهده می‌شود، جذب بالا در غلظت اولیه ممکن است به دلیل افزایش تعداد سایت‌های خالی در دسترس جاذب در مرحله اول باشد. زمانی که غلظت اولیه فنل افزایش می‌یابد، درصد حذف فنل کاهش نشان می‌دهد. این ممکن است به تجمع ذرات فنل بر روی سطح جاذب نسبت داده شود.

بر اساس مدل‌های آموزش دیده، سطوح خروجی به صورت نمودار سه بعدی و طرح‌های کانتوری برای نشان دادن تأثیر متغیرهای ورودی بر بازده حذف فنل به عنوان مدل شبکه عصبی پیش‌بینی، کشیده شده است. این نمودارها در شکل‌های (۴) و (۵) آورده شده است. هر یک از پارامترها تأثیر معناداری بر روی درصد حذف فنل دارند. شکل (۴) اثر غلظت اولیه فنل و pH محلول را بر روی بازده حذف فنل نشان می‌دهد که در آن مقدار جاذب برابر ۰/۸۴ و زمان تماس در ۱۴۶/۹ دقیقه ثابت

جدول ۳- مقایسه معیارهای ارزیابی شبکه‌ها

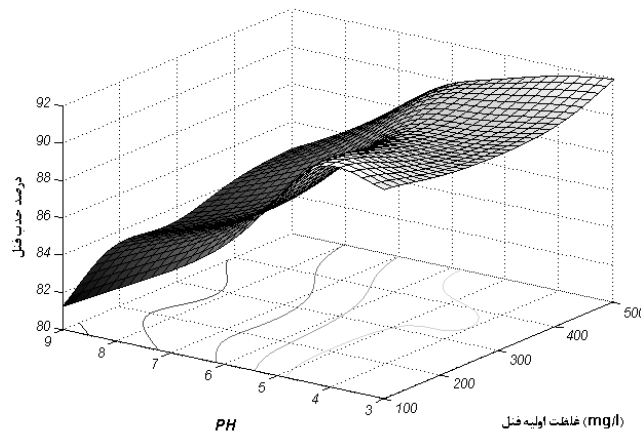
Table 3- Comparison of networks analysis criteria

معیارهای ارزیابی شبکه	همه مجموعه داده‌ها	MLP	RBF	SVR
R ²	آموزش	۰/۹۸۷	۰/۹۹۵	۱
	اعتبار سنجی	۰/۸۹۷	۰/۹۳	—
	تست	۰/۷۸۸	۰/۹۶۳	۰/۹۱۳
	کل داده‌ها	۰/۹۳۲	۰/۹۷۸	۰/۹۷۹
%AARE	آموزش	۰/۴۳۱۵	۰/۲۲۲۰	۰/۰۰۹۶
	اعتبار سنجی	۱/۱۸۰۴	۱/۰۲۸۹	—
	تست	۱/۶۰۶۵	۰/۹۰۲۵	۱/۱۱۸۹
	کل داده‌ها	۰/۷۲۲۵	۰/۴۴۵۱	۰/۲۳۱۵

اثر pH محلول بر درصد جذب فنل

حضور یون های H^+ و متوقف شدن یونیزاسیون فنل، درصد جذب پایین است و از این رو جذب بر روی جاذب قطبی کاهش می یابد. انتخاب مقدار pH محلول بین ۳/۲۵ تا ۳/۶۲ و مقدار غلظت اولیه فنل بین ۱۰۰ تا ۱۲۷ میلی گرم بر لیتر، موجب بیشترین مقدار بازده حذف فنل یعنی ۹۱/۱۷ درصد می شود.

در شکل (۴) تأثیر pH محلول بر روی درصد جذب نشان داده شده است. همان طور که در شکل پیداست با افزایش pH محلول از ۳ تا ۳/۷ مقدار جذب فنل افزایش می یابد، ولی با افزایش بیش تر مقدار pH محلول تا ۹، مقدار جذب فنل به سرعت کاهش می یابد. به طور کلی، میزان جذب فنل در pH های کم و زیاد کاهش نشان می دهد. در pH پایین، با توجه به



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه فنل و pH بر روی درصد جذب فنل (مقدار جاذب ۰/۸۴ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۴۶/۹ دقیقه)

Figure 4- Effect of phenol initial concentration and pH on phenol adsorption percent (adsorption dose 0.84 gr/lit and contact time 146.9 min)

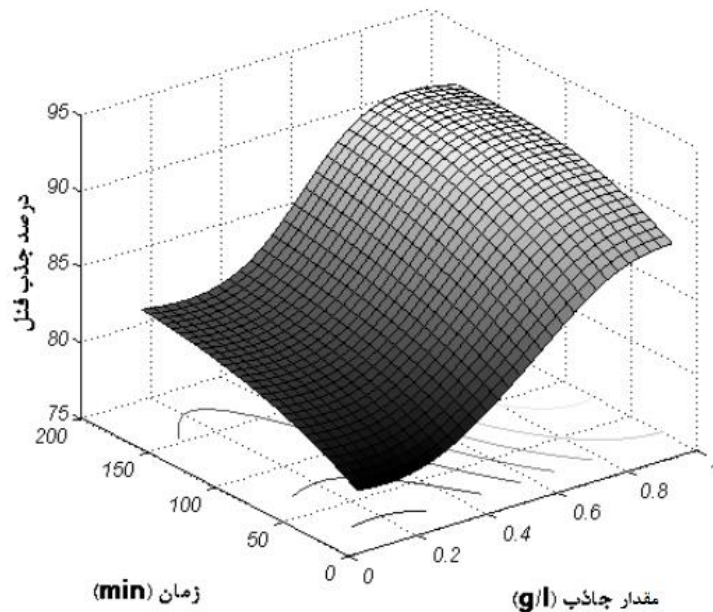
می باشد. بهترین میزان جذب فنل در مقدار ۰/۸۴ به دست آمد که برابر با ۹۱/۲۹ درصد بود.

اثر زمان تماس بر درصد جذب فنل

انتخاب بهینه پارامتر زمان تماس موجب بهبود درصد جذب می شود، با افزایش زمان تماس همان طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، درصد جذب فنل افزایش می یابد. بیشترین میزان جذب مربوط به زمان ۱۴۷ دقیقه می باشد که حدود ۹۱/۲۹ به دست آمد.

اثر مقدار جاذب بر درصد جذب فنل

در شکل (۵) تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس بر روی درصد حذف فنل نشان داده شده است که در آن مقدار غلظت اولیه فنل برابر ۱۲۷/۶ و pH محلول در ۳/۶۲ ثابت نگه داشته شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۱ همواره مقدار جذب فنل افزایش نشان می دهد که این امر ناشی از افزایش سطح جاذب و سایت های جذب در دسترس



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس بر درصد جذب فنل

Figure 5- Effect of adsorbent dosing and time on phenol adsorption percent

خطا برای رابطه درجه دوم خطی ارایه شده توسط دخیل و نیز مدل های شبکه عصبی ارایه شده در مطالعه حاضر، آورده شده است.

جهت مقایسه عمل کرد شبکه ها با داده های تجربی، از دسته دوم داده ها که شامل ۲۵ مجموعه داده دست نخورده بود، استفاده شد. در جدول (۴) توان دوم ضریب هم بستگی و میانگین مطلق

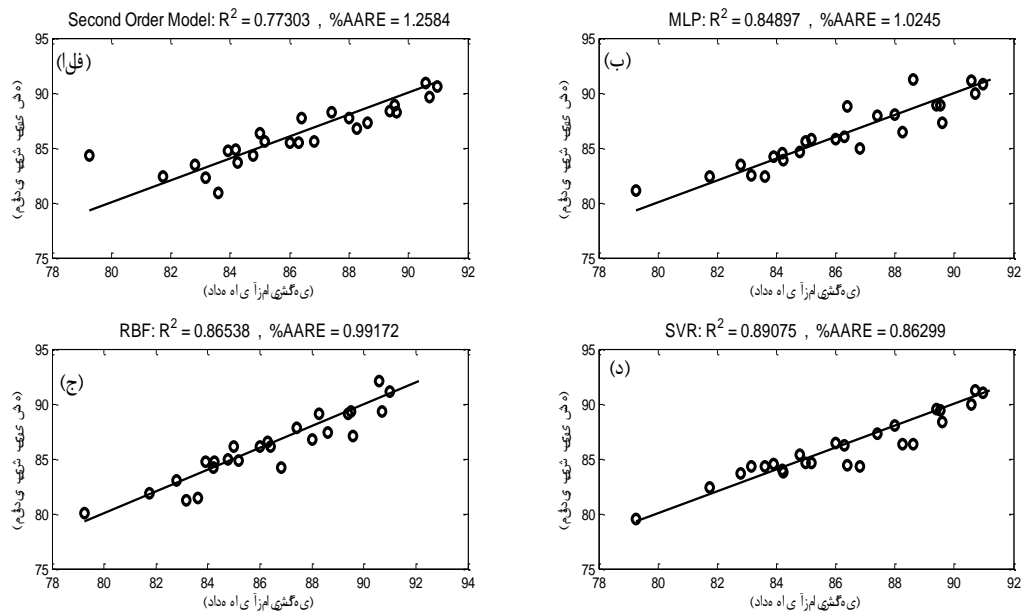
جدول ۴- معیارهای ارزیابی برای مدل درجه دوم دخیل و شبکه های MLP، RBF و SVR

Table 4- Anysis criteria for Dakhil second order, MLP, RBF and SVR models

معیارهای ارزیابی شبکه	مدل درجه دوم (ارایه شده توسط دخیل [۱۶])	MLP	RBF	SVR
R^2	۰/۷۷۳	۰/۸۴۸	۰/۸۶۵	۰/۸۹
AARE%	۱/۲۵۸	۱/۰۲۴۵	۰/۹۹۱۷	۰/۸۶۳

بنابراین به عنوان یک روش هوشمند می توان از مدل SVR برای تخمین و پیش بینی فرآیند جذب فنل از فاضلاب و هم-چنین به منظور یافتن شرایط بهینه فرآیند استفاده نمود. در جدول (۵) مقایسه ای بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده برای رابطه چند جمله ای دخیل و ۳ مدل شبکه عصبی آورده شده است. تطابق بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل SVR در این جدول به خوبی پیداست. کم ترین خطا مربوط به مدل SVR می باشد که مقدار آن برابر $۵/۶۱ \times ۱۰^{-۵}$ برآورد می شود.

همان طور که در جدول (۴) آمده است، روش SVR دارای بیشترین ضریب هم بستگی و کمترین مقدار میانگین مطلق خطا می باشد. در واقع عمل کرد روش SVR در پیش بینی داده های جدید نسبت به روش های چند جمله ای، MLP و RBF بهتر می باشد. از طرفی مشاهده می شود که شبکه عصبی RBF نتایج بهتری را نسبت به شبکه عصبی MLP از خود نشان می دهد. در شکل (۶) مقدار واقعی بازده استخراج و مقدار تخمینی آن برای ۴ مدل مورد بحث آورده شده است. در این شکل نقاطی که بالای خط قرار دارند، بیش تر از مقدار واقعی و نقاط زیر این خط، کم تر از مقدار واقعی تخمین زده شده اند.



شکل ۶- مقایسه داده های تجربی و پیش بینی شده درصد حذف فنل الف) مدل چند جمله ای درجه دوم آرایه شده توسط دخیل، ب) شبکه عصبی MLP، ج) شبکه عصبی RBF و د) ماشین بردار پشتیبان رگرسیون.

Figure 6- Comparison of experimental data and prediction results a) Polynomial Dakhil second order model b) MLP neural network, c) RBF neural network, d) support vector machine regression

جدول ۵- مقایسه داده های تجربی و پیش بینی شده برای ۲۵ داده با استفاده از ۴ مدل موجود

Table 5-Comparison of experimental data and prediction results for 25 data using 4 models

شماره	درصد حذف فنل					درصد خطا			
	مقادیر آزمایش گاهی	Second order model	MLP	RBF	SVR	Second order model	MLP	RBF	SVR
۱	۸۴/۲۴	۸۳/۷۰	۸۳/۹۰	۸۴/۶۹	۸۳/۷۵	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۴۰	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۵۸
۲	۸۸/۰۰	۸۷/۷۱	۸۸/۰۸	۸۶/۷۲	۸۸/۰۱	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۱۴۵	۰/۰۰۰۰
۳	۸۵/۱۷	۸۵/۶۳	۸۵/۸۳	۸۴/۸۷	۸۴/۶۷	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۷۸	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۵۸
۴	۸۱/۷۵	۸۲/۴۱	۸۲/۴۱	۸۱/۸۶	۸۲/۴۰	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۷۹
۵	۸۴/۹۹	۸۶/۳۳	۸۵/۵۳	۸۶/۱۶	۸۴/۶۲	۰/۰۰۱۵۷	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۱۳۷	۰/۰۰۴۴
۶	۸۳/۹۱	۸۴/۷۵	۸۴/۲۲	۸۴/۷۴	۸۴/۵۲	۰/۰۰۱۰۰	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۹۸	۰/۰۰۷۲
۷	۸۶/۴۰	۸۷/۶۷	۸۸/۸۰	۸۶/۱۱	۸۴/۴۶	۰/۰۰۱۴۷	۰/۰۰۲۷۸	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۲۲۴
۸	۸۴/۲۰	۸۴/۸۰	۸۴/۵۱	۸۴/۲۳	۸۳/۹۸	۰/۰۰۷۱	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۲۵
۹	۸۲/۸۰	۸۳/۴۲	۸۳/۴۷	۸۳/۰۱	۸۳/۶۹	۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۱۰۸
۱۰	۹۰/۵۷	۹۰/۹۲	۹۱/۱۰	۹۲/۱۱	۸۹/۸۹	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۱۷۰	۰/۰۰۷۴
۱۱	۸۳/۶۰	۸۰/۹۴	۸۲/۳۶	۸۱/۴۶	۸۴/۳۲	۰/۰۰۳۱۷	۰/۰۰۱۴۸	۰/۰۰۲۵۵	۰/۰۰۸۶
۱۲	۸۸/۲۶	۸۶/۸۰	۸۶/۴۵	۸۹/۱۴	۸۶/۳۲	۰/۰۰۱۶۵	۰/۰۰۲۰۴	۰/۰۰۱۰۰	۰/۰۰۲۱۹

۱۳	۸۹/۵۶	۸۸/۲۵	۸۷/۲۹	۸۷/۰۶	۸۸/۳۲	۰/۰۱۴۹	۰/۰۲۵۶	۰/۰۲۸۱	۰/۰۱۴۱
۱۴	۸۳/۱۶	۸۲/۲۶	۸۲/۴۷	۸۱/۱۹	۸۴/۳۲	۰/۰۱۰۷	۰/۰۰۸۳	۰/۰۲۳۶	۰/۰۱۳۹
۱۵	۸۶/۸۱	۸۵/۵۶	۸۴/۹۲	۸۴/۱۸	۸۴/۳۲	۰/۰۱۴۳	۰/۰۲۱۷	۰/۰۳۰۳	۰/۰۲۸۶
۱۶	۸۸/۶۲	۸۷/۳۲	۹۱/۲۲	۸۷/۳۷	۸۶/۳۲	۰/۰۱۴۶	۰/۰۲۹۳	۰/۰۱۴۱	۰/۰۲۵۹
۱۷	۸۶/۲۹	۸۵/۴۴	۸۶/۰۳	۸۶/۵۴	۸۶/۲۰	۰/۰۰۹۸	۰/۰۰۳۰	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۰۹
۱۸	۸۴/۷۸	۸۴/۳۲	۸۴/۶۴	۸۴/۹۸	۸۵/۳۵	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۶۷
۱۹	۸۹/۳۸	۸۸/۳۷	۸۸/۸۸	۸۹/۰۹	۸۹/۴۸	۰/۰۱۱۳	۰/۰۰۵۶	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۱۱
۲۰	۸۶/۰۰	۸۵/۵۳	۸۵/۸۱	۸۶/۱۱	۸۶/۴۹	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۵۶
۲۱	۹۰/۹۸	۹۰/۵۷	۹۰/۷۹	۹۱/۱۵	۹۱/۰۵	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۰۷
۲۲	۷۹/۲۶	۸۴/۲۹	۸۱/۱۵	۸۰/۰۷	۷۹/۵۶	۰/۰۶۳۵	۰/۰۲۳۸	۰/۰۱۰۲	۰/۰۰۳۷
۲۳	۸۹/۵۲	۸۸/۸۳	۸۸/۹۲	۸۹/۲۹	۸۹/۳۷	۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۱۷
۲۴	۸۷/۴۰	۸۸/۲۶	۸۷/۹۲	۸۷/۸۲	۸۷/۲۷	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۶۰	۰/۰۰۴۸	۰/۰۰۱۴
۲۵	۹۰/۷۰	۸۹/۶۴	۸۹/۹۴	۸۹/۳۲	۹۱/۲۱	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۸۳	۰/۰۱۵۱	۰/۰۰۵۶
ماکزیمم مقدار خطا						۰/۰۶۳۵	۰/۰۲۹۳	۰/۰۳۰۸	۰/۰۲۸۶
می نیمم مقدار خطا						۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۰

نتیجه گیری

- با افزایش pH محلول از ۳ تا ۳/۷ مقدار جذب فنل افزایش می یابد، ولی با افزایش بیش تر مقدار pH محلول تا ۹، مقدار جذب فنل به سرعت کاهش می یابد. مقدار بهینه pH محلول ۳/۶۲ به دست آمد.
- با افزایش مقدار جاذب همواره مقدار جذب فنل افزایش نشان می دهد.
- افزایش زمان تماس موجب افزایش جذب فنل می شود و با افزایش بیش تر شیب نمودار، جذب بیش تر خواهد شد. از مهم ترین اهداف این مطالعه، یافتن شرایط بهینه برای دست-یابی به حداکثر درصد جذب فنل از فاضلاب بود. برای تعیین شرایط بهینه که حداکثر بازدهی استخراج را در پی دارد، ارزیابی عددی جامعی از خروجی گروه شبکه بهینه در محدوده بردار ورودی آن ها به عمل آمد. شرایط بهینه به دست آمده توسط مدل های ارایه شده و نتایج آزمایش گاهی دخیل در جدول (۶) آورده شده است.

در این تحقیق، حذف فنل از فاضلاب با استفاده از جاذب خاک اره مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از سه نوع شبکه عصبی مصنوعی استفاده گردید. ساختار بهینه ای از شبکه عصبی پرسپترون چند لایه پس خور آموزش دیده با الگوریتم پس انتشار خطا، با یک لایه پنهان و ۷ نرون در لایه پنهان ساخته شد. هم چنین ساختارهای بهینه با توابع کرنل مناسب برای شبکه های RBF و SVR مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای ورودی یعنی غلظت اولیه فنل، مقدار جاذب، pH محلول و زمان تماس بر روی درصد جذب فنل به کمک شبکه های عصبی بررسی شد. با بررسی مدل های ارایه شده، نتایج زیر حاصل گردید.

- با افزایش غلظت اولیه فنل، ابتدا درصد جذب فنل افزایش، سپس کاهش و در نهایت دوباره افزایش نشان می دهد، به طوری که بهینه مقدار جذب فنل در غلظت ۱۲۷/۶ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد.

جدول ۶- مقایسه شرایط بهینه برای مدل و داده های تجربی

Table 6- Comparison of optimum condition for model and experimental results

نتایج بهینه آزمایشگاهی	شرایط بهینه حاصل از مدل ارایه شده	متغیرهای ورودی
۱۳۰	۱۲۷/۶	غلظت اولیه فنل (میلی گرم بر لیتر)
۰/۸۲	۰/۸۴	مقدار جاذب (گرم بر لیتر)
۶/۷	۳/۶۲	اسیدیته محلول
۱۲۰	۱۴۶/۹	زمان تماس (دقیقه)
۸۹/۴	۹۱/۲۳	درصد جذب فنل

aqueous solutions. *Journal Health System Research*, Vol. 89, pp. 848–857.

- Bazrafshan, E. and Heidarinezhad, F., 2011. Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio hull ash as a low cost adsorbent. *Journal of Sabzevar University of Medical Science*, Vol. 20(2), pp. 142–153.
- Khosravi, R. and Fazlzadeh, M., 2013. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified-Carbonized Service Bark by ZnO. *Journal of Health*, Vol. 4(1), pp. 21–30.
- Diyanati, R., Yousefi, Z., Yazdani Cherati, J. and Balarak, D., 2013. Investigating Phenol Absorption from Aqueous Solution by Dried Azolla. *Journal Mazandaran University Medical Science*, Vol. 22(2), pp. 13–20.
- Daraei, H., Manshouri, M. and Yazdanbakhsh, A. R., 2010. Removal of phenol from aqueous solution using ostrich feathers ash. *Mazandaran University Medical Sciences*, Vol. 20(79), pp. 81–87.
- Ghaneian M. T. and Ghanizadeh, G., 2009. Application of enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater.

از دیگر اهداف این مقاله، معرفی روش SVR به عنوان یک روش هوش مند برای پیش بینی بازدهی فرآیند جذب سطحی بود که نسبت به روش های MLP و RBF نتایج بهتری از خود نشان داد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که مدل های ANN و SVR یک ابزار کمی کارآمد، مقرون به صرفه و سریع تری برای پیش بینی جذب سطحی محتوای فنلی از فاضلاب به کمک جاذب خاک اره می باشند.

Reference

- Shen, S., Chang, Z. and Liu, H., 2006. Three-liquid-phase extraction systems for separation of phenol and p-nitrophenol from wastewater. *Separation and Purification Technology*, Vol. 49(3), pp. 217–222.
- Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y. and Guo, Q.-X., 2003. Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 101(2), pp. 179–190.
- Asgri, G. and Ramabandi, B., 2012. Study of phenol adsorption from wastewater using pumice modified by Mg/Cu biometallic particles. *Iranian Journal of Health*, Vol. 1(4), pp. 20–30.
- Asgari, G., Sidmohammadi, A., Ebrahimi, A., Gholami, Z. and Hosseinzadeh, E., 2010. Study on phenol removing by using modified zolite (Clinoptilolite) with FeCl₃ from

- of Engineering and Science, vol. 3, pp. 25–31.
18. Aghav, R. M., Kumar, S. and Mukherjee, S. N., 2011. Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. *Journal of hazardous materials*, Vol. 188, pp. 67–77.
 19. Hassoun, M. H., 1996. Fundamentals of artificial neural networks. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 84, pp. 906.
 20. Asl, S. H., Ahmadi, M., Ghiasvand, M. and Katal, R., 2013. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, pp. 1044–1055.
 21. He, Y., Xu, Y., Geng, Z. and Zhu, Q., 2015. Soft sensor of chemical processes with large numbers of input parameters using auto-associative hierarchical neural network. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, pp. 138–145.
 22. Xi, J., Xue, Y., and Shen, Y., 2013. Artificial neural network modeling and optimization of ultrahigh pressure extraction of green tea polyphenols. *Food Chemistry*, Vol. 141, pp. 320–326.
 23. Turan, N. G., Mesci, B. and Ozgonenel, O., 2011. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of adsorption of Cu(II) from industrial leachate by pumice. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, pp. 1091–1097.
 10. *Iranian Journal of Health and Environment*, Vol. 2(1), pp. 46–55.
 11. Sanati, A. M., Bahramifar, N., Mehrabani, Z. and Younesi, H., 2012. Lead Removal from Aqueous Solution Using Date-Palm Leaf Ash in Batch System. *Journal Water & Wastewater*. Vol. 4, pp. 51–58.
 12. Manshouri, M., Daraei, H. and Yazdanbakhsh, A., 2010. Determining the Optimum Parameters of Phenol Removal from Industrial Effluents by Using Ostrich Feathers. *Jundishapur Scientific Medical*. Vol. 11(5), pp. 457–466.
 13. Turan, N. G., Mesci, B. and Ozgonenel, O., 2011. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173(1), pp. 98–105.
 14. Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances In Colloid And Interface Science*, Vol. 143, pp. 48–67.
 15. Piuleac, C. G., Rodrigo, M. A. and Can, P., 2010. Environmental Modelling & Software Ten steps modeling of electrolysis processes by using neural networks. *Environmental Modelling & Software*, Vol. 25, pp. 74–81.
 16. Vajedi M. and Shahhosseini, S., 2011. Modeling of Activated Sludge Process Using Sequential Adaptive Neuro-fuzzy Inference System. *Journal Water and Wastewater*, Vol. 4, pp. 108–111.
 17. Dakhil, I. H., 2013. Removal Of Phenol From Industrial Wastewater Using Sawdust. *International Journal*

29. Nandi, S., Badhe, Y., Lonari, J., Tambe, S. S. and Kulkarni, B. D., 2004. Hybrid process modeling and optimization strategies integrating neural networks/support vector regression and genetic algorithms: study of benzene isopropylation on Hbeta catalyst. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 97, pp. 115–129.
30. Gandhi A. B. and Joshi, J. B., 2010. Estimation of heat transfer coefficient in bubble column reactors using support vector regression. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160, pp. 302–310.
31. Alves, J. C. L., Henriques, C. B. and Poppi, R. J., 2012. Determination of diesel quality parameters using support vector regression and near infrared spectroscopy for an in-line blending optimizer system. *Fuel*, Vol. 97, pp. 710–717.
32. Zaidi, S., 2012. Development of support vector regression (SVR) - based model for prediction of circulation rate in a vertical tube thermosiphon reboiler. *Chemical Engineering Science*, Vol. 69, pp. 514–521.
24. Chen, Y., Xu, J., Yang, B., Zhao, Y. and He, W., 2012. A novel method for prediction of protein interaction sites based on integrated RBF neural networks. *Computers in Biology and Medicine*, Vol. 42, pp. 402–407.
25. Mahmoodzadeh Vaziri B. and Shahsavand, A., 2013. Analysis of supersonic separators geometry using generalized radial basis function (GRBF) artificial neural networks. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 13, pp. 30–41.
26. Dehghani, A., Piri, M., Hesam, M. and Dehghani, N., 2010. Estimation of Daily Pan Evaporation By Using MLP, RBF and Recurrent Neural Networks. *Journal of Soil and Water Conservation*, pp. 49–68.
27. Eskandari, A., Noori, R. A. and Kiaghadi, A., 2009. Development model based on artificial neural network and support vector machine for predicting biochemical oxygen demand during 5 days. *Journal of Ecology*, pp. 34 – 46.
28. B. Zhao, “Modeling pressure drop coefficient for cyclone separators: A support vector machine approach,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 19, pp. 4131–4136, Oct. 2009.