

## Column Study of the Effect of Modified Zeolite with Different Concentrations of Surfactant on the Removal of Phosphorus and Its Simulation with the Kinetic Models and ANFIS

JAMAL ABAS PALANGI<sup>1</sup>, MOHAMMAD ALI GHOLAMI<sup>2\*</sup>, MOHAMMAD ALI BAHMANYAR<sup>3</sup>

1. Ph.D. Candidate, of Irrigation & Drainage, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2. Associate Professor, Department of Water Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

3. Professor, Soil Science Department, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

(Received: May. 29, 2018- Revised: Aug. 20, 2018- Accepted: Sep. 13, 2018)

### ABSTRACT

Phosphorus is not only the main nutrient of living organisms and the basic materials of many industries, but also it is one of the important parameters affecting the environment. In this study, the effect of different levels of Hexa decyl tri methyl ammonium surfactant concentration on modification of clinoptilolite zeolite was investigated in order to remove phosphate using column tests. For this purpose, the effect of modified zeolite with 0, 10, 20 and 25 mg/L concentrations were investigated using columns with height of 30 cm, diameter of 32 mm and with upward flow. Three common models; Bohart-Adams, Thomas and modified dose-response, with an artificial intelligence model of adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) were investigated in terms of modeling the breakthrough curve in the adsorption column,. The results of this study showed that the amount of equilibrium absorption capacity increases from 0.08 to 0.23 mg/L with increasing surfactant concentration. The concentration of 25 mg/L with a breakthrough and saturation time of 15 and 225 minutes and an adsorption capacity of 0.23 mg/g was the best level for modification of zeolite in order to remove phosphorus. The modified dose-response model versus the Thomas and Bohart-Adams models is the most accurate adsorption math model to predict a column breakthrough curve for phosphorus removal. Also, the results of this study indicate that ANFIS is more capable and accurate than the conventional kinetics models in estimating the output concentration from phosphorus adsorption column which results a reduction of 44, 32 and 20% of the average relative error, root mean square error and chi-square, relative to the best mathematical adsorption model.

**Keywords:** Zeolite, absorption capacity, artificial intelligence, breakthrough curve, Modeling

\* Corresponding Author's Email: [ma.gholami@sanru.ac.ir](mailto:ma.gholami@sanru.ac.ir)

## مطالعه ستونی اثر ژئولیت اصلاح شده با غلظت‌های مختلف سورفکتانت بر حذف فسفر و شبیه‌سازی آن با مدل‌های سنتیکی و ANFIS

جمال عباس پلنگی<sup>۱</sup>، محمدعلی غلامی سفیدکوهی<sup>۲\*</sup>، محمدعلی بهمنیار<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲. دانشیار گروه مهندسی آب، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۳. استاد گروه خاکشناسی دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۵/۲۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۶/۲۲)

### چکیده

فسفر نه تنها مواد مغذی اصلی موجودات زنده و مواد اساسی بسیاری از صنایع است بلکه یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر محیط زیست است. در این تحقیق اثر سطوح مختلف غلظت سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیم بروماید بر اصلاح ژئولیت کلینوپتیلولایت، به منظور حذف فسفات با استفاده از آزمایش‌های ستونی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور اثر ژئولیت اصلاح‌شده با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر با ستون‌هایی با ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر، قطر ۳۲ میلی‌متر و جریان رو به بالا، آزمایش شد. به منظور مدل‌سازی منحنی شکست ستون جذب، سه مدل سنتیکی متداول بوهارت-آدامز، توماس و دوز-پاسخ اصلاح‌شده به همراه یک مدل هوش مصنوعی سیستم استنتاج عصبی‌فازی تطبیقی بررسی شدند. نتایج نشان داد که مقدار ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت اصلاح‌کننده از ۰/۸ به ۰/۲۳ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت. غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر با زمان شکست و اشباع ۱۵ و ۲۲۵ دقیقه و ظرفیت جذب ۰/۲۳ میلی‌گرم در لیتر، بهترین حالت برای اصلاح ژئولیت و حذف فسفر نتیجه شد. یافته‌ها نشان داد مدل دوز-پاسخ اصلاح‌شده نسبت به مدل توماس و بوهارت-آدامز، دقیق‌ترین مدل ریاضی جذب برای پیش‌بینی منحنی شکست ستون برای حذف فسفر است. همچنین سیستم استنتاج عصبی‌فازی تطبیقی نسبت به مدل‌های سنتیکی متداول از قابلیت و دقت بیشتری در تخمین غلظت خروجی از ستون جذب فسفر برخوردار بوده و منجر به کاهش ۴۴، ۳۲ و ۲۰ درصدی متوسط خطای نسبی، جذر میانگین مربعات و خی دو نسبت به بهترین مدل ریاضی جذب شد.

واژه‌های کلیدی: ژئولیت، ظرفیت جذب، هوش مصنوعی، منحنی شکست، مدل‌سازی

### مقدمه

جداسازی مغناطیسی، تصفیه بیولوژیکی و تالاب‌های مصنوعی انجام گیرد (Sabir et al., 2011). از بین این روش‌ها، روش جذب به دلیل عملیات ساده، کم هزینه، حذف پایدار فسفر و پتانسیل بازیابی فسفر، به عنوان یک روش جذاب شناخته شده است (Zhang et al., 2014). اگرچه ژئولیت‌ها بطور گسترده برای جذب کاتیون‌ها به کار می‌روند ولی به دلیل بارهای منفی دائمی در چارچوب ساختاری آنها، ژئولیت‌های طبیعی برای جذب آنیون‌ها تمایلی نداشته و یا تمایل کمی نشان می‌دهند (Faghihian and Bowman., 2005). به همین دلیل به ندرت ژئولیت‌ها برای جذب فسفر بکار می‌روند (He et al., 2016). از طرفی با اصلاح ژئولیت توسط سورفکتانت‌های<sup>۱</sup> (SMZ) کاتیونی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، بارمنفی سطح ژئولیت به بار مثبت تغییر می‌یابد (Li et al., 2003) که این منجر به افزایش ظرفیت جذب آنیون‌های غیرآلی می‌شود

فسفر یکی از مهم‌ترین مواد مغذی غیر قابل تجدید است که می‌تواند در فاضلاب یا آب سطحی وجود داشته باشد. حضور آن در آب (به شکل اورتوفسفات‌ها، پلی فسفات‌ها و فسفات‌های آلی) از منابع مختلف مانند کود کشاورزی، خوراک دام (فاضلاب زراعی)، مواد شوینده (فاضلاب صنعتی) و فاضلاب منشا می‌گیرد (Eljamal et al., 2017). تخلیه مقادیر بالایی از این مواد مغذی داخل منابع آب‌های پذیرنده، سبب افزایش رشد جلبک‌ها و در نتیجه پدیده اوتروفیکاسیون می‌گردد و می‌تواند باعث تخریب توازن حضور ارگانیزم آب و تأثیر برکیفیت آب شود (Malekotian et al., 2010). حذف فسفر از آب و فاضلاب می‌تواند با روش‌های مختلفی نظیر غشاء فیلتراسیون، اسمز معکوس، انعقاد، رسوب، کریستالیزاسیون، جذب/تبادل یونی،

ضروری هستند (Zuo et al., 2016). تجزیه و تحلیل این داده‌ها برای محاسبه پارامترهای طراحی ستون‌ها و تعیین شرایط بهینه اجرایی در ستون ثابت مفید است (Mondal et al., 2016; Ahmed and Hameed, 2018).

از طرف دیگر، به منظور طراحی بهینه یک فرایند جذب سطحی در مقیاس صنعتی لازم است تا مدل‌سازی و شبیه‌سازی دقیقی از رفتار دینامیکی سیستم جذب سطحی بستر ثابت صورت گیرد. لازمه طراحی صحیح و خالی از نقص فرایندهای ستونی جذب سطحی، پیش‌بینی پروفیل غلظت-زمان یا همان منحنی شکست برای جریان خروجی از ستون است. حداکثر ظرفیت جذب جذب نیز یکی از پارامترهایی است که در طراحی باید در دسترس باشد (Kiani et al., 2013; Hadi et al., 2011).

پژوهشگران مختلف ضمن معرفی مدل‌های جذب پیوسته و ستونی، مبنای تئوری، فرضیات بکار رفته، موارد کاربرد و نقاط ضعف و قوت آنها را تجزیه و تحلیل نمودند (Xu et al., 2013; Tan and Hameed, 2017). به منظور بررسی اثر نرخ جریان، غلظت اولیه و ارتفاع ستون جذب نیترات با استفاده از ترکیب کیتوزان و آلومینا (اکسید آلومینیم) مشخص شد که مدل‌های توماس و یان-نلسون به همراه مدل زمان عملکرد عمق بستر (BDST<sup>۲</sup>) از تناسب و دقت بالایی با داده‌های آزمایشگاهی برخوردارند (Golje and Upadhyayula., 2016). به دلیل اینکه مدل‌های بوهارت-آدامز، کلارک و دوز-پاسخ اصلاح شده، پارامترهای طراحی مفیدی نظیر ظرفیت جذب ستون را مشخص می‌کنند، این مدل‌ها نیز برای مدل کردن منحنی شکست ستون‌های با بستر ثابت، پیشنهاد شدند (Lee et al., 2014). تحقیقات انجام شده در مورد کاربرد سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی (ANFIS) در مدل‌سازی منحنی شکست کمتر گزارش شده است. (Rezaei et al., 2017) برتری مدل-سازی سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی را در مقایسه با رگرسیون چند متغیره در پیش‌بینی جذب متان با ژئولیت، اعلام نمودند. مطالعه (Baghban et al., 2017) نیز نشان داد در صورتی که سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی با روش الگوریتم ژنتیک آموزش داده شود، نسبت به روش شبکه عصبی مصنوعی، نتایج قابل اطمینان‌تری در پیش‌بینی منحنی شکست خواهد داشت.

لذا با توجه به لزوم کاربرد جاذب‌های موثر برای حذف فسفر اضافی از محلول‌های آبی و مدل‌سازی منحنی شکست

(Naghash and Nezamzadeh., 2015).

آزمایش‌های ناپیوسته (Malekotian et al., 2010) مشخص نمود که اصلاح ژئولیت کلینوپتیلولایت با سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA – Br) با میزان ظرفیت جذب برابر ۳۲/۰۵ میلی‌گرم فسفات به ازای هر گرم جاذب، نسبت به سایر سورفاکتانت‌ها مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید (HDTMA – Cl)، سدیم دسیل سولفات (SDS) و ستریامید (C)، از بیشترین ظرفیت جذب برای حذف فسفات برخوردار می‌باشد. بررسی حذف نیترات و فسفات با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با cetylpyridinium bromide مشخص نمود که با افزایش غلظت اصلاح کننده، میزان حذف نیترات و فسفات افزایش می‌یابد ولی جذب آمونیم کاهش می‌یابد (Li et al., 2017). بررسی اثر نانو ژئولیت Y اصلاح شده با غلظت‌های کمتر، برابر و بیشتر از  $CMC^1$  (به ترتیب ۰/۵، ۲ و ۲۰ میلی مول در لیتر) توسط سورفاکتانت‌های هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، بصورت ناپیوسته مشخص نمود که میزان حذف فسفر در حالت استفاده از سورفاکتانت بیشتر (بزرگتر از  $CMC$ ) کارایی بالاتری دارد (Samadi et al., 2010). Hrenovic et al. (2010) نیز نشان دادند که با افزایش غلظت HDTMA – Br از ۰/۴۴۷ تا ۵/۱۸۷ (۲۱۵) برای ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی) میلی‌مول بر لیتر، میزان ظرفیت جذب فسفر در ژئولیت اصلاح شده از ۸۰ به ۷۸۹/۴۷ میلی‌گرم در کیلوگرم و راندمان حذف نیز در حالت عدم حضور باکتری از ۳/۵ به ۳۲/۳۳ درصد افزایش یافت. آزمایش‌های ناپیوسته (Bansiwala et al., 2006) غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر نسبت به غلظت‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بطور قابل ملاحظه‌ای جذب آنیون فسفات را بر روی ژئولیت افزایش می‌دهد.

روش‌های آزمایش جذب را می‌توان در دو حالت کاربردی، پیمانه‌ای و پیوسته دسته‌بندی کرد (Dichiara et al., 2015). در حالت اول که بیشتر پژوهش‌های انجام شده در خصوص اثرات سورفاکتانت‌ها در این حالت انجام شده، در یک سیستم بسته انجام می‌شود، در صورتی که حالت دوم، آزمایش‌ها در یک سیستم باز که عمدتاً شامل یک ستون با بستر ثابت می‌باشد، انجام می‌گردد (Xu et al., 2013). داده‌های تعادلی و سینتیک جذب به دست آمده در طول جذب ناپیوسته، برای طراحی مناسب و بهینه‌سازی ستون‌های ثابت نامناسب هستند (Kizito et al., 2016). بنابراین، برای کسب اطلاعات عملی در شرایط جریان، انجام آزمایش‌های پیوسته در غالب منحنی‌های شکست

پریستالتیک longer pump- BT 2J با دبی ثابت ۱۵ میلی لیتر در دقیقه استفاده شد.

سنجش غلظت فسفات با استفاده از روش رنگ سنجی بر مبنای کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد (APHA, 2005) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر spectrum بعد از ده دقیقه و کمتر از دوازده دقیقه، میزان جذب نور در طول موج ۶۹۰ نانومتر در مقابل آب مقطر (شاهد) قرائت شد و با استفاده از منحنی استاندارد غلظت فسفات تعیین شد.

#### مدل‌های پیش‌بینی

به نمودار تغییرات غلظت خروجی نرمال شده ( $C_t/C_0$ ) بر حسب زمان یا حجم خروجی از ستون منحنی شکست، منحنی عبور و یا منحنی رخنه گفته می‌شود. منحنی‌های شکست تابعی از مشخصات جریان، مقادیر تعادلی و سرعت انتقال جرم هستند. کارایی یا عملکرد ستون بستر ثابت، با ارزیابی منحنی رخنه انجام می‌گردد. این کار با استفاده از تجزیه و تحلیل پارامترهای منحنی انجام می‌شود (Nguyen et al., 2015). اولین پارامتر برای بررسی آزمایش‌های ستونی، مقدار کل فسفر جذب شده در ستون ( $q_{total}$ ) است که بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$q_{total} = QC_0 \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن  $q_{total}$  جرم فسفر جذب شده (mg)،  $Q$  نرخ جریان محلول ورودی به ستون (mL/min)،  $C_0$  غلظت ورودی فسفر به ستون (mg/L)،  $t$  زمان (min)،  $t_{total}$  زمان اشباع کامل ستون (min) است.

برای محاسبه ظرفیت جذب فسفر در نقطه اشباع  $q_e$  (mg/gr) از معادله (۲) استفاده شد، که در آن  $M$  مقدار جذب در ستون (gr) گرم می‌باشد.

$$q_e = \frac{q_{total}}{M} \quad (\text{رابطه ۲})$$

مقدار کل فسفر تزریق شده به ستون ( $W_{total}$ ) (gr) و همچنین راندمان کل حذف فسفر ( $R\%$ ) به ترتیب به کمک معادله‌های ۳ و ۴ محاسبه شد (Golie and Upadhyayula., 2016).

$$W_{total} = QC_0 t_e \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$R(\%) = \frac{q_{total}}{W_{total}} \quad (\text{رابطه ۴})$$

زمانی که غلظت فسفر در جریان خروجی از ستون به ۱۰ درصد میزان غلظت جریان ورودی به ستون برسد زمان شکست ( $t_b$ ) و زمانی که غلظت خروجی به ۹۰ درصد غلظت

ستون جذب، این پژوهش با هدف انجام آزمایش‌های جریان پیوسته در ستون‌های با بستر ثابت، به منظور بررسی تأثیر غلظت سورفکتانت کاتیونی HDTMABr بر ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده و میزان جذب فسفر از محیط آبی، انجام گردید. علاوه بر این سه مدل سنتتیک جذب بوهارت-آدامز، توماس و دوز-پاسخ اصلاح شده و روش هوش مصنوعی، سیستم عصب-فازی تطبیقی برای توصیف نتایج آزمایش‌ها و پیش‌بینی غلظت خروجی فسفر از ستون جذب، تجزیه و تحلیل شدند.

#### مواد و روشها

ژئولیت کلینوپتیلولیت مورد استفاده در این پژوهش، از معادن سمنان تهیه شد. بعد از جداسازی ژئولیت‌ها به اندازه ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر (مش ۱۸ تا ۳۵)، برای حذف گرد و غبار و یون‌های موجود در سطح ژئولیت، با استفاده از آب مقطر در چندین نوبت شسته شدند و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. ماده آلی استفاده شده به منظور افزایش جذب ژئولیت، سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برامید<sup>۱</sup> (HDTMABr) محصول شرکت مرک<sup>۲</sup>، با وزن مولکولی ۳۶۴/۴۶ گرم بر مول و با فرمول  $[\text{CH}_3(\text{CH}_3)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$  می‌باشد. برای تغییر ظرفیت جذب ژئولیت، ابتدا سورفکتانت با سطوح غلظت‌های ۰، ۱۳/۵، ۴۰ و ۵۳/۵ میلی‌مول بر لیتر (معادل ۰، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ گرم در لیتر)، تهیه شد. سپس با نسبت ۱ به ۳ جرم جاذب به محلول و زمان اختلاط ۶ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۵۰۰ در دقیقه، اصلاح سطح ژئولیت انجام شد. برای حذف سورفکتانت اضافی از سطح ژئولیت، پس از اتمام زمان اصلاح، ژئولیت حاصل با آب مقطر شسته و در هوا خشک شد.

به منظور ارزیابی قابلیت جاذب ژئولیت در حذف فسفر، آزمایش‌های ستونی یک بعدی در ستون‌های پلی‌اتیلن به قطر ۳۲ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی متر به عنوان راکتورهایی با جریان بالارونده و بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. برای اطمینان از توزیع یکنواخت محلول، در ابتدا و انتهای ستون از پشم شیشه استفاده شد. محلول فسفات با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر بصورت مصنوعی با حل کردن نمک  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  در آب مقطر تهیه شد. از آنجا که ممکن است جاذب‌ها منبع آلودگی باشند، در شروع هر آزمایش، ستون‌های جاذب به مدت ۳۰ دقیقه با آب مقطر شسته شدند. برای پمپاژ محلول‌ها از پمپ

1. Hexadecyltrimethylammonium

2. Merck

3. Breakthrough time

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در این رابطه  $K_{Th}$  ثابت توماس بر حسب  $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ،  $q_0$  مقدار فسفر جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)،  $m$  جرم ژئولیت اصلاح شده در ستون (g)،  $Q$  دبی حجمی (ml/min)،  $C_t$  غلظت خروجی فسفر (mg/l) و  $t$  زمان (min) است.

مدل دوز-پاسخ اصلاح شده<sup>۳</sup> که ابتدا در زمینه علم داروسازی توسعه داده شد، اخیراً برای حذف فلزات و جذب زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مدل قادر است خطای مدل توماس در دوره‌های زمانی بالاتر و پایین‌تر در منحنی رخنه را کاهش دهد (Yan et al., 2001; Shanmugam et al., 2016). شکل توسعه یافته آن، با فرم زیر ارائه شده است (Yan et al., 2001).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_0 m}\right)^a} \quad (\text{رابطه ۹})$$

که در این رابطه  $a$  ثابت مدل،  $C_0$  و  $C$  غلظت ورودی و خروجی فسفر از ستون (mg/l)،  $m$  جرم ژئولیت اصلاح شده در ستون (g)،  $q_0$  مقدار فسفر جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)،  $Q$  دبی حجمی (l/min)، و  $t$  زمان (min) است. این مدل اخیراً توسط محققان مختلف بکار گرفته شده است (Tan and Hameed., 2017).

#### سیستم استنتاج عصبی - فازی تطبیقی<sup>۴</sup>

استفاده ترکیبی از سیستم استنتاج فازی و شبکه‌های عصبی مصنوعی می‌تواند ابزار قدرتمندی با عنوان سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی به وجود آورد (Jang., 1993). در این روش ترکیبی، بخش فازی رابطه به بین متغیرهای ورودی و خروجی را ایجاد کرده و پارامترهای مربوط به توابع عضویت بخش فازی به وسیله شبکه عصبی بهینه می‌شود. سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی غالباً با استفاده از یک سیستم فازی تاکاجی-سوگنو به صورت یک ساختار شبکه‌ای پیش‌رو از پنج لایه تشکیل می‌شود. در لایه اول (ورودی) میزان تعلق هر ورودی به بازه‌های مختلف فازی توسط کاربر مشخص می‌شود. با ضرب مقادیر ورودی هر گره در یکدیگر، وزن قوانین در لایه دوم بدست می‌آید. در لایه سوم عمل محاسبه وزن نسبی قوانین انجام می‌شود. لایه چهارم، لایه قوانین است که از انجام عملیات

ورودی برسد، بستر جاذب را اشباع شده در نظر می‌گیرند و زمان اشباع<sup>۱</sup> ( $t_e$ ) می‌نامند. اختلاف زمان شکست و اشباع، زمان کل جذب می‌باشد.

$$\Delta t = t_e - t_b \quad (\text{رابطه ۵})$$

طول ناحیه انتقال جرم بستر<sup>۲</sup> (MTZ) که طول ناحیه جذب در ستون است، نشان دهنده راندمان کاربرد جاذبها در ستون می‌باشند و از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$MTZ = H \left(1 - \left(\frac{t_b}{t_e}\right)\right) \quad (\text{رابطه ۶})$$

MTZ طول ناحیه انتقال جرم بستر (cm) و  $H$ ، ارتفاع ستون جذب (cm) است.

به دلیل اینکه معادله‌های استخراج شده برای مدل سازی منحنی شکست فرم دیفرانسیلی داشته و برای حل آنها نیاز به روش‌های عددی پیچیده می‌باشد، استخراج و توسعه مدلی که بتواند منحنی‌های شکست را توصیف نماید، در اغلب موارد بسیار دشوار است (Xu et al., 2013; Keshtkar et al., 2013). بنابراین برای پیش‌بینی منحنی شکست، طی سال‌های متمادی و توسط محققین مختلف چندین مدل ریاضی ساده برای توصیف و آنالیز کردن ستونهای جذب در مقیاس آزمایشگاهی توسعه یافته‌اند (Tan and Hameed., 2017).

مدل پیشنهادی بوهارت-آدامز معروف‌ترین مدل بستر ثابت می‌باشد (Bohart and Adams, 1920). این مدل ساده در اغلب موارد با دقت بسیار بالا با منحنی‌های رخنه تطبیق داشته و محققان را قادر ساخته است با استفاده از آن پارامترهای مهم و کلیدی، همچون ثابت نرخ جذب و ظرفیت جذب را تعیین کنند.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{F} \quad (\text{رابطه ۷})$$

در این رابطه  $k_{BA}$  ضریب سینتیکی یا ثابت نرخ جذب بوهارت-آدامز (L/hr.mg)،  $N_0$  ظرفیت جذب یا حداکثر یون جذب شده در واحد حجم ستون جاذب (mg/L bed)،  $U_0$  سرعت ظاهری که از تقسیم دبی جریان بر سطح مقطع ستون به دست می‌آید (cm/hr)،  $t$  نیز زمان از شروع فرایند (min) است.

مدل توماس یکی از اصلی‌ترین و پرکاربردترین مدل‌های استفاده شده برای تشریح عملکرد تئوری فرآیند جذب در ستون بستر ثابت است (Thomas., 1944). شکل خطی شده این مدل را می‌توان به وسیله رابطه زیر بیان کرد.

3. Modified Dose Response (MDR)  
4. Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (ANFIS)

1. Exhausting time  
2. Mass transfer zone

داشتن Si/Al بزرگتر از ۴ از نوع کلینوپتیلولایت می‌باشد (Torabian *et al.*, 2010). این داده‌ها، نتایج آنالیز XRD را نیز تایید می‌کند که بخش عمده از فاز کریستالی زئولیت مورد مطالعه از کلینوپتیلولایت تشکیل شده است. سطح ویژه و میانگین قطر خلل و فرج برای زئولیت مورد استفاده با توجه به آنالیز BET به ترتیب ۱۱/۹۸۴ متر مربع بر گرم و ۱۵/۲۹۵ نانومتر و همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی برای زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده به ترتیب ۸۶/۹۵ و ۱۳۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم تعیین شد.

#### اثر سطوح غلظت سورفکتانت بر جذب فسفات

در شکل (۱) منحنی شکست ستون جذب برای حذف فسفات در دبی ۱۵ میلی‌لیتر در دقیقه و غلظت ورودی ۲۵ گرم در لیتر و بستر جذب به ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۳۲ میلی‌متر نشان داده شد. زمان شکست برای سطوح سورفکتانت ۰، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب، ۱۳، ۱۲، ۱۳ و ۱۵ دقیقه به دست آمد.

مطابق شکل (۱) مشاهده می‌شود تفاوت قابل ملاحظه‌ای در زمان شکست منحنی وجود نداشته و افزایش سطوح غلظت اثر قابل ملاحظه‌ای در زمان شکست از خود نشان نداده است. با افزایش غلظت، شیب منحنی شکست کاهش یافته و منحنی کشیده‌تر می‌شود که نشان‌دهنده آنست که فرایند جذب فسفات آهسته‌تر انجام گرفته و در ادامه نقاط شکست منحنی‌ها در زمان طولانی اتفاق می‌افتد. بررسی پارامترهای منحنی شکست ستون جذب فسفات روی سطوح مختلف سورفکتانت نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ظرفیت جذب تعادلی برای غلظتهای ۰، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و با روند افزایشی به ترتیب برابر ۰/۰۸، ۰/۱۷، ۰/۱۹ و ۰/۲۳ میلی‌گرم در گرم می‌باشد. مطابق جدول (۱) روند مشابهی برای پارامترهای کل فسفات جذب‌شده و تزریق‌شده مشاهده می‌گردد. در واقع افزایش ظرفیت جذب تعادلی منجر به افزایش زمان اشباع و کشیده‌تر شدن منحنی شکست می‌گردد. به طوری که زمان شکست برای غلظتهای ۰، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ به ترتیب ۶۰، ۱۵۰، ۱۹۵ و ۲۲۵ دقیقه نتیجه گردید. Li *et al.* (2017) و Mahadevaiah *et al.* (2007) نیز گزارش کردند که با افزایش غلظت اصلاح‌کننده ظرفیت جذب آلاینده‌هایی نظیر نیترات، فسفات و مولیبدات افزایش می‌یابد. *et al.* (2006) Bansiwal *et al.* نیز برای حذف فسفات با زئولیت اصلاح‌شده با HDTMABr به نتایج مشابه دست یافتند.

بر روی سیگنال‌های ورودی به این لایه حاصل می‌شود. لایه آخر، لایه خروجی شبکه می‌باشد که هدف آن حداقل نمودن اختلاف خروجی به دست آمده از شبکه و خروجی واقعی است. در این تحقیق، زمان از شروع جریان، سطح سورفکتانت و حجم زه‌آب خروجی ستون بعنوان ورودی مدل ANFIS و غلظت جریان خروجی از ستون، خروجی مدل در نظر گرفته شد. از مجموع ۸۰ سری داده‌های موجود، ۷۵ درصد آنها که دربرگیرنده تمامی خصوصیات داده‌ها شامل کمینه و بیشینه باشند، انتخاب شده و در مرحله آموزش (با کمینه کردن میزان خطا) پارامترهای مدل به مقادیر واقعی نزدیک می‌شوند. پس از آموزش سیستم و انتخاب پارامترهای مناسب، نیاز به صحت سنجی مدل است. از این رو ۲۵ درصد مابقی داده‌ها که در مرحله آموزش به کار نرفته است، به عنوان ورودی در این مرحله مورد استفاده قرار می‌گیرند تا از دقت و اعتبار مدل اطمینان حاصل شود.

ارزیابی کارایی مدل‌ها با متغیرهای آماری ضریب تبیین<sup>۱</sup> ( $R^2$ )، جذر میانگین مربعات<sup>۲</sup> (RMSE)، میانگین خطای نسبی<sup>۳</sup> (ARE) و  $\chi^2$  و  $\chi^2$ ، مطابق روابط زیر انجام گردید.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_p)^2}{\sum_{i=1}^n (q_e - \bar{q})^2} \quad (\text{رابطه } 10)$$

$$RMSE = \left[ \frac{\sum (q_e - q_p)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (\text{رابطه } 11)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(q_e - q_p)}{q_e} \right| \quad (\text{رابطه } 12)$$

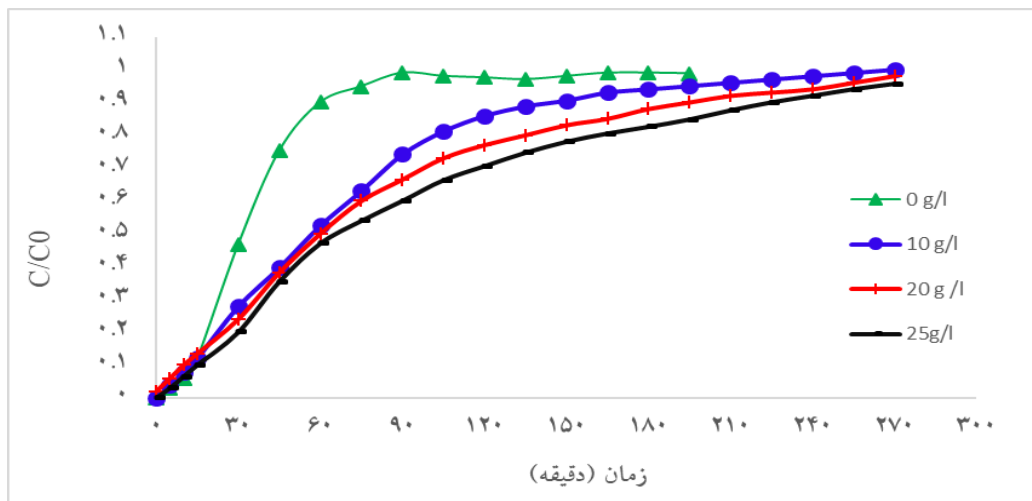
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_p - q_e)^2}{q_p} \right] \quad (\text{رابطه } 13)$$

که  $q_e$  مقادیر مشاهده شده و  $q_p$  مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و  $N$  تعداد داده‌ها می‌باشد.

#### نتایج و بحث

با توجه به نتایج آنالیز EDS<sup>۵</sup>، نمونه زئولیت مورد مطالعه با

1. Correlation coefficient
2. Root mean square error
3. Average relative error
4. chi-square
5. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۱. منحنی شکست ستون جذب فسفر تحت سطوح مختلف سورفکتانت

جدول ۱. پارامترهای منحنی شکست برای جذب فسفر از ستون با بستر ثابت، تحت سطوح مختلف غلظت سورفکتانت

MTZ (cm)	$\Delta t$ (min)	R%	$W_{total}$ (mg)	$q_{total}$ (mg)	$q_e$ (mg/g)	$t_e$ (min)	$t_b$ (min)	غلظت (mg/l)
۲۳/۵۰	۴۷	۵۵/۵۱	۲۰/۳۱	۱۱/۲۸	۰/۰۸	۶۰	۱۳	۰
۲۷/۴۰	۱۳۷	۴۵/۰۲	۵۵/۴۳	۲۴/۹۶	۰/۱۷	۱۵۰	۱۳	۱۰
۲۸/۱۵	۱۸۳	۳۹/۰۱	۷۰/۷۹	۲۷/۶۱	۰/۱۹	۱۹۵	۱۲	۲۰
۲۸/۰۰	۲۱۰	۴۰/۲۷	۸۳/۱۴	۳۳/۴۸	۰/۲۳	۲۲۵	۱۵	۲۵

### مدل سازی ستون های جذب

#### مدل بوهارت - آدامز

از ترسیم  $(C_t/C_0)$  در برابر  $t$  و تحلیل همبستگی خطی پارامترهای ثابت معادله (۷)، مقدار ضریب سینماتیکی یا ثابت نرخ جذب ( $k_{BA}$ ) و مقدار ظرفیت جذب در ستون ( $N_0$ ) بدست آمد. این پارامترها در جدول (۲) آمده است. مطابق این جدول، تغییرات مقدار ظرفیت جذب (در واحد حجم جاذب) در ستون نسبت به تغییرات غلظت اصلاح کننده از روند افزایشی پیروی می کنند و با افزایش غلظت، ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده نیز افزایش می یابد. براساس جدول (۱)، نتایج آزمایشگاهی نیز این روند را تایید می کند. مقادیر  $R^2$  بین ۰/۵۷۳۳ تا ۰/۸۱۶۷ (متوسط ۰/۷۳۶۲) نشان می دهد که بین مقادیر غلظت فسفر خروجی شبیه سازی شده و داده های آزمایشگاهی تناسب بالایی برقرار نمی باشد.

#### مدل توماس

مقادیر ثابت توماس ( $K_{th}$ ) و ظرفیت جذب ( $q_0$ ) در رابطه (۸) از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $t$  در مقابل  $\ln(C_0/C_t - 1)$  به دست آمد. مطابق جدول (۲) با افزایش غلظت سورفکتانت،

ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده افزایش یافته و ثابت توماس نیز کاهش یافت است. مقایسه مقادیر ظرفیت جذب مدل توماس (جدول ۲) با مقادیر بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی (جدول ۱) بیان می دارد که مدل توماس با دقت بالایی مقادیر ظرفیت جذب را شبیه سازی می نماید. مقدار ضریب تعیین ۰/۹۹۸، میانگین خطای نسبی ۱۲/۲۲ درصد و یا جذر میانگین مربعات ۰/۰۲۳ میلی گرم در گرم، بین مقادیر واقعی و پیش بینی شده ظرفیت جذب نیز کارایی قابل قبول این مدل را در شبیه سازی پارامترهای منحنی شکست نشان می دهد. نتایج پژوهش Keshtkar et al. (2013) نیز نشان می دهد که ظرفیت جذب بدست آمده از مدل سازی توماس و دوز-پاسخ نزدیک به مقادیر آزمایشگاهی این پارامتر می باشد. در پژوهش آنها مقدار  $R^2$  برای مدل توماس ۰/۹۵۸ بدست آمد. متوسط مقدار  $R^2$  برابر ۰/۹۳۲ نیز نشان می دهد که تناسب بالایی بین مقادیر منحنی شکست در مدل توماس و نتایج آزمایشگاهی وجود دارد.

#### مدل دوز-پاسخ اصلاح شده

مقدار ثابت مدل دوز-پاسخ ( $a$ ) و مقدار فسفر جذب شده به ازای واحد جرم جاذب ( $q_0$ ) بر اساس معادله (۹) از رسم نمودار خطی

گرم نسبت به مدل توماس، قابلیت کمتری در پیش‌بینی مقدار ظرفیت جذب ژئولیت تحت سطوح مختلف اصلاح‌کننده داشته است. مقدار  $R^2$  در پژوهش Keshtkar et al. (2013) برای مدل دوز-پاسخ ۰/۹۹۵ بدست آمد. بنابراین بر خلاف نتایج این تحقیق در پژوهش آنها مدل دوز-پاسخ از دقت بیشتری نسبت به مدل توماس، در تخمین مقدار ظرفیت جذب نتایج آزمایشگاهی برخوردار بوده است.

$\ln(C/C_0 - C)$  در مقابل  $\ln(C_0.Q.t)$  و محاسبه عرض از مبدأ و شیب منحنی نتیجه گردید و نتایج آن در جدول (۲) نشان داده شد. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد با افزایش غلظت سورفکتانت، ظرفیت جذب ژئولیت روند کلی افزایشی و ثابت مدل نیز روند نسبتاً کاهشی نشان داده‌اند. علاوه بر این مدل دوز-پاسخ با ضریب تعیین ۰/۹۵۳، میانگین خطای نسبی ۵۴/۲۶ درصد و یا جذر میانگین مربعات ۰/۰۶۴ میلی‌گرم در

جدول ۲: پارامترهای آماری و دینامیکی برازش مدل‌های بوهارت-آدامز، توماس و دوز-پاسخ اصلاح شده، بر نتایج غلظت جریان خروجی از ستون جاذب

Modified dose-response model			Thomas model			Adams-Bohart model			غلظت (mg/l)
$R^2$ (-)	$\alpha$ (-)	$q_0$ (mg/g)	$R^2$ (-)	$q_0$ (mg/g)	$k_{Th} * 10^3$ (L/min mg)	$R^2$ (-)	$k_{AB} * 10^3$ (L/mg min)	No (mg/L)	
۰/۹۸۷۵	۰/۴۱	۰/۰۶۰	۰/۹۲۰۳	۰/۰۹۳	۱/۷۵۴۶	۰/۵۷۳۳	۰/۶۲۴۷	۱۹۷/۱۳	۰
۰/۹۶۹۵	۱/۸۶۲	۰/۱۰۰	۰/۹۳۴۷	۰/۱۹۰	۰/۷۹۵۶	۱/۷۴۸۰	۰/۳۶۵۳	۳۰۵/۵۵	۱۰
۰/۹۷۸۲	۱/۵۳۵۸	۰/۱۱۶	۰/۹۴۴۴	۰/۲۱۴	۰/۸۶۷۸	۰/۸۰۶۶	۰/۳۳۸۸	۳۱۳/۹۰	۲۰
۰/۹۹۱۰	۱/۵۵۳۴	۰/۱۵۳	۱/۹۲۸۰	۰/۲۶۲	۰/۸۳۲۲	۰/۸۱۶۷	۰/۳۹۳۸	۳۲۱/۸۷	۲۵

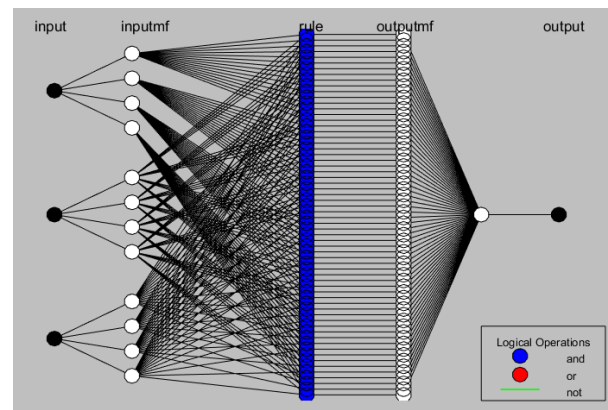
از بین این ساختارها، بهترین عملکرد در جدول (۳)، نشان داده شد. در این ساختار توابع gbellmf (زنگوله‌ای شکل) و constant (ثابت) به ترتیب به عنوان دو تابع عضویت ورودی و خروجی و الگوریتم یادگیری ترکیبی، انتخاب شدند. تعداد توابع عضویت برای این ساختار با سه ورودی ۴، ۴، ۴ (۴ تابع عضویت برای هر ورودی)، انتخاب شد. با توجه به تعداد سه ورودی و چهار تابع عضویت برای هر ورودی، مدل پیشنهادی از ۸۱ ( $3^4$ ) قوانین فازی برای محاسبه خروجی استفاده نمود (شکل ۲). نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش تعداد تابع عضویت ضمن کم شدن دقت مدل، بدلیل افزایش قوانین فازی زمان اجرای مدل نیز طولانی‌تر می‌شود.

**انتخاب مدل مناسب**

به منظور ارزیابی کارایی مدل‌ها، میانگین خطای نسبی، جذر میانگین مربعات و خی‌دو بین داده‌های غلظت خروجی از ستون‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل‌ها، محاسبه گردید. نتایج تجزیه تحلیل مدل‌ها و مقادیر خطا در جدول (۳) آمده است. از بین مدل‌های ریاضی جذب، مدل بوهارت-آدامز از کمترین دقت برخوردار می‌باشد بطوریکه درصد میانگین خطای نسبی ۴۶/۶ و یا جذر میانگین مربعات ۹/۱ میلی‌گرم در لیتر (در برابر مقدار غلظت ورودی به ستون برابر ۲۵ میلی‌گرم در لیتر) مقادیر خطای قابل قبول نمی‌باشد و دقت پایینی محسوب می‌شود. مقدار متوسط ضریب تعیین و خی‌دو در مدل بوهارت-آدامز نیز ۰/۷۵۶ و ۴۶/۶ میلی‌گرم در لیتر بدست آمد. تجزیه و تحلیل آماره‌های خطا در مدل توماس نشان

**سیستم استنتاج عصبی - فازی تطبیقی**

به‌منظور دستیابی به مناسب‌ترین نتیجه، ساختارهای مختلف سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی اجرا و تنظیم چهار پارامتر عمده شامل، نوع توابع عضویت ورودی و خروجی، تعداد توابع عضویت ورودی و خروجی، الگوریتم یادگیری و تعداد دوره (epoch) در هر اجرا مورد ارزیابی قرار گرفت. در این پژوهش، از الگوریتم یادگیری ترکیبی (hybrid) برای تعیین رابطه بین متغیر ورودی و خروجی استفاده شد. یکی از تنظیمات بسیار مهم، مربوط به تعداد توابع عضویت می‌باشد به‌طوری‌که تعداد توابع عضویت، تعداد کل پارامترها در ساختار شبکه را مشخص می‌کند و باید کمتر از تعداد داده‌های جفت‌شده آموزش باشد. شکل (۲) ساختار سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی (ANFIS) نوع ساجینو مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- ساختار مدل ANFIS با ساختار نوع ساجینو (پنج لایه، سه ورودی و چهار تابع عضویت برای هر ورودی) [www.SID.ir](http://www.SID.ir)



(Keshtkar et al., 2013; Lee et al., 2014; al., 2018).

تحلیل آماره‌های خطا برای مدل ANFIS در برابر مدل دوز-پاسخ اصلاح شده به خوبی نشان می‌دهد مدل ANFIS با مقدار متوسط خطای نسبی ۴/۹ درصد، جذر میانگین مربعات و  $\chi^2$  و ۰/۴ و ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر، دقت بالاتری نسبت به مدل دوز-پاسخ اصلاح شده و در مجموع نسبت به مدل‌های جذب ریاضی از خود نشان داده است. به طوری که منجر به بهبود ۴۴، ۳۲ و ۲۰ درصدی متوسط خطای نسبی، جذر میانگین مربعات و  $\chi^2$  نسبت به مدل دوز-پاسخ اصلاح شده، گردیده است. مدل‌سازی فرآیند جذب توسط محققان دیگر نیز نشان می‌دهد که مدل‌های هوش مصنوعی نظیر شبکه‌های عصبی مصنوعی و سیستم استنتاج عصبی-فازی تطبیقی از دقت بیشتری نسبت به مدل‌های سینتیکی برخوردار هستند (Banerjee et al., 2017). بنابراین سیستم ANFIS نسبت به مدل‌های جذب متداول می‌تواند اطلاعات مفید و دقیق‌تری در مورد پیش‌بینی منحنی شکست ستون ژئولیت اصلاح شده برای جذب فسفر در اختیار قرار دهد.

می‌دهد که این مدل با متوسط خطای نسبی ۲۵/۴ درصد و جذر میانگین مربعات ۲/۴ و  $\chi^2$  دو ۲/۹ میلی‌گرم در لیتر از دقت بیشتری نسبت به مدل بوهارت-آدامز برخوردار است.

مدل دوز-پاسخ اصلاح شده با مقدار متوسط خطای نسبی ۱۱/۲ درصد، جذر میانگین مربعات و  $\chi^2$  دو به ترتیب ۱/۲ و ۰/۷ میلی‌گرم در لیتر کمترین مقدار خطا در محاسبه غلظت فسفات خروجی از ستون را در بین مدل‌های ریاضی جذب نشان می‌دهد و بنابراین دقیق‌ترین مدل در بین مدل‌های ریاضی مورد استفاده برای شبیه‌سازی سنتیک جذب فسفات با ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت می‌باشد.

بر اساس پژوهش‌های (Golie and Upadhyayula (2016) و (Nguyen et al. (2015)، مدل توماس به همراه مدل یون-نلسون (که داری ساختار مشابه هم هستند) بعد از مدل‌های BDST و بوهارت-آدامز جزء مدل‌های با دقت مناسب محسوب می‌شوند. ولی در پژوهش‌های دیگر، مدل دوز-پاسخ اصلاح شده در مقایسه با سایر مدل‌های جذب، از قابلیت بیشتری در شبیه‌سازی منحنی شکست برخوردار بوده است (Recepoğlu et al.).

جدول ۳. ارزیابی شاخص‌های خطا برای مقایسه مدل‌های بوهارت-آدامز، توماس و دوز-پاسخ اصلاح شد با مدل ANFIS

ANFIS				Modified dose-response model				Thomas model				Adams-Bohart model				غلظت (mg/l)
$\chi^2$	RMSE	ARE	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	RMSE	ARE	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	RMSE	ARE	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	RMSE	ARE	R <sup>2</sup>	
۰/۱	۰/۵	۶/۷	۰/۹۹۸۰	۱/۰	۱/۱	۲/۱	۰/۹۹۹۲	۳/۴	۲/۹	۳۸/۲	۰/۸۹۶۷	۶۰/۳	۱۰/۴	۴۶/۶	۰/۶۶۲۲	۰
۰/۱	۰/۵	۳/۵	۰/۹۹۸۴	۱/۱	۱/۹	۱۱/۱	۰/۹۶۳۳	۲/۸	۲/۴	۲۸/۱	۰/۹۳۹۱	۴۹/۴	۹/۵	۴۸/۲	۰/۷۴۵۷	۱۰
۰/۱	۰/۳	۴/۲	۰/۹۹۹۹	۰/۵	۱/۲	۸/۰	۰/۹۸۲۱	۱/۸	۱/۹	۱۵/۵	۰/۹۴۷۹	۳۸/۶	۸/۴	۴۵/۲	۰/۸۰۳۹	۲۰
۰/۲	۰/۳	۵/۳	۰/۹۹۹۸	۰/۲	۰/۷	۴/۵	۰/۹۹۲۲	۳/۵	۲/۴	۱۹/۷	۰/۹۲۳۳	۳۸/۲	۷/۹	۴۶/۵	۰/۸۱۲۲	۲۵
۰/۱	۰/۴	۴/۹	۰/۹۹۹۰	۰/۷	۱/۲	۱۱/۲	۰/۹۸۴۲	۲/۹	۲/۴	۲۵/۴	۰/۹۲۶۷	۴۶/۶	۹/۱	۴۶/۶	۰/۷۵۶۰	متوسط

افزایش می‌یابد و در نتیجه آن منحنی شکست کشیده‌تر شده و زمان جذب ستون افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، بهترین حالت برای اصلاح ژئولیت و حذف فسفر می‌باشد. از بین مدل‌های جذب ستون، مدل توماس از کارایی بهتری در تخمین ظرفیت جذب برخوردار است. مدل دوز پاسخ اصلاح شده نیز نسبت به مدل توماس و بوهارت آدامز، دقیق‌ترین مدل ریاضی جذب برای پیش‌بینی منحنی شکست ستون برای حذف فسفر می‌باشد. نتایج این پژوهش حاکی از آنست که سیستم استنتاج عصبی فازی تطبیقی در برابر مدل‌های سینتیکی متداول از قابلیت و دقت بیشتری در تخمین غلظت خروجی از ستون جذب فسفر برخوردار بوده و منجر به کاهش ۴۴، ۳۲ و ۲۰ درصدی متوسط خطای نسبی، جذر میانگین مربعات و  $\chi^2$  نسبت به بهترین مدل ریاضی جذب گردید.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر سطوح مختلف غلظت سورفکتانت HDTMABr بر اصلاح ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت با هدف جذب فسفر مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور کسب اطلاعات کاربردی و تحلیل منحنی شکست، آزمایش‌هایی بصورت ستون با بستر ثابت و جریان بالا رونده انجام گردید. با توجه به اهمیت منحنی شکست در تحلیل آزمایش‌های ستونی، به منظور پیش-بینی منحنی شکست، مدل پایه و اولیه بوهارت-آدمز به همراه مدل پرکاربرد توماس و مدل نسبتاً جدیدتر دوز-پاسخ اصلاح شده در مقایسه با مدل هوش مصنوعی (سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت اصلاح کننده، زمان شکست تغییر نمی‌کند در حالی که زمان اشباع افزایش می‌یابد. مقدار ظرفیت جذب تعادلی نیز با افزایش غلظت اصلاح کننده،

## REFERENCES

- Ahmed, M.J. and Hameed, B.H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 257-266.
- APHA. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th Ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Banerjee, M., Bar, N., Basu, R.K and Das, S.K. (2017). Comparative study of adsorptive removal of Cr(VI) ion from aqueous solution in fixed bed column by peanut shell and almond shell using empirical models and ANN. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (11),10604-10620.
- Baghban, A., Sasanipour, J., Haratipour, P., Alizad, M and Ayouri, M.V. (2017). ANFIS modeling of rhamnolipid breakthrough curves on activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 126, 67-75.
- Bansiwal, A.K., Rayalu, S.S., Labhasetwar, N.K., Juwarkar, A.A. and Devotta, S. (2006). Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(13), 4773-4779.
- Bohart, G.S. and Adams, E.Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3), 523-544.
- Dichiara, A.B., Weinstein, S.J. and Rogers, R.E. (2015). On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 8579-8586.
- Eljamal, O., Khalil, A.M.E., Matsunaga, N. (2017). Experimental and modeling column study of phosphorus removal by permeable reactive materials. *International Journal of Environmental and Agriculture Research (IJOEAR)*, 3(1), 62-70.
- Faghihian, H. and Bowman, R.S. (2005). Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water research*, 39(6), 1099-1104.
- Golie, W.M. and Upadhyayula, S. (2016). Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 58-65.
- Hadi, M., Samarghandi, M. R., Azizian, S., Samadi, M. T., Shokoohi, R. and Rahmani, A. (2011). Using thomas model to evaluate dye removal from aqueous solutions in fixed-bed columns of activated carbon. *J. of Water and Wastewater*, 22(1), 23-34. (In Farsi)
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q. and Wang, L. (2016). Simultaneous removal of phosphate and ammonium using salt-thermal-activated and lanthanum-doped zeolite: fixed-bed column and mechanism study. *Desalination and Water Treatment*, 57(56),27279-27293.
- Hrenovic, J., Rozic, M., Sekovanic, L. and Anic-Vucinic, A. (2010). Phosphate removal from waste water by surfactant- modified clinoptilolite. *Proceedings of the 3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites*. Trogir, Croatia.
- Jang, J.S. (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 23(3), 665-685.
- Kiani, H., Shamomamadi, SH. And Hadi, M. (2013). Evaluation of breakthrough curve of column bed for removal of manganese from aqueous media using sand. *Environmental biology*, 39(1), 21-30. (In Farsi)
- Keshtkar, A.R., Dastebashi, H., Ghasemi Torkabad, M. and Moosavian, M.A. (2013). Investigation of Effect of influent concentration and flow rate on nickel biosorption using protonated cystoseira indica brown alga in a packed bed Column and modeling the experimental data. *Iranian Journal of Health and Environment*, 6(4), 417-430. (In Farsi)
- Kizito, S., Wu, S., Wandera, S.M., Guo, L. and Dong, R. (2016). Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: experimental optimization and modeling. *Science of the Total Environment*, 563-564, 1095-1104.
- Li, C., Yao, J., Zhang, T.C., Xing, W., Liang, Y. and Xiang, M. (2017). Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Water Science and Technology*, in press:1-12.
- Li, Z., Willms, A.C. and Roy S. (2003). Desorption of hexadecyl trimethyl ammonium from charged surface. *Environmental Geosciences Journal*, 10(1), 37-45.
- Lee, C.G., Kim, J.H., Kang, J.K, Kim, S.B., Park, S.J., Lee, S.H and Choi, J.W. (2014). Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. *Desalination and Water Treatment*, 55(7), 1795-1805.
- Malekotian, M., Yosefi, N. and Jafarzade Haghighi, N. A. (2010). Removal of phosphate from aqueous solutions using Clinoptilolite soil modified with cationic detergents, *The 13th National Conference on Environmental Health of Iran*. Kerman, Farabi Hall. (In Farsi)
- Mahadevaiah, N., Venkataramani, B. and Jai Prakash, B. S. (2007). Restrictive entry of aqueous molybdate species into surfactant modified montmorillonites: a breakthrough curve study. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4606-4612.
- Mondal, S., Aikat, K., Halder, G. (2016). Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 488-497.
- Naghash, A. and Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2015). Comparison of the efficiency of modified

- clinoptilolite with HDTMA and HDP surfactants for the removal of phosphate in aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 185–191.
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Pham, T. Q., Li, F. M., Nguyen, T. V. and Bui, X. T. (2015). Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. *Science of the Total Environment*, 523, 40–49.
- Recepoglu, Y. K., Kabay, N., Yilmaz, Ipek, I., Arda, M., Yuksel, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S. (2018). Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination*, 437, 1-6.
- Rezaei, H., Rahmati, M. and Modarress, H. (2017). Application of ANFIS and MLR models for prediction of methane adsorption on X and Y faujasite zeolites: effect of cations substitution. *Neural Computing and Applications*, 28(2), 301–312.
- Samadi, M., Saghi, M., Ghadiri, K., Hadi, M. and Beikmohammadi, M. (2010). performance of simple nano zeolite Y and modified nano zeolite Y in phosphor removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*, 3 (1), 27-36. (In Farsi)
- Sabir, H., Hamidi, A. A., Mohamed, H. I., Anees, A., John Van, L., Linda, Z., Simon, B., Muhammad, U. (2011). Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon, *Desalination*, 271, 265–272.
- Shanmugam, D., Alagappan, M. and Rajan, R. K. (2016). Bench-scale packed bed sorption of Cibacron blue F3GA using lucrative algal biomass. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2995-3003.
- Tan, K. L. and Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10), 1664-1666.
- Torabian, A., Kazemian, H., Seifi, L., Bidhendi, G. N., Azimi, A. A. and Ghadiri, S. K. (2010). Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant modified natural zeolite: the effect of surfactant. *Journal of Clean–Soil, Air, Water*, 38(1), 77-83.
- Yan, G., Viraraghavan, T. and Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology*, 19(1), 25-43.
- Xu, Z., Cai, J. G. and Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University Science A*, 14(3), 155-176.
- Zuo, L., Ai, J., Fu, H., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z. and Zhu, D. (2016). Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: batch and fixed-bed studies. *Environmental Pollution*, 211, 425–434.
- Zhang, L., Wu, W., Liu, J., Zhou, Q., Luo, J., Zhang, J. (2014). Removal of phosphate from water using raw and activated laterite: batch and column studies. *Desalination and Water Treatment*, 52, 775–783.