



مدل سازی ثابت سینتیکی حذف یون روی از پساب سنتزی با برنامه ریزی بیان ژن

فاطمه السادات حسینیان^۱، بهرام رضایی^{۲*}، الهه کوثری^۳

^۱ دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۰۱

بازنگری: ۱۳۹۷/۰۲/۱۹

پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۱۶

ارائه آنلاین: ۱۳۹۷/۰۴/۲۳

کلمات کلیدی:

فلوتاسیون یونی

سینتیک، حذف یون روی

حذف آب

تجزیه و تحلیل حساسیت

خلاصه: جدایش یون ها از پساب ها و محیط هایی مانند هیدرومتالورژی در سال های اخیر چالش اساسی در روند توسعه فلوتاسیون یونی بوده است. مطالعه های محدودی در زمینه سینتیک حذف یون های فلزی به وسیله فلوتاسیون یونی انجام شده است؛ بنابراین در این مطالعه، مدل جدیدی با روش برنامه ریزی بیان ژن (GEP) برای پیش بینی ثابت سینتیکی حذف یون های روی از پساب سنتزی با کلکتور سدیم دودسیل سولفات ارائه شده است. کارآیی فلوتاسیون یونی علاوه بر میزان حذف یون به میزان حذف آب در طول فرآیند نیز بستگی دارد؛ بدین منظور سینتیک حذف آب نیز بررسی شد. پارامترهای مؤثر بر حذف یون روی از جمله نسبت مولاریته یون روی به کلکتور، ضریب فعالیت و pH محلول انتخاب و تأثیر آن بر ثابت سرعت حذف یون روی و آب بررسی شد. مقادیر R^2 ، RMSE، VAF و به ترتیب برابر با ۰/۹۸، ۰/۰۶ و ۹۸/۱۱ برای مرحله آزمون برای مدل سازی ثابت سینتیک حذف یون روی و مقادیر ۰/۹۴، ۰/۰۴ و ۹۸/۰۳ برای مدل سازی سینتیک حذف آب با استفاده از الگوریتم GEP به دست آمد. نتایج نشان داد که مدل های ارائه شده قابلیت استفاده برای پیش بینی ثابت سرعت سینتیکی حذف یون روی و حذف آب در طول فلوتاسیون را دارند. نتایج تجزیه و تحلیل حساسیت نشان داد که pH محلول و نسبت مولاریته یون روی به کلکتور به ترتیب تأثیر معناداری بر ثابت سینتیکی حذف یون روی و حذف آب دارند.

۱- مقدمه

افزایش جمعیت جهان موجب افزایش تولیدات صنعتی گردیده است که به همراه خود مقادیر زیادی پساب صنعتی تولید می کنند. عدم توجه به ماهیت این پساب ها اثرات زیانباری را در پی خواهد داشت [۱-۳]. فلوتاسیون به طور گسترده در فرآیند های زیست محیطی برای حذف یون های فلزات سنگین در پساب های صنعتی یا برای بازیابی یون های فلزی از محلول های تجزیه شده استفاده شده است. این روش، فرآیند فیزیکی و شیمیایی پیچیده ای است که به مقدار و تغییرات پارامترهای شیمیایی برای بهینه سازی بازیابی فلزات محلول در آب بستگی دارد. فلوتاسیون یونی به طور گسترده در مقیاس آزمایشگاهی برای بازیابی فلزاتی از قبیل مس، کروم، کادمیم، نیکل،

روی، نقره، ژرمانیوم و بازیابی انتخابی طلا استفاده شده است [۴، ۵]. یکی از مهم ترین پارامترها به منظور بررسی کارآیی فلوتاسیون یونی، سینتیک فرآیند است. فلوتاسیون یونی، فرآیند شیمی فیزیکی است که متأثر از پارامترهایی مانند نوع و میزان معرف های شیمیایی، pH، دبی هوا، سرعت همزن سلول، نوع سلول، زمان حباب دهی و اندازه حباب و موارد مشابه بسیاری است [۶-۹]. با بررسی پارامترهای مؤثر بر سینتیک فلوتاسیون یونی مدت زمان لازم برای طراحی فرآیند تا رسیدن به بازیابی مطلوب قابل بررسی است و با بهینه کردن پارامترهای مختلف می توان سینتیک فرآیند را افزایش داد. بسیاری از محققان در زمینه سینتیک فلوتاسیون یونی، پارامترهای شیمیایی را مورد بررسی قرار داده اند [۸-۱۵]. شکیر^۱ و همکاران [۱۶] از

1 Shakir

* نویسنده عهده دار مکاتبات: rezai@aut.ac.ir



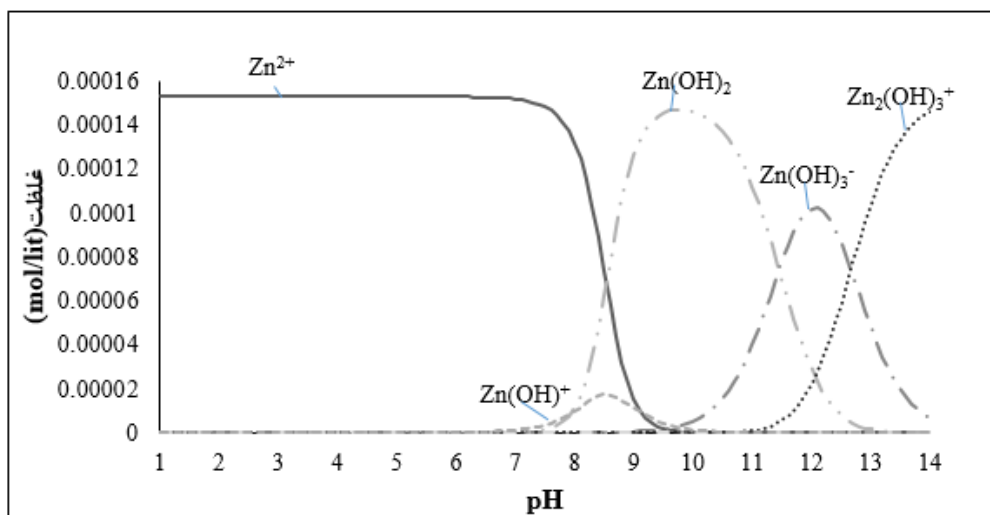
سینتیک حذف گلیگاندهای آنیونی و کاتیونی را می توان با استفاده از مدل های مبتنی بر رفتار جذب تعادلی پیش بینی کرد. با استفاده از اندازه گیری کشش سطحی می توان سینتیک فلوتاسیون یونی را برای انواع کلکتورها پیش بینی کرد.

مطالعه های سینتیکی در مراحل پیش بینی نتایج، تعیین پارامترهای اصلی مؤثر بر فرآیند و شبیه سازی فرآیند کاربرد دارد. در مطالعه های انجام شده در زمینه سینتیک فلوتاسیون یونی، مدل های مختلفی اقتباس شده است، اما تاکنون مدل کلی که شامل تمامی یا بیشترین پارامترهایی که فرآیند را کنترل می کند ارائه نشده است و توصیف سینتیک فلوتاسیون یونی کاملاً تجربی است. برخلاف تلاش های مختلف برای توصیف کمی رفتار سینتیکی در طول فرآیند فلوتاسیون یونی، مدل کلی یافت نشده است [۱۶]. روش فلوتاسیون یونی، روش فیزیکی و شیمیایی پیچیده ای است که مدل سازی آن به روش های ساده رگرسیون امکان پذیر نیست. در این مطالعه به منظور به دست آوردن رابطه ریاضی ثابت سینتیکی حذف یون روی با فلوتاسیون یونی از روش برنامه ریزی بیان ژن^۵ استفاده شد. روش برنامه ریزی بیان ژن شاخه ای از الگوریتم های تکاملی است که توانایی مدل سازی فرآیندهای غیرخطی و پویا را دارد [۲۰، ۲۱]. مبنای این روش بر اساس نظریه تکامل داروین استوار است. مزیت برنامه ریزی بیان ژن نسبت به مدل های دیگر از جمله شبکه عصبی مصنوعی این است که در برنامه ریزی بیان ژن، ابتدا ساختار (متغیرهای ورودی، هدف و مجموع توابع) تعریف شده و سپس ساختار بهینه مدل و ضرایب طی فرآیند آموزش تعیین می شوند، در حالی که در شبکه های عصبی، ابتدا باید ساختار تعیین شده و ضرایب مدل طی فرآیند آموزش به دست می آیند [۲۲]. همچنین این الگوریتم به طور خودکار می تواند متغیرهای ورودی که در مدل بیشترین تأثیر را دارند، انتخاب کند [۲۱، ۲۳].

در بیشتر مطالعه های انجام شده در زمینه فلوتاسیون یونی، حذف آب در طول فرآیند بررسی نشده است. کارایی فلوتاسیون یونی به حذف یون روی و حذف آب بستگی دارد. فلوتاسیون یونی موفق با بیشترین حذف یون و کمترین حذف آب حاصل می شود. با توجه به محدودیت هایی که در این زمینه وجود دارد، در این مطالعه مدل سازی ثابت سینتیکی حذف یون های روی از پساب سنتزی و

معادله سینتیک تجربی مرتبه اول برای حذف یون های آلی رنگ^۱ استفاده کردند. آن ها نشان دادند که داده ها از معادله سینتیکی مرتبه صفر، اول و دوم تبعیت نمی کند. تأثیر قدرت یونی، نسبت کلکتور به یون، دبی گاز، pH و قدرت یونی را بر سینتیک حذف بررسی کردند. آن ها نشان دادند که در شرایط آزمایش، قدرت یونی تأثیر قابل توجهی بر سرعت حذف دارد و با افزایش آن، سرعت حذف به دلیل رقابت یون های دیگر موجود در محلول با کلکتور کاهش می یابد. یون های کلکتور در فصل مشترک گاز- مایع ترجیحاً جذب می شود و یون ها با کلکتور در فصل مشترک گاز- مایع حباب ها واکنش می دهند. با افزایش مقدار کلکتور، مقدار کلکتورهای واکنش داده نشده در محلول افزایش می یابد و منجر به افزایش واکنش یون ها و کلکتور آزاد در محلول می شود. مقدار یون جذب شده در واحد حجم حباب های گاز و در نتیجه سرعت فلوتاسیون کاهش می یابد. محققین دیگر نیز نشان دادند که با افزایش غلظت کلکتور امکان تشکیل میسل و کاهش بازیابی وجود دارد. دبی گاز بر روی سرعت حذف تأثیرگذار است اما بر روی بازیابی نهایی تأثیری ندارد. سلیمان^۲ و همکاران [۱۷] در بررسی سینتیکی فلوتاسیون یونی کمپلکس های EDTA-Co(II) از محلول های آبی تأثیر پارامترهای مختلف بر بازیابی نهایی و سرعت فلوتاسیون را مطالعه کردند. نتایج نشان داد که pH، قدرت یونی و دبی هوا به طور مؤثری بر سرعت فلوتاسیون و بازیابی نهایی تأثیر گذارند؛ در حالی که غلظت کبالت، EDTA و اتانول تأثیری بر بازیابی نهایی ندارد، اما به طور مؤثری بر سرعت فلوتاسیون تأثیر گذارند. مدل سینتیکی مرتبه اول و دوم کلاسیک برای بررسی سینتیکی استفاده شده است که در تمامی مطالعه های داده های سینتیکی EDTA-Co(II) بر مدل کلاسیک مرتبه اول بهتر برازش شدند. یوریب سالاز^۳ [۱۸] مدل سینتیکی برای فلوتاسیون یونی Pb(II) با سدیم دودسیل سولفات به عنوان کلکتور ارائه کردند. آنها نشان دادند که سینتیک فلوتاسیون یونی را می توان با استفاده از ایزوترم جذب کلکتورهای خاص پیش بینی کرد. واکنش ترجیحی کلکتور و یون موجب تفاوت در انتخابی بودن یک یون توسط کلکتور مورد نظر می شود و انتقال جرم نقش مهمی را در سینتیک فلوتاسیون یونی ندارد. دوایل^۴ [۱۹] نیز نشان داد که

1 Dye
2 Soliman
3 Uribe-Salas
4 Doyle



شکل ۱. غلظت گونه های روی به عنوان تابعی از pH محلول

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (2)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c_i}{c_i - c_r} k(c - c_r) \quad (3)$$

که در آن c غلظت یون شناور شده در زمان t ، k ثابت سینتیک و n مرتبه واکنش است. برای ارائه مدل سینتیکی، از مرتبه فلوتاسیون یک مطابق با معادله زیر استفاده شد.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c_i}{c_i - c_r} k(c - c_r) \Rightarrow k \propto (pH, SNR, AC) \quad (4)$$

که در آن AC ، SNR ، pH به ترتیب pH محلول، نسبت مولاریته یون به کلکتور و ضریب فعالیت است.

۳- تأثیر پارامترها

فلوتاسیون یونی روشی حساس به pH محلول است. گونه های یونی در pH مختلف تغییر می کند و به طور مؤثری بر درصد حذف یون ها تأثیر می گذارد. بر اساس نوع گونه های یونی در محلول در pH های مختلف، نوع کلکتور (آنیونی یا کاتیونی) تعیین می شود. نمودار گونه های یونی مختلف یون های روی هیدرولیز شده (سیستم $Zn(II)-H_2O$) به عنوان تابعی از pH توسط نرم افزار ویژوال مینتک^۱ ورژن ۳/۰ در شکل ۱ نشان داده شده است. Zn^{2+} و $Zn(OH)^+$ با

حذف آب در طول فرآیند فلوتاسیون یونی به روش برنامه ریزی بیان ژن بررسی شد.

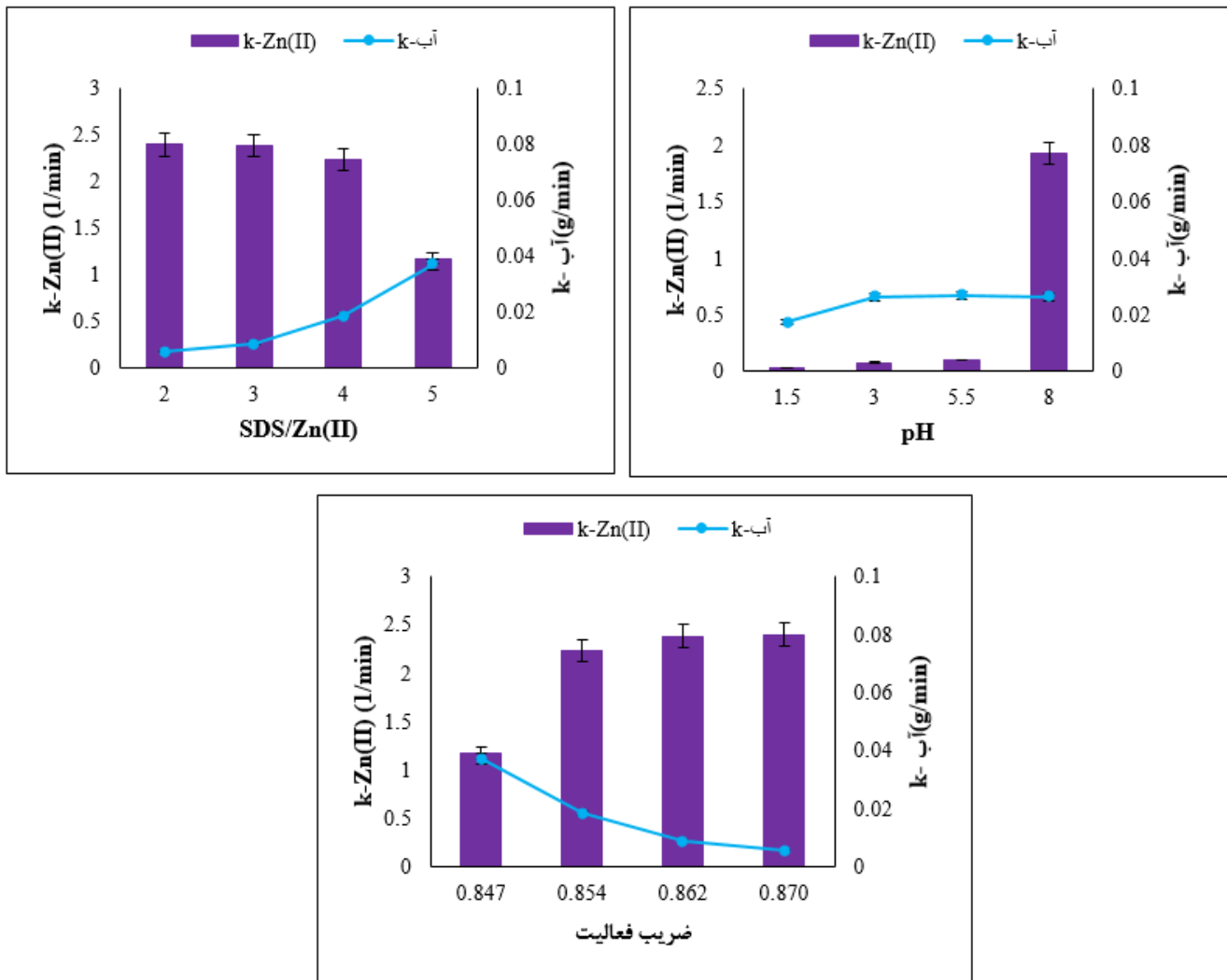
۲- مواد و روش ها

در این تحقیق از سدیم دودسیل سولفات به عنوان کلکتور و از داوفروت ۲۵۰ به عنوان کف ساز استفاده شد. از نترات روی $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ با خلوص بالای آزمایشگاهی برای تهیه پساب سنتزی با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و از HCl و $NaOH$ برای تنظیم pH استفاده شد. آزمایش های فلوتاسیون در سلول مکانیکی ۱ لیتری نوع دنور با سرعت همزن و دبی هوا ثابت در شرایط مختلف آزمایشگاهی انجام شد. در فواصل زمانی مشخص از محلول داخل سلول برای اندازه گیری مقدار یون روی در محلول نمونه گیری شد و کف های حاصل در فواصل زمانی مختلف نیز جمع آوری شده و پس از شکستن کف ها وزن آب حاصل جهت تعیین میزان حذف آب در طول فلوتاسیون اندازه گیری شد. مقدار یون روی موجود در محلول ها با روش جذب اتمی اندازه گیری شد. درصد حذف یون ها (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$R(\%) = [1 - (c_r / c_i)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن c_r غلظت یون باقی مانده در سلول و c_i غلظت اولیه یون در محلول اولیه است. از معادله های زیر برای مطالعه سینتیکی حذف یون های روی استفاده شد.

1 Visual Minteq



شکل ۲. تأثیر پارامترهای pH، نسبت SDS/Zn(II) و ضریب فعالیت بر ثابت سینتیکی حذف یون روی و آب در طول فرآیند

برابر با ۸ کاهش می یابد. به منظور بررسی تأثیر غلظت کلکتور بر سینتیک حذف یون روی و آب، آزمایش های فلوتاسیون به عنوان تابعی از نسبت SDS/Zn(II) در pH بهینه ۸ انجام شد. نتایج نشان داد که سینتیک حذف یون روی با افزایش نسبت SDS/Zn(II) کاهش می یابد. افزایش غلظت کلکتور موجب افزایش کف تولید شده در طول فرآیند و یون های آزاد کلکتور در محلول می شود. یون های آزاد کلکتور ترجیحا بر روی سطح حباب ها جذب می شوند و موجب کاهش سطح لازم برای حذف کمپلکس های SDS/Zn(II) می شود. سینتیک حذف آب با افزایش نسبت SDS/Zn(II) افزایش می یابد. با افزایش یون های آزاد SDS در محلول، سینتیک حذف آب به دلیل خاصیت کفسازی کلکتور SDS افزایش می یابد. با افزایش ضریب فعالیت، سینتیک

بار مثبت به ترتیب گونه های یونی غالب در pH های کمتر از ۸ و ۸/۶ هستند. رسوب Zn(OH)_2 در pH حدود ۱۰ اتفاق می افتد. با افزایش pH بالاتر از ۱۱، گونه های یونی Zn(OH)_4^{2-} غالب هستند. در این مطالعه، محدوده pH برابر با ۸-۱۰،۵ که Zn^{2+} گونه های غالب هستند، برای بررسی سینتیک فلوتاسیون آنیونی Zn(II) در نظر گرفته شد.

شکل ۲ تأثیر پارامترهای pH، نسبت SDS/Zn(II) و ضریب فعالیت بر ثابت سینتیکی حذف یون روی و آب در طول فرآیند را نشان می دهد. نتایج نشان داد که pH تأثیر معناداری بر سینتیک حذف یون روی دارد و با افزایش pH از ۱/۵ تا ۸، ثابت سینتیک حذف یون روی از ۰/۰۳۵ به ۱/۹۲ افزایش می یابد. سینتیک حذف آب با افزایش pH از ۱/۵ تا ۵/۵ افزایش می یابد و بعد از آن در pH

$$T = h.(n_{\max} - 1) + 1 \quad (5)$$

کروموزوم‌ها در GEP، اغلب ترکیبی از چند ژن هستند. برای هر مسأله، تعداد ژن‌ها همانند طول سر، به صورت مقایسه‌ای و در طی یک فرآیند آزمون و خطا به دست می‌آید. کدهای مربوط به هر ژن منجر به تشکیل یک زیر درخت^۷ می‌شود و زیردرخت‌ها در تعامل باهم تشکیل یک ET بزرگ‌تر و پیچیده‌تر را می‌دهند. برای تشکیل ساختار پیچیده، زیردرخت‌ها توسط تابعی تحت عنوان تابع اتصال^۸ به یکدیگر پیوند می‌خورند. توابع اتصال مختلفی برای این منظور تعریف شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به توابع جمع، تفریق، ضرب و تقسیم اشاره کرد. علاوه بر این توابع، می‌توان توابع دیگر را معرفی کرد. فریرا دو تابع اتصال ضرب و جمع را برای مسائل مختلف پیشنهاد داده است.

۴-۱- روند الگوریتم برنامه ریزی بیان ژن

گام‌های اساسی الگوریتم برنامه ریزی ژن در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوریتم GEP همچون الگوریتم ژنتیک و برنامه ریزی ژنتیک با تولید تصادفی یک جمعیت اولیه از تعداد مشخصی کروموزوم آغاز می‌شود. این کروموزوم‌ها در ابتدا به صورت رشته‌های خطی کد شده‌ای هستند که از زبان کاروا پیروی می‌کنند و باید به صورت ساختار ET بیان شوند. در ادامه متناسب با تابع ارزیابی که در طراح GEP برای مسأله تعریف کرده است، برازندگی مربوط به هر کروموزوم از نسل اول مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. اگر شرایط خاتمه (رسیدن به حداکثر تعداد نسل‌ها یا برازندگی مطلوب) به دست نیامده باشد، الگوریتم ادامه پیدا می‌کند. سپس بهترین کروموزوم‌های نسل اول، متناسب با برازندگی‌شان انتخاب شده و به نسل بعدی کپی می‌شوند. در گام بعدی، عملگرهای ژنتیکی بر روی کروموزوم‌ها اعمال می‌شوند تا کروموزوم‌های جدید با ساختار تغییر یافته به وجود بیاید. عملگرهای ژنتیکی جهش، وارونگی، عملگرهای ترانسپوز و عملگرهای بازترکیب به ترتیب بر روی کروموزوم‌ها اعمال می‌شوند. مجموعه اقدامات صورت گرفته تا این مرحله منجر به تشکیل یک جمعیت جدیدی از کروموزوم‌ها برای نسل بعدی می‌شود. این فرآیند به همین صورت ادامه پیدا می‌کند تا در نهایت تعداد نسل‌ها پایان یابد و بهترین پاسخ برای مسأله مورد نظر به دست آید. در حالت کلی

حذف یون روی افزایش و سینتیک حذف آب کاهش می‌یابد.

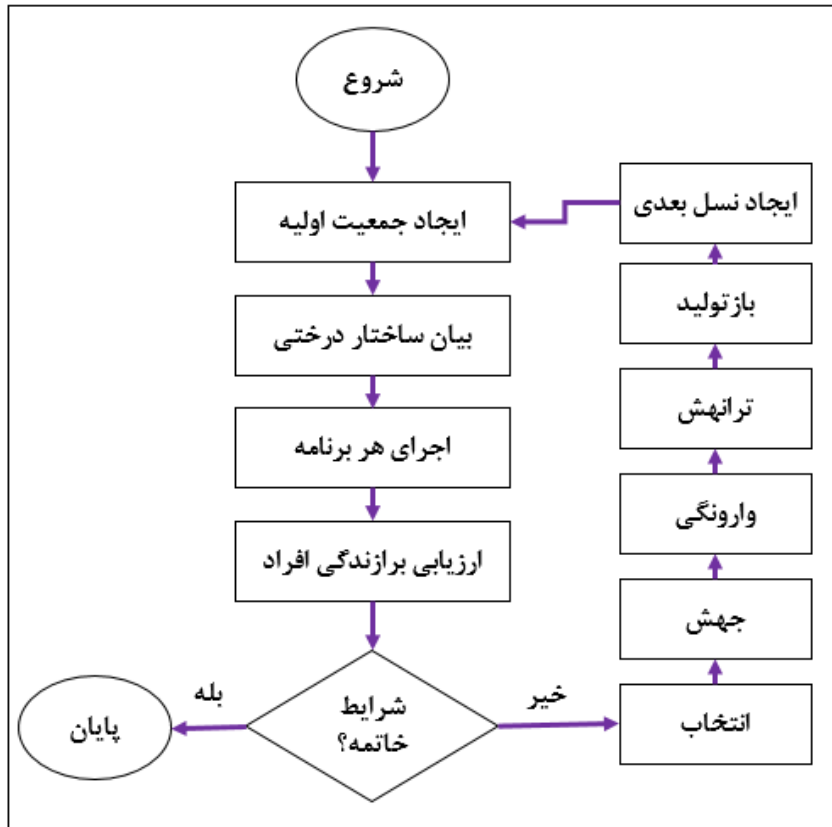
۴- برنامه ریزی بیان ژن

برنامه ریزی بیان ژن (GEP)^۱، یکی از شاخه‌های الگوریتم‌های تکاملی و توسعه یافته الگوریتم ژنتیک و برنامه ریزی ژنتیک به شمار می‌رود که توسط فریرا^۲ ابداع شد. GEP یک سیستم با ساختار کد شده است که همانند الگوریتم ژنتیک، دارای کروموزوم‌های خطی با طول ثابت بوده و همانند برنامه ریزی ژنتیک، دارای ساختارهای درختی با اندازه و شکل‌های مختلف است که در GEP، این ساختارهای درختی تحت عنوان بیان درختی^۳ (ET) شناخته می‌شوند. الگوریتم GEP به عنوان یکی از روش‌های قدرتمند برای مدل‌سازی‌های غیرخطی و پیچیده به شمار می‌رود. فریرا تلاش کرد تا محدودیت‌های موجود در الگوریتم ژنتیک و برنامه ریزی ژنتیک از جمله مشکل‌های مربوط به اعمال عملگرهای ژنتیکی بر روی ساختارهای درختی، گسترش و پیچیدگی بیش از حد کدها و ایجاد ساختارهای غیر موجه را برطرف کند و الگوریتم کامل‌تری تحت عنوان برنامه ریزی بیان ژن ارائه دهد [۲۰-۳۰]. در GEP، ژنوم یا کروموزوم شامل یک رشته خطی کد شده با طول ثابت است که می‌تواند ترکیبی از یک یا چند ژن باشد. برخلاف طول ثابت آن‌ها، بیان درختی کروموزوم‌ها در GEP دارای اندازه و شکل‌های مختلفی است. در GEP، کروموزوم تحت زبان کاروا^۴ بیان می‌شود (زبان کاروا توسط فریرا به منظور خواندن و بیان کردن برنامه کد شده داخل کروموزوم‌ها ابداع شد) [۲۳]. فریرا به منظور تبدیل ساختار یک کروموزوم از زبان کاروا به ساختار درختی، قوانینی را تعیین کرده است که رعایت آن‌ها در نهایت منجر به ایجاد یک ساختار درختی می‌شود. در الگوریتم GEP، ژن‌ها از دو جز سر^۵ و دنباله^۶ تشکیل شده‌اند. بخش سر می‌تواند متشکل از توابع و ترمینال‌ها باشد؛ در حالی که، دنباله فقط می‌تواند شامل ترمینال‌ها باشد. برای هر مسأله، اندازه طول سر (h) پارامتری است که توسط طراح GEP تعیین می‌شود، در حالی که طول دنباله (T) تابعی از h و حداکثر تعداد آرگومان (n_{\max}) توابع است که از معادله (۵) محاسبه می‌شود:

- 1 Gene expression programming
- 2 Ferreira
- 3 Expression tree
- 4 Karva language
- 5 Head
- 6 Tail

7 Sub-ET

8 Linking function



شکل ۳. فلوچارت الگوریتم GEP

می توان روند تابع یابی توسط الگوریتم برنامه ریزی بیان ژن را در پنج گام زیر خلاصه کرد:

گام اول: تعیین گروه ترمینال ها و توابع برای ایجاد کروموزوم ها

گام دوم: انتخاب تابع برازندگی مناسب برای ارزیابی کروموزوم های ایجاد شده

گام سوم: تعیین اندازه پارامترهای ساختاری کروموزوم ها (مانند طول سر، تعداد ژن ها، تعداد کروموزوم ها، تعداد نسل ها)

گام چهارم: انتخاب تابع اتصال ژن ها

گام پنجم: انتخاب عملگرهای ژنتیکی (مانند عملگرهای جهش، وارونگی، سه نوع ترانهش و سه نوع باز ترکیب) و ترکیب نرخ آن ها [۲۲]

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (x_{imes} - x_{ipred})^2}{\sum_{i=1}^N (x_{imes} - \bar{x})^2} \quad (6)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_{imes} - x_{ipred})^2} \quad (7)$$

$$VAF = \left[1 - \frac{var(x_{imes} - x_{ipred})}{var(x_{imes})} \right] \times 100 \quad (8)$$

که در آن x_{imes} مقدار پارامتر اندازه گیری شده، x_{ipred} مقدار پارامتر پیش بینی شده با مدل و N تعداد پارامتر است.

۵- مدل سینتیکی حذف یون روی و آب با فلوتاسیون یونی از پساب سنتزی

در این بخش، هدف یافتن تابعی در قالب (SNR, AC, pH) = ثابت سینتیکی حذف یون روی یا حذف آب، برای پیش بینی ثابت سینتیک حذف یون روی و حذف آب است که در آن SNR ، AC و pH به ترتیب نسبت مولاریته یون روی به کلکتور $(SDS/Zn(II))$ ، ضریب فعالیت

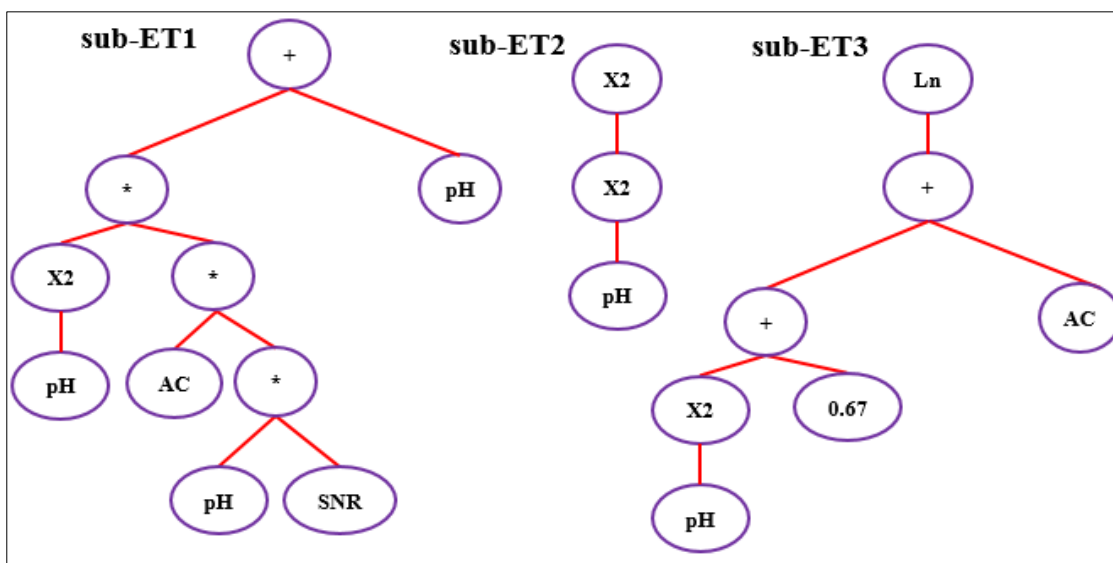
۴-۲- معیارهای ارزیابی مدل ها

برای ارزیابی مدل ها از معیارهای R^2 ، $RMSE$ و VAF^1 استفاده شد که از معادله های زیر محاسبه می شوند:

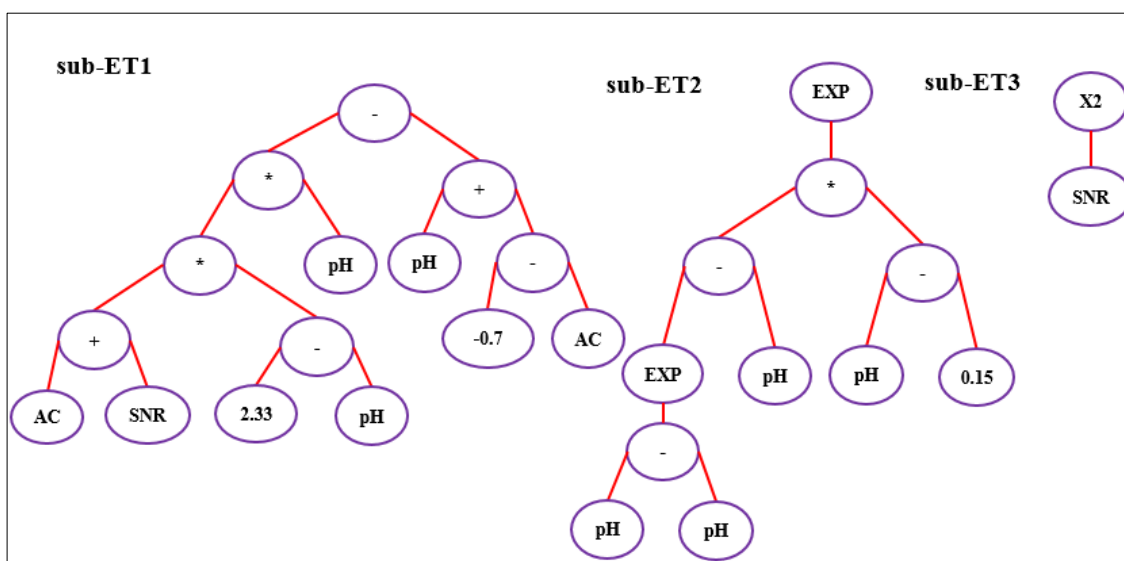
1 Variance account for

تابع اتصال ضرب به یکدیگر متصل می شوند. مدل به دست آمده برای سینتیک حذف آب نیز دارای یک کروموزوم ۳ ژنه با اندازه سر ۹ است که در آن ژن ها توسط تابع اتصال ضرب به یکدیگر متصل می شوند. بهترین راه حل به دست آمده برای مدل های حذف یون روی و آب، یک کروموزوم با ۳ ژن است (شکل های ۴ و ۵) که به وسیله تابع اتصال ضرب به یکدیگر متصل می شوند. معادله های ریاضی زیردرخت ها و رابطه کلی مدل های ثابت سینتیکی حذف یون روی و آب به ترتیب در معادله های (۹) تا (۱۱)، (۱۳) تا (۱۵) و (۱۲) و (۱۶) ارائه شده است.

و pH محلول است که به عنوان پارامترهای مستقل ورودی و ثابت سینتیک حذف یون روی و سینتیک حذف آب به عنوان پارامترهای وابسته در نظر گرفته می شوند. با توجه به اینکه پارامترهای ورودی و خروجی دارای واحدها و بازه تغییرات متفاوتی هستند، بنابراین قبل از مدل سازی، داده ها نرمال شدند. نتایج نشان می دهد مدل های GEP ارائه شده در مرحله های آموزش و آزمون دقت بالا و خطای پیش بینی کمی دارند. مدل به دست آمده برای ثابت سینتیک حذف یون روی دارای یک کروموزوم ۳ ژنه با اندازه سر ۸ است که در آن ژن ها توسط



شکل ۴. ساختار درختی مربوط به هر ژن در مدل سینتیک حذف یون روی با استفاده از روش GEP



شکل ۵. ساختار درختی مربوط به هر ژن در مدل سینتیک حذف آب با استفاده از روش GEP

$$Sub - ET3 = SNR^2 \quad (۱۵)$$

$$k - W = Sub - ET1 \times Sub - ET2 \times Sub - ET3 \quad (۱۶)$$

مقادیر R^2 ، $RMSE$ و VAF به ترتیب برابر با ۱، ۰/۰۲ و ۹۹/۸۴ برای مرحله آموزش و ۰/۹۸، ۰/۰۶ و ۹۸/۱۱ برای مرحله آزمون برای مدل سازی ثابت سینتیک حذف یون روی با استفاده از الگوریتم GEP به دست آمد. همچنین، مقادیر R^2 ، $RMSE$ و VAF به ترتیب برابر با ۰/۹۸، ۰/۰۲ و ۹۷/۱۳ برای مرحله آموزش و ۰/۰۰۴، ۰/۹۴ و ۹۸/۰۳ برای مرحله آزمون برای مدل سازی ثابت سینتیک حذف آب با استفاده از الگوریتم GEP به دست آمد که نشان دهنده کارایی مدل سازی GEP برای پیش بینی ثابت سینتیک حذف آب در طول فلوتاسیون است. شکل های ۶ و ۷ به ترتیب مقادیر اندازه گیری شده

$$Sub - ET1 = pH^3 \times AC \times SNR + pH \quad (۹)$$

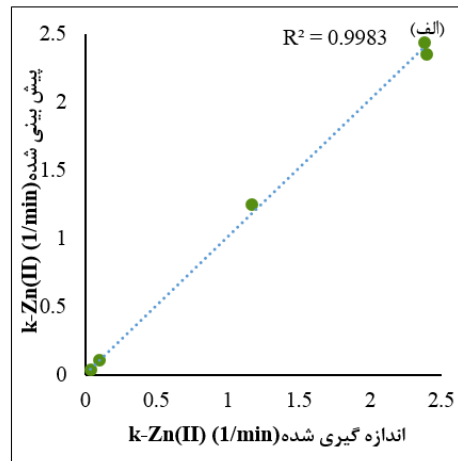
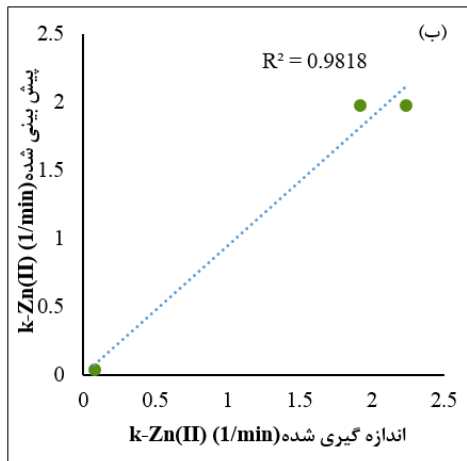
$$Sub - ET2 = pH^4 \quad (۱۰)$$

$$Sub - ET3 = \ln(pH^2 + AC + 0.67) \quad (۱۱)$$

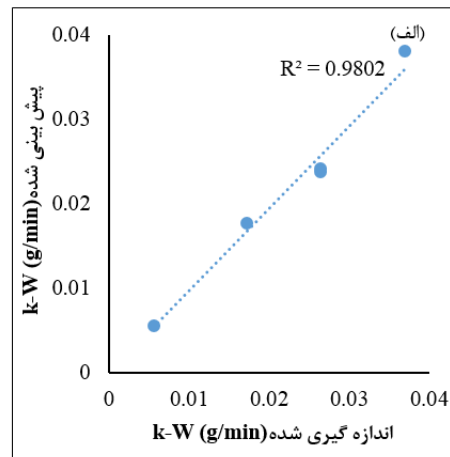
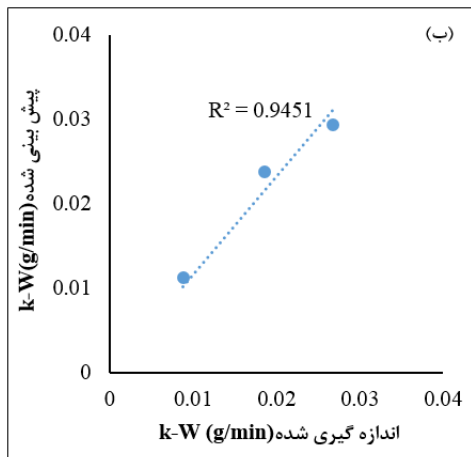
$$k - Zn(II) = Sub - ET1 \times Sub - ET2 \times Sub - ET3 \quad (۱۲)$$

$$Sub - ET1 = (AC + SNR) \times (2.33 - pH) \times pH - (pH - 0.70 - AC) \quad (۱۳)$$

$$Sub - ET2 = \exp((2.72 - pH) \times (pH - 2.41)) \quad (۱۴)$$



شکل ۶. پیش بینی سینتیک حذف یون روی با استفاده از مدل GEP، الف) در فرآیند آموزش و ب) در فرآیند آزمون در مقابل مقادیر واقعی



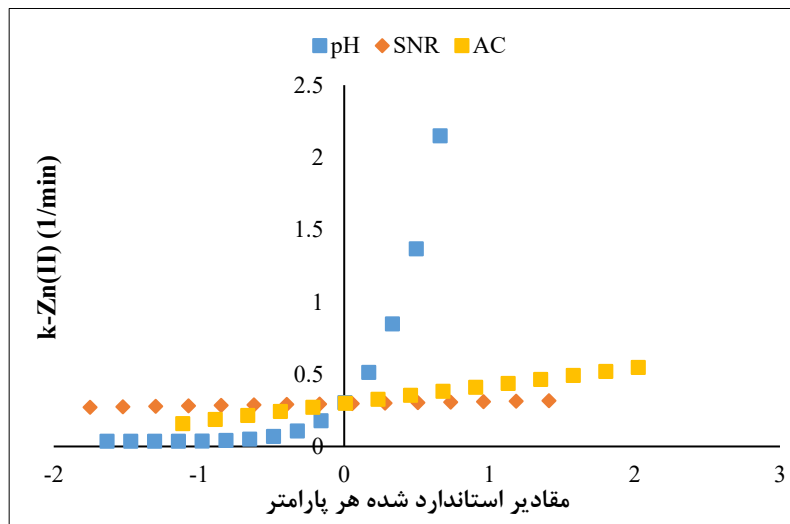
شکل ۷. پیش بینی سینتیک حذف آب با استفاده از مدل GEP، الف) در فرآیند آموزش و ب) در فرآیند آزمون در مقابل مقادیر واقعی

هر پارامتر ورودی بین مقدار کمینه و بیشینه خود تغییر می کند و بقیه پارامترها در مقدار میانگین خود ثابت باقی می مانند. بنابراین می توان تأثیر تغییرات نسبت مولاریته یون روی به کلکتور (SDS/Zn(II))، ضریب فعالیت و pH را بر سینتیک حذف یون روی و آب ارزیابی نمود. به عنوان مثال، به منظور بررسی تأثیر pH بر سینتیک حذف یون روی، نسبت مولاریته یون روی به کلکتور (SDS/Zn(II)) و ضریب فعالیت در مقادیر متوسط خود ثابت باقی می مانند و مقادیر pH تغییر می کند و خروجی محاسبه می شود. برای نشان دادن همزمان تغییر پارامترها بر خروجی مدل، پارامترهای ورودی مدل ها با استفاده از فرمول z-score (معادله (۱۷)) استاندارد شدند [۲۲].

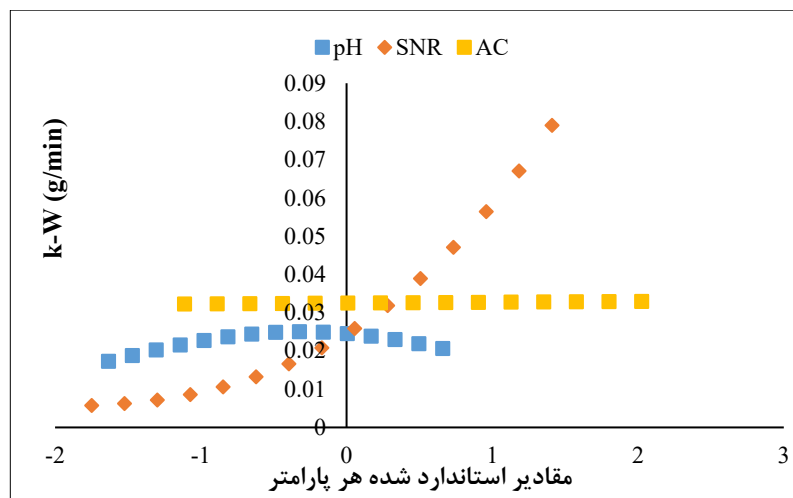
ثابت سینتیک حذف یون روی و آب را در مقابل مقادیر پیش بینی شده با استفاده از مدل های GEP در مراحل آموزش و آزمون نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل های GEP برای ثابت سینتیک حذف یون روی و آب به مقادیر واقعی نزدیک است که نشان دهنده کارایی بالای این مدل ها است.

۶- تجزیه و تحلیل حساسیت

تجزیه و تحلیل حساسیت، روشی مفید برای ارزیابی تأثیر هر پارامتر ورودی بر خروجی مدل است. تجزیه و تحلیل حساسیت مدل های GEP برای سینتیک حذف یون روی و آب بررسی شد. در این روش،



شکل ۸. تجزیه و تحلیل حساسیت پارامترهای ورودی بر مدل ثابت سینتیک حذف یون روی



شکل ۹. تجزیه و تحلیل حساسیت پارامترهای ورودی بر مدل ثابت سینتیک حذف یون روی

روش برنامه ریزی بیان ژن توسعه داده شد. پارامترهای مؤثر از جمله نسبت مولاریته یون روی به کلکتور، ضریب فعالیت و pH محلول انتخاب و تأثیر آن بر ثابت سرعت حذف یون روی و آب بررسی شد. نتایج آنالیز حساسیت نشان داد که ثابت سینتیکی حذف یون روی به تغییرات pH حساسیت بیش تری نسبت به تغییرات نسبت مولاریته یون روی به کلکتور و ضریب فعالیت دارد و ثابت سینتیکی حذف آب به تغییرات نسبت مولاریته یون نیکل به کلکتور حساسیت بیش تری نسبت به pH و ضریب فعالیت دارد. نتایج نشان داد که مدل های ارائه شده می تواند با خطای منطقی برای پیش بینی ثابت سینتیکی حذف یون روی و آب با فلوتاسیون یونی استفاده شود.

فهرست علائم

علائم انگلیسی

AC	ضریب فعالیت
c	غلظت یون باقی مانده در سلول، mg/L
c_i	غلظت اولیه یون در محلول اولیه، mg/L
c	غلظت یون شناور شده در زمان t ، mg/L
h	اندازه طول سر کروموزم
k	ثابت سینتیک، 1/min
$k-Zn(II)$	ثابت سینتیک حذف یون روی، 1/min
$k-W$	ثابت سینتیک حذف آب، g/min
n	مرتبه واکنش
n_{max}	تعداد آرگومان
N	تعداد پارامتر
pH	pH محلول
R	درصد حذف یون ها، %
SNR	نسبت مولاریته یون به کلکتور
T	طول دنباله
x_{imes}	مقدار پارامتر اندازه گیری شده
x_{ipred}	مقدار پارامتر پیش بینی شده با مدل
X_i	پارامتر λ
\bar{X}	متوسط پارامتر ورودی
Z	مقدار پارامتر استاندارد شده

$$z = \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma} \quad (17)$$

که در آن X_i پارامتر λ ، \bar{X} متوسط پارامتر ورودی و σ انحراف استاندارد پارامترهای ورودی و Z مقدار پارامتر استاندارد شده است. تجزیه و تحلیل حساسیت مدل های GEP برای سینتیک حذف یون روی و آب بررسی شد. شکل های ۸ و ۹، به ترتیب تغییرات سینتیک حذف یون روی و آب در مقابل تغییرات هر پارامتر ورودی را نشان می دهد. شکل ۸ نشان می دهد که ثابت سینتیکی حذف یون روی به تغییرات pH حساسیت بیش تری نسبت به تغییرات نسبت مولاریته یون روی به کلکتور (SDS/Zn(II)) و ضریب فعالیت دارد. شکل ۹ نیز نشان می دهد که ثابت سینتیکی حذف آب به تغییرات نسبت مولاریته یون نیکل به کلکتور حساسیت بیش تری نسبت به pH و ضریب فعالیت دارد.

۷- نتیجه گیری

یکی از مهم ترین پارامترها به منظور بررسی کارایی فلوتاسیون یونی، سینتیک فرآیند است. فلوتاسیون یونی، فرآیند شیمی فیزیکی است که متأثر از پارامترهایی مانند نوع و میزان معرف های شیمیایی، pH، زمان حباب دهی، ضریب فعالیت و موارد مشابه بسیاری است. با بررسی پارامترهای مؤثر بر سینتیک فلوتاسیون یونی مدت زمان لازم برای طراحی فرآیند تا رسیدن به بازیابی مطلوب قابل بررسی است و با بهینه کردن پارامترهای مختلف می توان سینتیک فرآیند را افزایش داد. کارایی فرآیند فلوتاسیون تنها با میزان حذف یون تعیین نمی شود و میزان حذف آب در طول فرآیند را نیز باید در نظر گرفت. فلوتاسیون یونی مطلوب در شرایط بیش ترین حذف یون و کم ترین حذف آب در طول فرآیند تعیین می شود. مطالعه های محدودی در مورد میزان حذف آب و سینتیک آن در طول فرآیند فلوتاسیون یونی انجام شده است. بنابراین مطالعه سینتیکی حذف آب در طول فرآیند فلوتاسیون یونی نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیش بینی ثابت سینتیکی حذف یون های روی و آب را می توان با مدل سازی و شبیه سازی مناسب بررسی شد. بدین منظور مدل های پیش بینی ثابت سینتیکی حذف یون روی و حذف آب در طول فرآیند فلوتاسیون با استفاده از

- (Trien) on the ion flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+} , *Journal of colloid and interface science*, 258(2) (2003) 396-403.
- [11] Z. Liu, F.M. Doyle, Ion flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} using dodecyldiethylenetriamine (Ddien), *Langmuir*, 25(16) (2009) 8927-8934.
- [12] E.P. Mavros, K. Matis, *Innovations in Flotation Technology*, (1992).
- [13] C. McDonald, J. Jaganathan, Ion flotation of nickel using ethylhexadecyldimethylammonium bromide, *Microchemical Journal*, 27(2) (1982) 240-245.
- [14] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Kinetic study of Ni (II) removal using ion flotation: Effect of chemical interactions, *Minerals Engineering*, 119 (2018) 212-221.
- [15] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, The nickel ion removal prediction model from aqueous solutions using a hybrid neural genetic algorithm, *Journal of environmental management*, 204 (2017) 311-317.
- [16] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G.E. Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, *Water research*, 44(5) (2010) 1449-1461.
- [17] M.A. Soliman, G.M. Rashad, M.R. Mahmoud, Kinetics of ion flotation of Co (II)-EDTA complexes from aqueous solutions, *Radiochimica Acta*, 103(9) (2015) 643-652.
- [18] A. Uribe-Salas, R. Pérez-Garibay, F. Nava-Alonso, M. Castro-Román, A kinetic model for Pb^{2+} flotation with sodium dodecylsulfate in a batch column, *Separation science and technology*, 40(15) (2005) 3225-3237.
- [19] F.M. Doyle, Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations, *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4) (2003) 387-399.
- [20] R.S. Faradonbeh, D.J. Armaghani, M. Monjezi, Development of a new model for predicting flyrock distance in quarry blasting: a genetic programming technique, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 75(3) (2016) 993-1006.
- [21] C. Ferreira, Gene expression programming in problem solving, in: *Soft computing and industry*, Springer, 2002,
- [1] S. Nicol, K. Galvin, M. Engel, Ion flotation-potential applications to mineral processing, *Minerals Engineering*, 5(10-12) (1992) 1259-1275.
- [2] H. Polat, D. Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2) (2007) 267-273.
- [3] J. Rubio, M. Souza, R. Smith, Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals engineering*, 15(3) (2002) 139-155.
- [4] F.S. Hoseinian, M. Irannajad, A.J. Nooshabadi, Ion flotation for removal of Ni (II) and Zn (II) ions from wastewaters, *International Journal of Mineral Processing*, 143 (2015) 131-137.
- [5] F.S. Hoseinian, M. Irannajad, M. Safari, Effective factors and kinetics study of zinc ion removal from synthetic wastewater by ion flotation, *Separation Science and Technology*, 52(5) (2016), 892-902.
- [6] A. Bodagh, H. Khoshdast, H. Sharafi, H. Shahbani Zahiri, K. Akbari Noghabi, Removal of cadmium (II) from aqueous solution by ion flotation using rhamnolipid biosurfactant as an ion collector, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10) (2013) 3910-3917.
- [7] M. Reyes, F. Patiño, F.J. Tavera, R. Escudero, I. Rivera, M. Pérez, Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by ion flotation techniques, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(1) (2009) 15-22.
- [8] Z. Liu, F.M. Doyle, A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178(1-3) (2001) 79-92.
- [9] M. Reyes, F. Patiño, R. Escudero, M. Pérez, M.U. Flores, I.A. Reyes, Kinetics and hydrodynamics of silver ion flotation, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56(4) (2012) 408-416.
- [10] F.M. Doyle, Z. Liu, The effect of triethylenetetraamine

- [27] R.S. Faradonbeh, M. Monjezi, D.J. Armaghani, Genetic programming and non-linear multiple regression techniques to predict backbreak in blasting operation, *Engineering with Computers*, 32(1) (2016) 123-133.
- [28] M.Z. Hashmi, A.Y. Shamseldin, B.W. Melville, Statistical downscaling of watershed precipitation using Gene Expression Programming (GEP), *Environmental Modelling & Software*, 26(12) (2011) 1639-1646.
- [29] M. Khandelwal, R.S. Faradonbeh, M. Monjezi, D.J. Armaghani, M.Z.B.A. Majid, S. Yagiz, Function development for appraising brittleness of intact rocks using genetic programming and non-linear multiple regression models, *Engineering with Computers*, 33(1) (2017) 13-21.
- [30] N.A. Zakaria, H.M. Azamathulla, C.K. Chang, A.A. Ghani, Gene expression programming for total bed material load estimation—a case study, *Science of the total environment*, 408(21) (2010) 5078-5085.
- pp. 635-653.
- [22] F.S. Hoseinian, R.S. Faradonbeh, A. Abdollahzadeh, B. Rezai, S. Soltani-Mohammadi, Semi-autogenous mill power model development using gene expression programming, *Powder Technology*, 308 (2017) 61-69.
- [23] C. Ferreira, *Gene expression programming: mathematical modeling by an artificial intelligence*, Springer, 2006.
- [24] D.J. Armaghani, R.S. Faradonbeh, H. Rezaei, A.S.A. Rashid, H.B. Amnieh, Settlement prediction of the rock-socketed piles through a new technique based on gene expression programming, *Neural Computing and Applications*, (2016) 1-11.
- [25] H.M. Azamathulla, Gene expression programming for prediction of scour depth downstream of sills, *Journal of Hydrology*, 460 (2012) 156-159.
- [26] H.M. Azamathulla, Z. Ahmad, Gene-expression programming for transverse mixing coefficient, *Journal of Hydrology*, 434 (2012) 142-148.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

F. S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, *Kinetic Constant Modeling of Zn(II) Ion Removal from Synthetic Wastewater by Gene Expression Programming*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(1) (2021) 261-272.

DOI: [10.22060/ceej.2018.14346.5629](https://doi.org/10.22060/ceej.2018.14346.5629) [10.22060/ceej.2018.14346.5629](https://doi.org/10.22060/ceej.2018.14346.5629)

