

مطالعه نظری و آزمایشگاهی روشهای خطی سازی معادله جذب سینتیک مرتبه دو

علی مهدوی^{1*}، محمد حسین امید² و سید محمود کاشفی پور³¹ استادیار دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) و عضو باشگاه پژوهشگران جوان واحد تهران- شمال² دانشیار گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران³ دانشیار دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

(تاریخ دریافت: 1388/3/25 - تاریخ تصویب: 1389/5/16)

چکیده

چه در طراحی سیستمهای تصفیه و چه در مدلسازی جذب در انتقال و انتشار مواد، یکی از مهمترین مسائل یافتن بهترین معادله حاکم بر تغییرات زمانی جذب می‌باشد. در این تحقیق یک آنالیز تئوری بر یکی از معادلات مورد استفاده یعنی معادله مرتبه دو بر اساس ظرفیت جاذب به کمک نتایج آزمایشگاهی جذب کادمیم به زئولیت در یک کانال دایره‌ای انجام گردیده است. نتایج نشان داد که معادلات مختلف مرتبه دوی ارائه شده در تاریخچه در واقع یک معادله می‌باشند و تنها در نوع روش خطی‌سازی و تعریف پارامترها متفاوت می‌باشند. برای تعیین بهترین روش خطی سازی بایستی از R^2 برازش خطی به همراه مجموع مربعات خطا استفاده نمود. مقایسه بین هفت روش خطی‌سازی نشان داد که سه روش بلانچارد، ریچی و سابکوسک و سروینسکی بهترین روشهای خطی‌سازی با توجه به داده‌های موجود می‌باشند. بعلاوه نتایج نشان داد به منظور برآورد ظرفیت جاذب بایستی آن را مستقیماً در آزمایشگاه اندازه‌گیری نمود.

واژه‌های کلیدی: جذب، تخمین پارامتر، انتقال آلودگی، خطی، غیر خطی، کانال دایره‌ای

مقدمه

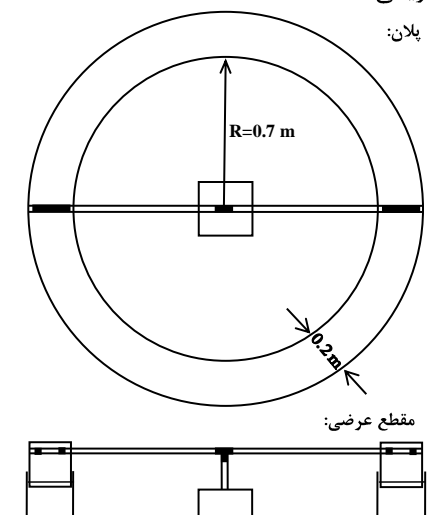
می‌شود. سپس روابط مختلف به داده‌های بدست آمده برازش داده می‌شود، تا بهترین معادله تعیین گردد. یکی معادلات مورد استفاده معادلات مرتبه دو بر اساس ظرفیت جاذب می‌باشد (Ho and McKay, 1999; Ho, 2006). (Sobkowsk and Czerwinski, 1974) معادله نرخ مرتبه دو بر اساس ظرفیت جاذب ماده جامد برای بررسی جذب دی‌اکسید کربن به الکتروپلاتینیوم استفاده نمودند. Ritchie (1977) از معادله نرخ مرتبه دوی تجربی برای جذب گازها به مواد جامد استفاده نمود. در سال 1984 یک معادله نرخ مشابه برای نرخ تبادل یونی بین NH_4^+ روی زئولیت با یونهای دو ظرفیتی در محلول گزارش گردید (Blanchard et al., 1984). عبارت نرخ مرتبه دوی آنها برای توصیف سینتیک فرآیند تبادل بین یونهای سدیم از زئولیت A با کادمیم، مس و نیکل مورد استفاده قرار گرفت (Biskup and Subotic, 2004). Ho (1995) با ایده‌ای جدید در معادله مرتبه دو، آن را معادله شبه مرتبه دو نامید که به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. Ho (2006b) ضمن معرفی سه معادله مرتبه دوی دیگر معتقد است استفاده از معادله شبه مرتبه دو این مزیت را دارد که نیازی به دانستن ظرفیت جذب نمی‌باشد، زیرا ظرفیت جذب و ثابت نرخ، مستقیماً توسط معادله، بدون دانستن هیچ پارامتری قابل برآورد می‌باشد. جدول (1) معادلات نرخ مرتبه دوی Sobkowsk and Czerwinski

جذب که از موثرترین فرآیندهای جداسازی به خصوص برای حذف آلاینده‌های غیر قابل تجزیه می‌باشد، در واقع فرآیندی است که طی آن مواد محلول از فاز مایع خارج و وارد فاز جامد می‌شوند. این فرآیند از دیدگاه محیط زیست از دو جنبه حائز اهمیت می‌باشد. جنبه اول کاربرد وسیع آن در تصفیه فاضلابها می‌باشد که توسط جاذبهای طبیعی یا مصنوعی انجام می‌گردد (به عنوان مثال: Sharma et al., 1990; Jain and Ram, 1997; Ho and McKay, 1998; Jain and Sharma, 2001; Sharma, 2003; Sharma et al., 2007). بعلاوه با توجه به تمایل بسیاری از فلزات، مواد آلی و غیر آلی به جذب شدن توسط رسوبات آبراهه، فرآیند جذب نقش موثری در انتقال و انتشار مواد آلاینده دارد. بنابراین کاربرد بعدی آن در مدلسازی انتقال و انتشار آلودگی، به خصوص فلزات سنگین می‌باشد (به عنوان مثال: Bencala, 1983; Runkel, 1998; Jonsson and Worman, 2001; Jonsson et al., 2004; Wu et al., 2005; Roshanfekar et al., 2008). در همه موارد، مهمترین مسئله یافتن بهترین معادله حاکم بر تغییرات زمانی جذب و تعیین اثر شرایط مختلف محیطی بر این تغییرات می‌باشد. به طور معمول مطالعات سینتیک بدین صورت می‌باشد که ابتدا آزمایشهای برآورد تغییرات زمانی جذب در رآکتور تحت شرایط مختلف انجام

با توجه به اینکه خطی‌سازی روشی معمول در برآورد پارامترها در اکثر کارهای مهندسی می‌باشد (به عنوان مثال برآورد ضریب سرریزها و غیره) نتایج این تحقیق قابل توسعه برای سایر کاربردها نیز می‌باشد.

مواد و روش‌ها

به منظور شبیه‌سازی شرایط طبیعی یک آبراه روباز، یک کانال دایره‌ای به عرض 0/2 متر مطابق شکل 1 مورد استفاده قرار گرفت (Mahdavi et al., 2008 and 2009). کانالهای دایره‌ای از یک آبراه دایره‌ای به همراه یک پوشش حلقوی چرخنده که تماس بر سطح آب قرار می‌گیرد، تشکیل شده‌اند. در بعضی از آنها هر دو جزء، در دو جهت مخالف می‌چرخند. کانال دایره‌ای مورد استفاده در این تحقیق دارای قطر متوسط 1/6 متر، عرض 0/2 متر و عمق 0/15 متر می‌باشد. کانال روی یک سکوی ثابت 2m×2m نصب گردید و از دو پدال چرخنده برای حرکت آب و رسوب در داخل کانال استفاده شد. از آنجاییکه بی‌کربنات یک بافر معمول در سیستمهای آبی طبیعی می‌باشد، از غلظت 3meq/lit نمک NaHCO_3 به عنوان بافر در تمامی آزمایشها استفاده شد. از HNO_3 و NaOH رقیق شده برای تنظیم pH در تمامی آزمایشها استفاده گردید. از NaCl که نمک غالب در اکثر رودخانه‌ها می‌باشد، برای تنظیم هدایت الکتریکی (EC) استفاده شد.



شکل 1- پلان و مقطع عرضی کانال دایره‌ای

محلول 3000ppm کادمیم از طریق حل 10/268 گرم $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ در 1500 میلی لیتر آب مقطر تهیه گردید. این محلول برای تمام آزمایشها مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیریهای کادمیم نیز توسط دستگاه ICP-OES Varian VISTA-MPX انجام گردید. قبل از هر آزمایش، کانال از اسید نیتریک 0/1 درصد پر می‌گردید و به مدت سه ساعت برای حذف ناخالصیهای احتمالی به کار انداخته می‌شد. سپس با

(1974) Ritchie، (1977) Blanchard et al. (1984) و Ho (1995) را به منظور مقایسه نشان می‌دهد. برای تخمین پارامترها ابتدا معادلات را خطی نموده سپس با استفاده از روش حداقل مربعات خطی، پارامترها برآورد می‌گردد. تغییر یک مدل غیر خطی به فرم خطی، به طور ضمنی ساختار خطای آن را تغییر داده و همچنین ممکن است که موجب نقص فرض توزیع نرمال خطا مربوط به روش حداقل مربعات استاندارد گردد (Ho, 2004; Kinniburgh, 1986). Ho (2006a) ضمن بررسی اثر سه پارامتر شدت لرزش، غلظت ماده جاذب و اندازه ذرات بر جذب کادمیم توسط سرخس، اثر چهار روش خطی‌سازی را نیز بر معادله شبه مرتبه دو مورد بررسی قرار داد. در ادامه، Jiang et al. (2007) مقایسه‌ای بین روشهای خطی و غیرخطی حداقل مربعات در برآورد پارامترهای شبه مرتبه دو برای جذب سرب به ضایعات مخمر (Waste yeast) انجام دادند. آنها تنها فرم معمول خطی‌سازی (عبارت شبه مرتبه دوی Ho) و فرم اصلی غیرخطی را مورد مطالعه قرار داده و با استفاده از آنالیز خطا این دو روش را مورد مقایسه قرار دادند.

جدول 1- مقایسه معادلات مرتبه دو (برگرفته از Ho 2006 a, b)

فرم خطی	مرجع
$\frac{\theta}{1-\theta} = kt$	Sobkowsk and Czerwinski (1974)
$\frac{q_{\infty}}{q_{\infty}-q} = \alpha t + 1$	Ritchie (1977)
$\frac{1}{n_0-n} - \alpha_B = Kt$	Blanchard et al. (1984)
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Ho (1995)

θ : درصد سایت‌های اشغال شده توسط ماده جذب شونده

n_0, q_e, q_{∞} : مقدار ماده جذب شده در بی‌نهایت یا در حالت تعادل

n و q : مقدار ماده جذب شده در زمان t

α, α_B : به ترتیب ثابت نرخ در معادله ریچی و بلانچارد

k, k_2, K : به ترتیب ثابت نرخ در معادله سابکوسک و سروینسکی، هو و بلانچارد

در این تحقیق با توجه به مطالعات Mahdavi et al.

(2008 و 2009) از یک کانال دایره‌ای برای انجام آزمایشهای جذب کادمیم به زئولیت در غلظتهای مختلف کادمیم، استفاده گردید. با یک بررسی تئوری نشان داده خواهد شد که معادلات Sobkowsk and Czerwinski (1974) Ritchie (1977)، Blanchard et al. (1984) و Ho (1995) در واقع یک معادله می‌باشند و تنها در تعریف پارامترها و روش خطی‌سازی، متفاوت می‌باشند. در ادامه با یک آنالیز خطای کامل بر هفت روش مختلف خطی‌سازی معادله نرخ مرتبه دو (روشهای خطی‌سازی ارائه شده در Ho (2006a) و سه معادله دیگر جدول 1)، بهترین روش خطی‌سازی تعیین خواهد گردید. در نهایت با توجه به داده‌های آزمایشگاهی موجود صحت برآورد ظرفیت جذب به کمک برازش مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

$$\frac{q}{q_e - q} = kt \quad (5)$$

با مرتب‌سازی رابطه فوق بر حسب k و q_e می‌توان نوشت:

$$q = \frac{kq_e t}{1 + kt} \quad (6)$$

با تعریف $k = k_2 q_e$ و جایگذاری در معادله (6)، معادله (3) بدست می‌آید. معادله دوم معادله Ritchie می‌باشد که با توجه به $q_\infty = q_e$ به صورت زیر در خواهد آمد.

$$\frac{q_e}{q_e - q} = \alpha t + 1 \quad (7)$$

با مرتب‌سازی رابطه فوق می‌توان نوشت:

$$q = \frac{\alpha q_e t}{1 + \alpha t} \quad (8)$$

با دقت در معادلات (8) و (3) مشاهده می‌شود که با تعریف $\alpha = k_2 q_e$ ، معادله (8) به معادله (3) تبدیل می‌شود. در مورد معادله Blanchard نیز با توجه به تعاریف $n_0 = q_e$ و $\alpha_B = \frac{1}{q_e}$ ، با جایگذاری α_B و q_e در این معادله می‌توان نوشت.

$$\frac{1}{q_e - q} - \frac{1}{q_e} = Kt \quad (9)$$

با مرتب‌سازی، معادله فوق به صورت زیر در خواهد آمد.

$$q = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \quad (10)$$

با دقت در معادله فوق و معادله (3) و با جایگذاری $K = k_2$ ، معادله (10) به معادله (3) تبدیل خواهد شد.

بنابراین مشاهده می‌شود که تمامی معادلات به کار گرفته شده تاکنون، همگی از لحاظ ریاضی از یک معادله اصلی غیرخطی نشأت گرفته‌اند و هرکدام روشهای مختلفی برای خطی‌سازی به منظور برآورد پارامترها در نظر گرفته اند. در این تحقیق تمامی روشهای خطی‌سازی با یک آنالیز کامل خطا با روش غیرخطی مورد مقایسه قرار می‌گیرند، تا بهترین روش خطی‌سازی تعیین گردد.

در روش خطی با توجه به اینکه معادله به فرم $y = Ax + B$ در می‌آید، لذا برای تخمین ضرایب A و B و در نتیجه پارامترهای معادله مجموع مربعات خطای y محاسباتی نسبت به مشاهده شده مینیمم می‌گردد. در این روش به معادلات ساده و صریحی برای تخمین ضرایب A و B خواهیم رسید که با دست نیز قابل حل خواهد بود. در روش غیر خطی از معادله اصلی استفاده می‌شود و در آن مجموع مربعات خطای q (محاسبه شده نسبت به مشاهده شده) مینیمم می‌گردد. با توجه به فرم غیر خطی معادله در این روش نیاز به سعی و خطا می‌باشد و بایستی از کامپیوتر استفاده شود (Draper and Smith, 1998).

استفاده از آب مقطر به طور کامل شسته و تا ارتفاع 0/13 متر (130 لیتر) از آب مقطر پر می‌گردید. سپس سرعت جریان برابر 0/24m/s و دمای آب به کمک دو بخاری آکواریوم 300W روی 29°C تنظیم می‌گردید. پس از آن pH و EC با استفاده از NaOH، اسید نیتریک و NaCl به ترتیب روی اعداد 8/4 و 600µs/cm تنظیم می‌شد. برای اختلاط سریع، محلول کادمیم رقیق شده به آب کانال اضافه می‌شد و پس از اختلاط کامل از آب کانال سه نمونه برای اندازه‌گیری غلظت اولیه گرفته می‌شد و سپس 600 گرم ژئولیت به قطر 0/25-0/5mm به کانال اضافه می‌گردید ($t=0$) و در گامهای زمانی مشخص نمونه‌گیری انجام گردید. مقدار کادمیم محلول موجود در هر نمونه اندازه‌گیری شده و بر اساس آن مقدار کادمیم جذب شده در هر زمان با استفاده از روابط زیر تعیین گردید.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (1)$$

$$\% \text{ Sorption} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن q ، مقدار کادمیم جذب شده در واحد جرم رسوب در زمان t ، C_0 و C به ترتیب غلظت محلول در $t=0$ و $t=t$ ($\mu\text{gr/lit}$)، V حجم آب (130 لیتر) و W ، جرم رسوبات می‌باشد. این آزمایشها برای غلظتهای متفاوت 156، 288، 692، 996، 1094 و 2022 میکروگرم بر لیتر تکرار گردید.

تحلیل تئوری

عبارت نرخ شبه مرتبه دو بر اساس غلظت جاذب برای سینتیک جذب یونهای فلزی دو ظرفیتی به تورب (peat) به شکل زیر ارائه شده است (Ho, 1995; Ho and McKay, 1998, 1999 and 2000).

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

که در آن k_2 ، ثابت نرخ معادله شبه مرتبه دو (g/mg min) و q_e مقدار یون فلزی جذب شده در تعادل (mg/g) می‌باشد. Ho (1995) فرم خطی زیر را برای آن ارائه نمود.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

در این قسمت با یک بررسی تئوری نشان داده خواهد شد که تمامی معادلات مرتبه دوی به کار گرفته شده، در واقع تنها در نوع تعریف پارامترها و روش خطی‌سازی برای تخمین آنها متفاوت می‌باشند.

با در نظر گرفتن معادله Sobkowsk and Czerwinski در جدول (1) و با توجه به تعریف $\theta = q/q_e$ ، می‌توان این معادله را به صورت زیر بازنویسی نمود.

نتایج و بحث

با استفاده از روش غیر خطی به کمک نرم افزار MATLAB پارامترهای ضریب جذب تعیین گردید. سپس به کمک هر یک از روشهای خطی نیز این پارامترها برآورد شد. جدول (2) کل روشهای خطی و نحوه برآورد پارامترها در آنها را نشان می دهد. با توجه به این جدول مشاهده می شود که در روشهای Ritchie، Sobkowsk و Blanchard برای خطی سازی نیاز به q_e می باشد. در این تحقیق از q_e برآورد شده به روش غیرخطی استفاده گردید. جدول (3) پارامترهای برآورد شده توسط روشهای مختلف را نشان می دهد. در این جدول مقادیر R^2 هنگام برازش نشان داده شده است (R^2 خطی). مقدار R^2 در روش خطی برای معادله به فرم خطی $y=A+Bx$ از رابطه زیر برآورد می گردد.

$$R^2 = \frac{(\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}))^2}{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2} \quad (11)$$

سپس با استفاده از پارامترهای برآورد شده، مقادیر q برای هریک از روشها برآورد و مجموع مربعات خطا با استفاده از رابطه زیر برای هریک از روشها محاسبه گردید که در جدول (3) نشان داده شده است.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{i,meas} - q_{i,cal})^2 \quad (12)$$

که در آن، $q_{i,meas}$ و $q_{i,cal}$ به ترتیب مقدار کادمیم جذب شده محاسباتی و اندازه گیری شده می باشد. بالا بودن R^2 و پایین بودن SSE در روش غیر خطی نشان می دهد که معادله سینتیک مرتبه دو برازش خوبی برای داده ها می باشد. در واقع معادله حاکم بر سینتیک جذب کادمیم به زئولیت می باشد. از طرف دیگر با توجه به جدول (3) مشاهده می شود که سه روش Blanchard، Sobkowsk و Ritchie با $R^2 > 0.98$ مقادیر SSE نزدیک به روش غیرخطی دارند. بنابراین می توان نتیجه گرفت این روشها برای خطی سازی معادله مرتبه دو مناسب می باشند. پس از این سه روش، معادله Ho مناسب ترین روش می باشد. این مسئله در شکل های (2 و 3-الف) که به عنوان نمونه نتایج آزمایش FM6 را نشان می دهد، مشهود است. شکل (2) نشان می دهد که داده ها به خوبی توسط این سه روش به صورت خطی در آمده اند. شکل (3-الف) نیز نشان می دهد که هر سه روش برازش مناسبی برای داده ها می باشند.

اما در مورد سه روش خطی سازی دیگر، اگرچه روش R^2 ، بزرگتری داشته است، اما همواره مقادیر SSE بزرگتری نسبت به دو روش دیگر دارد. شکل های (2 و 3-ب) نیز این مطلب را تایید می کند. دقت در این شکلها نشان می دهد که با وجود اینکه داده ها توسط روش دو بهتر به صورت خطی درآمده اند اما این روش جوابهای بسیار نامناسبی نسبت به روشهای خطی سازی نوع 3 و 4 دارد بنابراین می توان نتیجه گرفت که تنها R^2

بrazش خطی نمی تواند معیار مناسبی برای یافتن بهترین روش خطی سازی باشد و بایستی مجموع مربعات خطا نیز مورد ارزیابی قرار گیرد. این مسئله به این دلیل است که هنگام خطی سازی، توزیع داده ها تغییر می کند.

جدول 2- روشهای مختلف خطی سازی و نحوه برآورد پارامترها

نام معادله	معادله	نحوه برآورد پارامترها
Ho	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	با ترسیم $\frac{t}{q}$ در مقابل t
نوع 2	$\frac{1}{q} = (\frac{1}{k_2 q_e^2}) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	با ترسیم $\frac{1}{q}$ در مقابل $\frac{1}{t}$
Ritchie	$\frac{q_e}{q_e - q} = k_2 q_e t + 1$	با ترسیم $\frac{q_e}{q_e - q}$ در مقابل t
Sobkowsk	$\frac{q}{q_e - q} = k_2 q_e t$	با ترسیم $\frac{q}{q_e - q}$ در مقابل t
Blanchard	$\frac{1}{q_e - q} = k_2 t + \frac{1}{q_e}$	با ترسیم $\frac{1}{q_e - q}$ در مقابل t
نوع 3	$q = q_e - (\frac{1}{k_2 q_e}) \frac{q}{t}$	با ترسیم q در مقابل $\frac{q}{t}$
نوع 4	$\frac{q}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q$	با ترسیم $\frac{q}{t}$ در مقابل q

به منظور برآورد صحت روشها در برآورد پارامترها، مقدار خطای k_2 و q_e برآورد شده از هر روش نسبت به روش غیر خطی از رابطه زیر برآورد گردیده است.

$$\text{Error}(\%) = \frac{(P_{\text{linear}} - P_{\text{non linear}})}{P_{\text{non linear}}} \times 100 \quad (13)$$

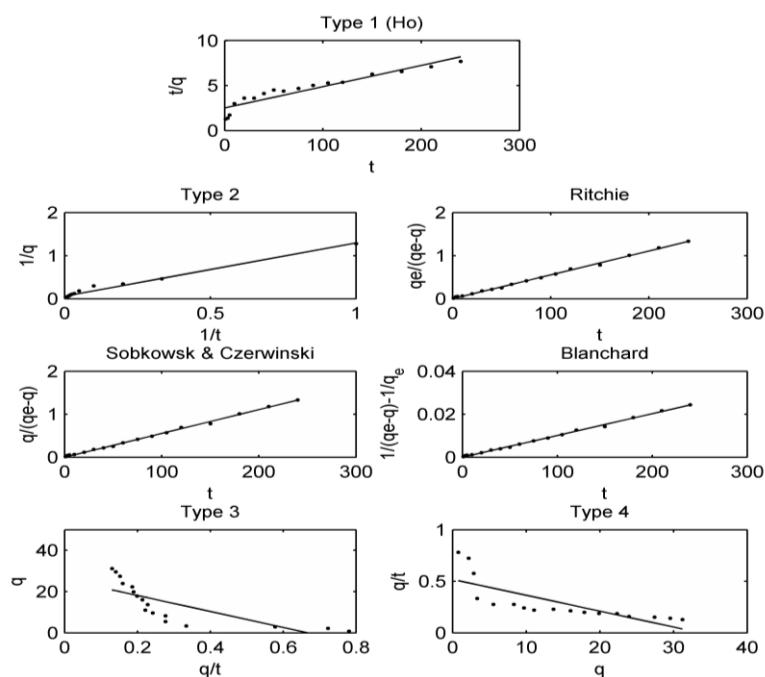
که در آن، P_{linear} و $P_{\text{non linear}}$ به ترتیب پارامترهای برآورد شده به روش خطی و غیر خطی (q_e یا k_2) می باشد. این نتایج در جدول (4) آورده شده است. همان طور که از این جدول مشخص است، مینیمم و ماکزیمم قدر مطلق خطای برآورد در k_2 برای روشهای Sobkowsk، Ritchie و Blanchard به ترتیب 0/2 تا 1/7 درصد می باشد. برای سایر روشها خطا بسیار بالا می باشد. بنابراین، این سه روش در برآورد پارامترها نیز مناسب عمل نموده اند. لازم به ذکر است که فرمت این معادلات به گونه ای است که برای تخمین k_2 نیاز به q_e دارند. Ho (2006b) معتقد است که روش خطی سازی او این مزیت را دارد که می توان مقدار q_e را مستقیماً برآورد نمود و نیازی به اندازه گیری آزمایشگاهی نیست. این مسئله در آزمایشهایی که رسیدن به تعادل زمان زیادی نیاز دارد، مفید می باشد. برای کنترل نمودن این مسئله مقدار غلظت تعادلی محلول برای هریک از آزمایشها از رابطه زیر با توجه به مقادیر q_e غیر خطی که بهترین برازش می باشد، تعیین گردید.

$$C_e = C_0 - q_e \frac{600}{130} \quad (14)$$

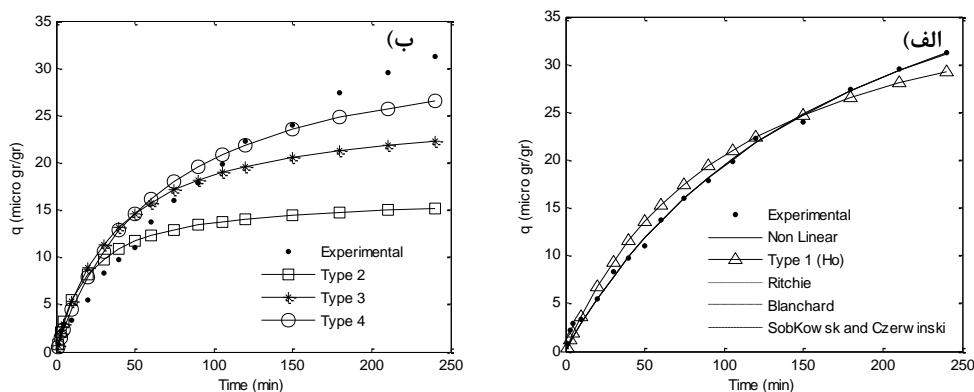
که در آن، C_e غلظت در حالت تعادل می باشد. نتایج نشان داد که مقدار C_e برای آزمایش FM5 منفی می باشد. این مسئله نشان می دهد که برآورد پارامتر از طریق برازش مناسب نمی باشد و لازم است از طریق آزمایش تعیین گردد.

جدول 3- پارامترهای برآورد شده توسط روشهای مختلف و میزان خطای هر روش در برآورد q

شماره آزمایش و غلظت مربوط به آن							روش
FM9 (996ppb)	FM6 (288ppb)	FM5 (156ppb)	FM4 (2022ppb)	FM3 (1094ppb)	FM2 (692ppb)	پارامتر	
0/0000332	0/000101	0/000128	0/0000337	0/000035	0/0000612	K_2	غیر خطی
185/7	54/6	35/3	275/4	195/4	119/7	q_e	
0/9928	0/9959	0/9973	0/9885	0/9862	0/951	R^2	
122/2	6/2	1/5	685/7	320/9	451/9	SSE	
0/0000626	0/000222	0/00029	0/0000619	0/0000867	0/000209	K_2	نوع 1 (Ho)
150/2	42/3	26/6	203/4	149/8	85/6	q_e	
0/8838	0/8855	0/8485	0/916	0/88	0/862	R^2	
264/2	29/2	8/3	1550/9	928/6	905/8	SSE	
0/008659	0/002991	0/02498	0/002695	0/003966	0/010539	K_2	نوع 2
28/0	16/4	5/4	78/7	50/0	33/5	q_e	
0/2883	0/9836	0/6215	0/675	0/744	0/834	R^2	
23285/7	871/4	660/7	56013/8	20530/9	7217/9	SSE	
0/0000333	0/000101	0/000128	0/0000335	0/0000353	0/0000622	K_2	Ritchie
185/7	54/6	35/3	275/4	4/195	119/7	q_e	
0/9970	0/9978	0/9989	0/9846	0/996	0/987	R^2	
122/7	6/2	1/5	689/3	322/1	454/7	SSE	
0/0000333	0/000101	0/000128	0/0000335	0/0000353	0/0000622	K_2	Sobkowsk
185/7	54/6	35/3	275/4	4/195	119/7	q_e	
0/9970	0/9978	0/9989	0/9846	0/996	0/987	R^2	
122/7	6/2	1/5	689/3	322/1	454/7	SSE	
0/0000333	0/000101	0/000128	0/0000335	0/0000353	0/0000622	K_2	Blanchard
185/7	54/6	35/3	275/4	4/195	119/7	q_e	
0/9971	0/9979	0/9990	0/9854	0/996	0/988	R^2	
122/7	6/2	1/5	689/3	322/1	454/7	SSE	
0/002567	0/000996	0/004755	0/000843	0/00126	0/005074	K_2	نوع 3
58/3	9/25	11/5	124/9	77/5	45/6	q_e	
0/1826	0/5957	0/2939	0/3474	0/3637	0/352	R^2	
8291/9	248/2	195/1	22289/6	9035/1	4519/1	SSE	
0/000272	0/000456	0/000836	0/000208	0/000326	0/001323	K_2	نوع 4
100/6	33/7	19/2	175/6	108/7	61/6	q_e	
0/1826	0/5957	0/2939	0/3474	0/3637	0/352	R^2	
2055/5	93/9	43/6	8213/9	3990/7	3168/6	SSE	



شکل 2- مقایسه روشهای مختلف خطی سازی در آزمایش FM6



شکل 3- مقایسه نتایج مدل‌های مختلف مربوط به آزمایش FM6

جدول 4- درصد خطای برآورد k_2 و q_e توسط روش‌های مختلف خطی‌سازی نسبت به روش غیر خطی

در صد خطای پارامتر مربوط به هر آزمایش						پارامتر	روش
FM9	FM6	FM5	FM4	FM3	FM2		
0/0000332	0/000101	0/000128	0/0000337	0/000035	0/0000612	k_2	غیر خطی
185/7	54/6	35/3	275/4	195/4	119/7	q_e	
88/7	119/7	126/6	83/6	147/7	242/1	$k_2(\%)$	نوع 1 (Ho)
-19/1	-22/6	-24/6	-15/2	-23/3	-28/5	$q_e(\%)$	
26006/2	2855/1	19400/1	7893/7	11230/3	17128/6	$k_2(\%)$	نوع 2
-84/9	-69/9	-84/6	-71/4	-74/4	-72/0	$q_e(\%)$	
0/5	0/2	0/3	-0/8	0/8	1/7	$k_2(\%)$	Ritchie
0/5	0/2	0/3	-0/8	0/8	1/7	$k_2(\%)$	Sobkowsk
0/5	0/2	0/3	-0/8	0/8	1/7	$k_2(\%)$	Blanchard
7637/8	884/1	3611/8	2400/9	3499/7	8194/7	$k_2(\%)$	نوع 3
-68/6	-52/5	-67/6	-54/6	-60/4	-61/9	$q_e(\%)$	
719/5	350/8	552/4	517/9	832/7	2062/6	$k_2(\%)$	نوع 4
-45/8	-38/3	-45/8	-36/2	-44/4	-48/5	$q_e(\%)$	

کادمیم به زئولیت در یک کانال دایره‌ای در غلظت‌های مختلف کادمیم، استفاده گردید. نتایج نشان داد که:

- معادلات Sobkowsk and Czerwinski (1974)، Ritchie (1977)، Blanchard et al. (1984) و Ho (1995) در واقع یک معادله می‌باشند و تنها در تعریف پارامترها و روش خطی‌سازی، متفاوت می‌باشند،

- با توجه به نتایج آزمایشگاهی این تحقیق معادله سینتیک مرتبه دو، معادله حاکم بر سینتیک جذب کادمیم به زئولیت می‌باشد.

- مقایسه مدل خطی و غیر خطی نشان داد که روش غیر خطی برآورد پارامترها بهترین روش بوده و مجموع مربعات خطای آن کمتر از سایر روشها می‌باشد.

- در اصل فرم خطی‌سازی سه روش Ritchie، Sobkowsk و Blanchard یکی بوده و روشهای مناسبی ارزیابی گردیدند.

با توجه به جدول (3) مشاهده می‌شود که سه معادله Sobkowsk، Ritchie و Blanchard مقادیر R^2 و SSE یکسانی دارند و پارامترها را نیز یکسان برآورد نموده‌اند. البته با دقت به فرم این معادلات، مشاهده می‌شود که این مسئله امری طبیعی می‌باشد. زیرا با توجه به معادلات، مشاهده می‌شود که ساختار خطی‌سازی یکسانی دارند. نکته دیگری که در جدول (3) مشاهده می‌شود این است که روشهای خطی‌سازی نوع سه و چهار با وجود داشتن ضریب همبستگی یکسان در برآورد پارامترها متفاوت عمل نموده‌اند و مقادیر SSE متفاوتی دارند. این مسئله نیز موید این مطلب است که R^2 خطی به تنهایی نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی روش خطی‌سازی باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق معادله جذب مرتبه دو مورد بررسی تئوری و آزمایشگاهی قرار گرفت. برای اینکار از نتایج آزمایشگاهی جذب

N : تعداد داده‌های آزمایشگاهی
 n_0 : مقدار ماده جذب شده در بی‌نهایت یا در حالت تعادل
 P_{linear} : پارامترهای برآورد شده به روش خطی (q_e و k_2)
 $P_{\text{non linear}}$: پارامترهای برآورد شده به روش غیرخطی (q_e و k_2)
 ppb : معادل میکروگرم بر لیتر
 q : مقدار ماده جذب شده در زمان t
 q_{∞} : مقدار ماده جذب شده در بی‌نهایت یا در حالت تعادل
 q_e : مقدار ماده جذب شده در بی‌نهایت یا در حالت تعادل
 $q_{i,cal}$: مقدار کادمیم جذب شده محاسباتی
 $q_{i,meas}$: مقدار کادمیم جذب شده اندازه‌گیری شده
 SSE : مجموع مربعات خطا
 t : زمان
 V : حجم آب درون کانال
 W : جرم رسوبات داخل کانال
 α : ثابت نرخ در معادله ریچی
 α_B : ثابت نرخ در معادله بلانچارد
 θ : درصد سایتهای اشغال شده توسط ماده جذب شونده

- نتایج نشان داد که در استفاده از روش برازش برای برآورد ظرفیت جاذب، بایستی دقت بیشتری نمود و بهتر است از نتایج آزمایشگاهی برای برآورد آن استفاده شود.
 - نتایج این تحقیق نشان داد که R^2 خطی به تنهایی نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی روش خطی‌سازی باشد و باید به همراه SSE مورد استفاده قرار گیرد.
 - با توجه به اینکه خطی‌سازی روشی معمول در برآورد پارامترها در سایر کارهای مهندسی می‌باشد (به عنوان مثال برآورد ضریب سرریزها)، نتایج این تحقیق قابل توسعه برای سایر کاربردها نیز می‌باشد.

فهرست علائم

C : غلظت محلول در هر لحظه از زمان
 C_0 : غلظت اولیه محلول
 K : ثابت نرخ در معادله بلانچارد
 k : ثابت نرخ در معادله سابکوسک و سروینسکی
 k_2 : ثابت نرخ در معادله هو
 n : مقدار ماده جذب شده در زمان t

REFERENCES

- Bencala, K.E., 1983. Simulation of solute transport in mountain pool-and-riffle stream with a kinetic mass transfer model for sorption, *Water Resour. Res.*, 19(3), 732–738.
- Biskup, B. and Subotic, B. 2004. Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 37, 17–31.
- Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.*, 18 (12), 1501–1507.
- Draper, N.R and Smith, H. 1998. *Applied Regression Analysis* (3rd Ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processe. *Process Biochem.*, 34, 451–465.
- Ho, Y.S. and McKay G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, 34, 735–742.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 16, 243–255.
- Ho, Y.S. 1995. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph. D. Thesis, University of Birmingham, U.K.
- Ho, Y.S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10), 2115–2116. (Cited in Ho 2006 a)
- Ho, Y.S. 2006 a. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40, 119 – 25.
- Ho, Y.S. 2006 b. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681–689.
- Jain C.K. and Ram, D. 1997. Adsorption of metal ions on bed sediments. *Hydrol. Sci. J.*, 42(5), 713–723.
- Jain, C.K. and Sharma, M. K. 2001. Distribution of trace metals in the Hindon river system, India. *J. of hydrology*, 253, 81-90.
- Jiang, H., Xu, Y., Zhang, J., Zhang, L. and Han, R. P. 2007. Pseudo second order kinetic model for the biosorption of lead onto waste yeast: A comparison of linear and nonlinear methods and error analysis. *Life Science Journal*, 4(4).
- Jonsson, K. and Worman, A. 2001. Effect of sorption kinetics on the transport of solutes in streams. the science of the total environment, 266, 239-247.
- Jonsson, K., Johansson H. and Worman A. 2004. Sorption Behavior and Long-Term Retention of Reactive Solutes in the Hyporheic Zone of Streams. *Journal of Environmental Engineering*, 130(5), 573-584.
- Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20(9), 895–904. (cited in Ho 2006 a)
- Mahdavi A., Omid, M. H. and Ganjali, M. R. 2008. Effect of Bed load Transport on Kinetic Sorption in a Circular Flume. *Proceeding of international conference on fluvial hydraulics, Cesme-Izmir, Turkey.*
- Mahdavi A., Omid, M. H. and Ganjali, M. R. 2009. Experimental study of sorption and transport of Cadmium in the presence of bed load. *Journal of Environmental Studies*, 34(48), 1-12 (in Farsi).
- Ritchie, A.G. 1977. Alternative to the Elovich equation

- for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 73 (10), 1650–1653.
- Roshanfekar A., Kashefipour S.M. and Jafarzadeh N. 2008. Numerical modeling of heavy metals for riverine systems using a new approach to the source term in the ADE. *J. of Hydroinformatics*, 10.3, 245-255.
- Runkel, R. 1998. One-dimensional transport with inflow and storage (OTIS): A solute transport model for streams and rivers. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Rep., 98-4018, Denver.
- Sharma, Y.C. 2003. Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low cost material. *Colloids and Surfaces*, 215, 155-167.
- Sharma, Y.C., G.S. Gupta, G. Prasad & D.C. Rupainwar, 1990. Use of wollastonite in the removal of Ni (II) from aqueous solutions, *Water, Air and Soil Pollution* 49, 69-79.
- Sharma, Y.C., Kaul, S. N. and Weng, C.H. 2007. Adsorptive separation of cadmium from aqueous solutions and wastewaters by river bed sand. *Environmental pollution*, 150, 251-257.
- Sobkowsk, J. and Czerwinski, A. 1974. Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 55(3), 391–397.
- Wu, Y., Falconer, R. A. and Lin B. 2005. Modeling trace metal concentration distributions in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf science*, 64, 699-709.