

حذف نیکل از محیط های آبی توسط کربن فعال به دست آمده از پسماند

نفتی به روش فعالسازی فیزیکی با بخار آب

نیلوفر موجودی^۱؛ نوراله میرغفاری^{۲*} و محسن سلیمانی^۳

۱- دانشجوی دوره دکترای آلودگی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشیار گروه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استادیار گروه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ دریافت ۹۷/۱۱/۰۶ - تاریخ پذیرش ۹۷/۱۲/۲۲)

چکیده:

در این پژوهش، با استفاده از پسماند مخازن ذخیره نفت خام، جاذب های کربنی در دماهای مختلف، با استفاده از بخار آب تهیه شد. پس از بررسی خصوصیات بافتی و سطح ویژه، یک جاذب بهینه برای ادامه آزمایشات انتخاب شد. آزمایش های ناپیوسته جذب نیکل با غلظت اولیه ۲۵-۲۰۰ mg/L، pH ۸-۲، زمان ماند ۲۴۰-۵ دقیقه و دوز جاذب در گستره ۵-۱ g/L انجام شد. نتایج نشان داد از میان سه جاذب سنتز شده، جاذب به دست آمده در دمای ۹۰۰ °C، به ترتیب با داشتن عدد پدی ۳۲۱ mg/g، مساحت سطح ویژه ۴۲۲ m²/g و حجم کل منافذ ۰/۵ m³/g دارای بهترین خصوصیات سطحی و ساختاری است. نتایج جذب نیکل نشان داد کارایی حذف با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، افزایش می یابد. حداکثر کارایی جذب نیکل در pH برابر با ۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان دوز جاذب ۲ g/L به دست آمد. علاوه مشاهده گردید که داده های جذب از به ترتیب از ایزوترم لانگمویر < تمکین > فرندلیج تبعیت می کند. نتایج برازش مدل های سینتیک بیانگر تبعیت فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دوم است. بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می توان اظهار نمود که جاذب تهیه شده از پسماند نفتی می تواند به عنوان جاذبی کارآمد و مقرون به صرفه برای تصفیه پساب صنایع مورد توجه قرار گیرد.

کلید واژگان: جذب سطحی، سینتیک، ایزوترم، نیکل، محلول آبی

۱. مقدمه

بازیافت (RCRA)^۶، به عنوان پسماند خطرناک تعیین شده است (Liu et al., 2009). یکی از استفاده های مفیدی که از پسماند هایی مانند لجن نفتی می توان داشت، استفاده از آن در فرایند پیرولیز به منظور تهیه کربن فعال می باشد. بنابراین تبدیل آن به کربن متخلخل می تواند روشی امید بخش به لحاظ محیط زیستی و اقتصادی باشد. این روش می تواند حجم لجن، هزینه و مشکلات محیط زیستی ناشی از دفع آن را کاهش داده (Danmaliki & Saleh, 2017) و سبب تولید جذبی با ظرفیت جذب بالا برای آلودگی زدایی از محیط آبی و گازی گردد (Mohammadi & Mirghaffari, 2015). در راستای تبدیل این ضایعات به ماده ی با ارزش و همچنین مورد نیاز صنعت در کشور، این تحقیق جهت بررسی و امکان سنجی تولید کربن فعال از لجن نفتی به روش فعالسازی فیزیکی با استفاده از بخار آب و کاربرد آن برای حذف نیکل از آب انجام شد. همچنین تاثیر pH، غلظت یون های فلزی، مقدار جاذب و زمان تماس بر کارایی جذب یون نیکل از محلول های آبی و نیز تعیین ایزوترم و مدل های سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

۲. مواد و روش ها

۱.۲. سنتز جاذب کربنی و فعالسازی آن به

روش فیزیکی

برای تهیه جاذب کربنی، پس از انتقال ظرف محتوی نمونه لجن نفتی به داخل مخزن کوره الکتریکی عمودی، برای ایجاد اتمسفری کاملاً خنثی درون کوره،

نیکل یک فلز سنگین سمی است که اکثراً بصورت یون دو ظرفیتی Ni^{2+} در محیط های آبی وجود دارد و به واسطه اثرات حاد سمیت عصبی^۱ و سرطان زایی^۲ برای موجودات زنده مخاطره آمیز است. نیکل همچنین به عنوان یک عامل ناقص الخلقه زا^۳ و سم جنینی^۴ شناخته شده است (Ghasemi et al., 2013). در نتیجه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا نیکل را در گروه آلاینده های دارای تقدم^۵ قرار داده است. بنابراین، تشخیص و تعیین میزان این ترکیبات در محیط زیست و به ویژه منابع آب و پایش زیست محیطی متعاقب آن، اهمیت زیادی در کنترل انتشار این مواد و کاهش اثرات این آلاینده بر محیط زیست دارد (Zazouli et al., 2013). کربن فعال، به دلیل داشتن تخلخل و سطح ویژه زیاد، از پرکاربردترین مواد جاذب در فرایند های جذب سطحی است (Wang et al., 2012). به دلیل گران قیمت بودن پیش ماده تولیدی و هزینه بالایی که در مراحل فعالسازی این جاذب صرف می شود، هزینه نوع تجاری آن بالا می باشد. یکی از راه های کاهش هزینه استفاده از مواد ارزان قیمت و در دسترس. مانند پسماند های جامد می باشد. پسماند ها از منابع دسترس پذیر برای تولید کربن فعال به شمار می روند که ارزش اقتصادی بسیار کمی دارند (Navarro et al., 2009). لجن های نفتی در قانون حفاظت از منابع و

- 1- Neurotoxic
- 2- Carcinogenic
- 3- Teratogen
- 4 -Embryo toxin
- 5 -Priority Pollutants

6- Resource Conservation and Recovery Act

Gaspard & (SEM) Vega II^۱ استفاده گردید (Ncibi, 2013).

۳.۲. جذب ناپیوسته نیکل

عوامل مختلفی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و دوز جاذب بر فرایند جذب تاثیر می گذارند، از این رو در این مطالعه اثر عوامل فوق بر روی فرایند جذب نیکل توسط کربن فعال سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. در کلیه آزمایش ها، محلول نیکل به حجم ۵۰ mL در ظروف پلی اتیلن ۲۵۰ mL روی یک شیکر رفت و برگشتی با سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm در مدت زمان های تعیین شده تکان داده شدند. پس از سپری شدن زمان تماس کلیه محلول ها از صافی واتمن شماره ۴۰ گذرانده شد و مقدار باقیمانده نیکل در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AAAnalyst 700 ساخت کمپانی Perkin Elmer قرائت شد. کلیه آزمایش ها در درجه حرارت آزمایشگاه در محدوده ۲۲ تا ۲۴ درجه سانتیگراد انجام گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان جذب از رابطه های زیر استفاده شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

در این رابطه R راندمان جذب (%/)، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه نیکل بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت نیکل در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه

جریان نیتروژن با دبی ۱۰ mL/min برقرار شد. دمای کوره با سرعت حرارت دهی ۱۰ °C/min از دمای محیط به دمای نهایی (۵۰۰ درجه سانتیگراد) تنظیم و افزایش یافت و برای مدت ۱ ساعت در این دما باقی ماند. جهت فعالسازی نمونه های کربن، وزن مشخصی از آن مجددا در کوره تحت گاز بی اثر نیتروژن قرار گرفت و دمای آن تا رسیدن به دمای فعالسازی مورد نظر (۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد) با نرخ ۱۰ °C/min افزایش یافت. پس از رسیدن دمای کوره به دمای تعیین شده به مدت یک ساعت بخار آب در داخل راکتور برای فعالسازی تزریق شد (Hernandez *et al.*, 2007).

۲.۲. تعیین خصوصیات سطحی جاذب ها

به منظور تعیین خصوصیت بافت و مساحت کل کربن های تولید شده، از روش جذب سطحی گاز N₂ در دمای ۷۷ درجه کلویین استفاده شد. از این رو با استفاده از آنالیز کننده سطحی مدل (TriStar II 3020) مساحت سطحی، متوسط قطر و حجم منافذ موجود در سطح جاذب های تولید شده اندازه گیری شد. همچنین با استفاده از ایزوترم t-plot، سطح و حجم منافذ میکرو موجود بر روی جاذب تولید شده تعیین گردید. حجم و سطح مزوپور ها با کم کردن حجم و سطح میکروپور ها از حجم و سطح کل منافذ محاسبه شد (Gaspard & Ncibi, 2013). جهت اندازه گیری میزان جذب ید از روش استاندارد ASTM D 4607-94 استفاده شد. برای مطالعه مورفولوژی سطح و بافت سطحی جاذب تولید شده از میکروسکوپ الکترونی پیمایشی مدل

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم براساس ظرفیت جذب جامدات است و توصیف کننده جذب شیمیایی در طول زمان جذب است (Jeyakumar & Chandrasekaran, 2014). معادله سینتیک شبه مرتبه اول به فرم زیر می باشد:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (3)$$

در این معادله q_e و q_t برابر با مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم) به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t و K_1 ثابت معادله می باشد.

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$q_t = \frac{K_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

در این رابطه نیز q برابر است با میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب در زمان t .

در این مطالعه، از سه مدل لانگمویر، فرنلیچ و تمکین برای بیان ارتباط بین مقدار نیکل جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول استفاده شد. مدل لانگمویر با استفاده از معادله ۵ بیان می شود (Jeyakumar & Chandrasekaran, 2014).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

که در آن q_{max} حداکثر مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب (mg/g) مستقل از دما می باشد. K_L ثابت معادله لانگمویر (L/mg) می باشد که به ظرفیت جذب و انرژی جذب بستگی دارد. C_e غلظت نهایی ماده جذب شده در محلول فاز مایع بعد از جذب (mg/L) و q_e میزان فلز جذب شده از محلول (mg/g) است (Srivastava, 2013). رابطه فرنلیچ نیز با استفاده از معادله ۶ بیان می شود (Jeyakumar & Chandrasekaran, 2014).

بر حسب لیتر می باشد. آزمایش ها برای تعیین اثر pH بر میزان جذب یون های فلزی نیکل با غلظت اولیه ۵۰ mg/L در pH های ۲ تا ۸ با دوز جاذب ۱ g/L در دمای آزمایشگاه و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه برای مدت یک ساعت انجام شد. همچنین برای انجام آزمایش های اثر مدت زمان بر میزان جذب، مقدار ۱ g/L جاذب توزین و داخل ظروف واکنش ریخته شدند. سپس ۵۰ mL محلول یون فلزی با غلظت ۲۵ mg/L به هر یک از ظروف اضافه گردید و pH آن روی pH بهینه تنظیم گردید. محلول ها روی شیکر برای مدت زمان های ۵ تا ۲۴۰ دقیقه گذاشته شدند. بعد از سپری شدن زمان های اشاره شده، نمونه ها از روی شیکر برداشته شده، محلول ها فیلتر گردیده و مقدار یون فلزی باقیمانده در محلول اندازه گیری شد. این کار برای غلظت های ۵۰ و ۷۵ mg/L نیز انجام شد. جهت تعیین دوز جاذب بهینه از ۵ دوز جاذب (g/L) ۱-۵) برای سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ فلز نیکل در pH بهینه استفاده شد و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در آخرین مرحله به منظور بررسی اثر غلظت اولیه، محلول نیکل با غلظت های ۲۵-۲۰۰ mg/L و pH بهینه، در حجم های mL ۵۰ تهیه شدند. سپس محلول های تهیه شده با مقدار مشخصی از جاذب در مدت زمان تماس بهینه مخلوط گشتند و در نهایت غلظت نیکل قرائت شد. داده های به دست آمده با استفاده از مدل شبه مرتبه ی اول و دوم برازش داده شدند. معادله سینتیک شبه مرتبه اول ساده ترین معادله برای بیان سرعت جذب در سیستم فاز مایع است و

$R_L=0$ اگر $R_L=0$ جذب بر روی جاذب معکوس است، اگر $0 < R_L < 1$ باشد نوع ایزوترم خطی و اگر $R_L > 1$ باشد، جاذب مورد استفاده مطلوب است (Jeyakumar & Chandrasekaran, 2014).

۳. نتایج

۱.۳. مشخصات سطحی جاذب ها

ویژگی های بافتی کربن های فعال شده شامل سطح ویژه (S_{BET})، حجم میکرو حفره (V_{mic})، مساحت میکرو حفره (S_{mic})، حجم مزو حفره (V_{mes})، مساحت مزو حفره (S_{mes})، حجم کلی حفرات (V_{total}) و متوسط قطر حفره (R_p) در جدول ۱ آورده شده است. این ویژگی های سطحی و پارامتر های تعیین کننده ی ساختار حفره ای جاذب های تولید شده با استفاده از معادله های BET، t-plot و BJH به دست آمده است. در این آنالیز برای کربن فعال، سطح خارجی (سطح مزو حفرات + سطح ماکرو حفرات) می باشد.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی ماده جذب شده در محلول (میلی گرم بر لیتر) و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای وزن جاذب (میلی گرم بر گرم) و n (استحکام پیوند) و K_f ثابت های جذب فرندلیچ می باشند که به ترتیب به شدت جذب و ظرفیت جذب بستگی دارند (Emam, 2013). همچنین مدل تمکین با استفاده از معادله γ محاسبه گردید:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (7)$$

B (KJ/mol) ثابت ایزوترم تمکین و K_t (L/g) ثابت پیوندی، نشان دهنده حداکثر انرژی پیوندی است (Ossman & Mansour, 2013). برای تعیین وضعیت کیفیت جذب نیکل بر روی کربن فعال تولید شده از فاکتور بدون بعد R_L معادله ۸ استفاده گردید.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

R_L فاکتور تفکیک بدون بعد و b (L/mg) ثابت لانگمویر است. اگر مقدار $R_L > 1$ باشد، جاذب مورد استفاده به منظور جذب ماده محلول مناسب نیست، اگر

جدول ۱- مشخصات سطحی و ساختار حفره ای جاذب های کربنی و فعال شده به روش فیزیکی با استفاده از روش BET، t-plot و BJH

نمونه	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{mic} (m^3/g)	V_{total} (m^3/g)	V_{me} (m^3/g)	S_{mes} (m^2/g)	درصد بازده	عدد یدی ($mg \cdot g^{-1}$)
کربن غیر فعال	۱۴	-	۱۹	-	۰/۰۴	۰/۰۴	۱۸	۱۳/۱	۸/۴
CPh700	۵۴	۱۲	۴۲	۰/۰۰۳	۰/۰۷	۰/۰۷۵	۵۶	۱۱/۵۶	۵۰/۱۱
CPh800	۱۵۰	۱۱۷	۳۲	۰/۰۵	۰/۱۲۳	۰/۰۷۱	۴۳	۹/۱۷	۱۲۷
CPh900	۴۲۲	۲۳۴	۱۸۸	۰/۱	۰/۵	۰/۰۴۱	۲۴۶	۸/۲۴	۳۲۱/۱۹

C: کربن، Ph: فعالسازی فیزیکی

افزایش دما از $700^\circ C$ به $900^\circ C$ مساحت سطح ویژه از $54 m^2/g$ به $422 m^2/g$ افزایش داشت. مقدار ید جذب شده بر اساس هر گرم کربن (بر حسب mg/g)،

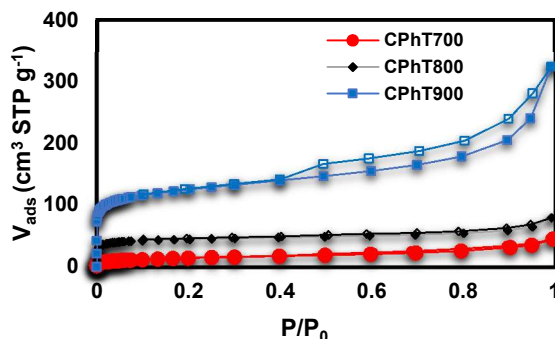
با توجه به جدول ۱ مساحت سطح ویژه در جاذب کربنی تولید شده بدون فعالسازی $14 m^2/g$ به دست آمد. نتایج نشان می دهد در فعالسازی فیزیکی با

تاثیر pH بر میزان جذب فلز نیکل بر واحد جرم جاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. در این مطالعه، به منظور به حداقل رساندن اثر فرایند رسوب دهی نیکل در pH های قلیایی آزمایشات در pH بالاتر از ۸ انجام نگرفت. همانگونه که مشاهده می شود، حداقل ظرفیت جذب در pH برابر با ۲ و برابر ۱۵/۱۴ mg/g است. با افزایش pH، ظرفیت جذب نیکل نیز به تدریج و با شیب تقریباً یکنواخت افزایش یافته، به طوری که در pH برابر ۵، ظرفیت جذب به بالاترین مقدار خود رسید. (۳۷/۸۴ mg/g)

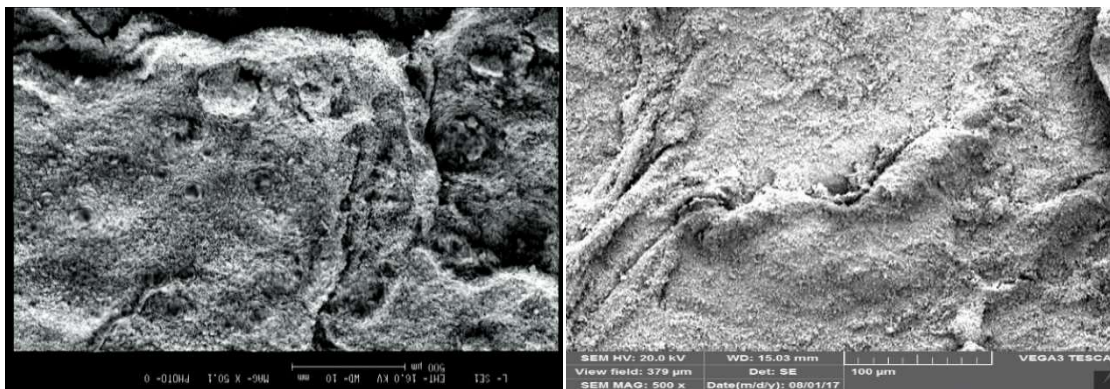
عدد یدی نام دارد. با افزایش دما، مقدار عدد یدی جاذب های تهیه شده بیشتر شده است. شکل ۱ منحنی های جذب و واجذب نیتروژن، در دمای ۷۷ درجه کلون، از کربن فعال تهیه شده از لجن نفتی با بخار آب را نشان می دهد. بر طبق این نتایج دمای فعالسازی تاثیر مهمی بر شکل ایزوترم ها گذاشته اند. شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر گرفته شده از سطح جاذب کربنی سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C و جاذب کربنی فعال شده توسط بخار آب در دمای ۹۰۰ °C را نشان می دهد.

۲،۳. آزمایشات ناپیوسته جذب نیکل

۱،۲،۳. تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون نیکل



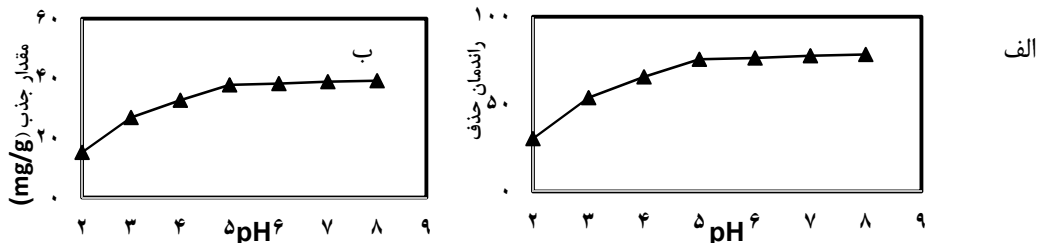
شکل ۱- منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلون برای کربن فعال های تولید شده در دماهای مختلف



(ب)

(الف)

شکل ۲- تصویربرداری SEM از (الف) کربن تهیه شده از لجن نفتی در دمای ۵۰۰ °C (ب) کربن فعال شده توسط بخار آب در دمای ۹۰۰ °C

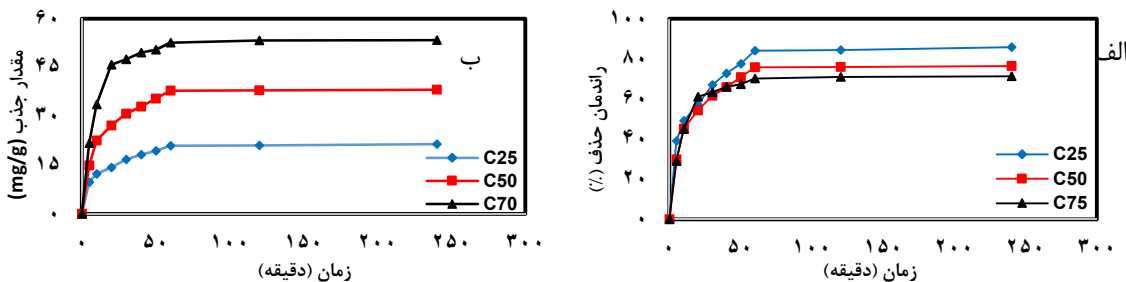


شکل ۳: تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان جذب (الف) و مقدار جذب (ب) یون نیکل به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی (حجم محلول = ۵۰ ml، زمان = ۶۰ دقیقه، دوز جاذب = ۱ g/L، غلظت محلول نیکل = ۵۰ mg/g)

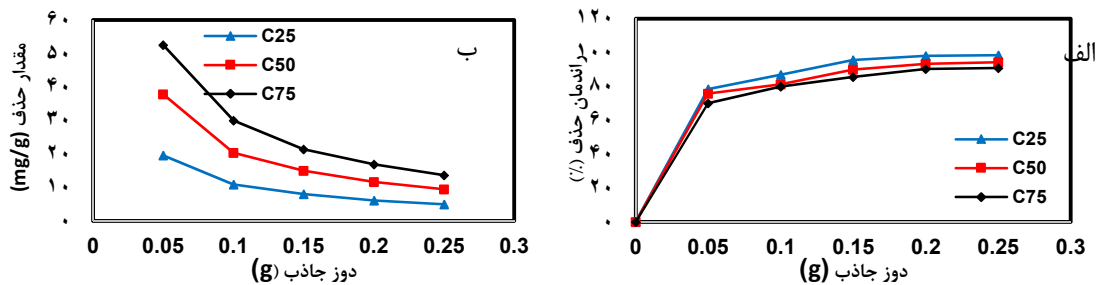
تاثیر دوز جاذب روی میزان حذف نیکل با اضافه کردن مقادیر مختلف جاذب (۱-۵ g/L) به سه غلظت ۵۰، ۲۵ و ۷۵ mg/L محلول نیکل بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی دوز جاذب نشان می دهد با افزایش جرم از ۱ به ۵ میزان حذف نیکل در محلول افزایش می یابد. اما مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد (شکل ۵). مقدار ظرفیت جذب در حجم ۵۰ ml و دوز جاذب ۴ g/L به ترتیب در محلول های ۵۰، ۲۵ و ۷۵ برابر ۱۹/۵۹، ۳۷/۸۴ و ۵۲/۵۹ mg/g می باشد.

۲،۲،۳. تاثیر زمان تماس جاذب بر جذب یون نیکل
شکل ۴ تغییرات مقدار جذب نیکل با زمان در سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mg/g و pH برابر با ۵ برای جاذب را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود برای یک جرم ثابت با افزایش زمان تماس، راندمان جذب نیکل نیز افزایش می یابد. به طوری که بعد از مدتی (زمان تعادل)، مقدار راندمان جذب به حداکثر خود رسیده و تقریباً ثابت می ماند. اما بیشترین حذف در دقایق اولیه رخ می دهد.

۳،۲،۳. تاثیر مقدار جاذب در محلول بر مقدار جذب نیکل



شکل ۴: تاثیر زمان تماس جاذب بر راندمان حذف (الف) و مقدار جذب (ب) یون نیکل به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی (حجم محلول = ۵۰ ml، pH = ۵، دوز جاذب = ۱ g/L، غلظت محلول نیکل = ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mg/g)



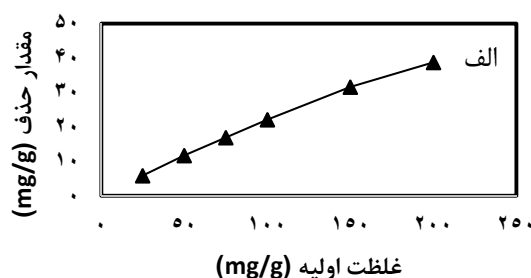
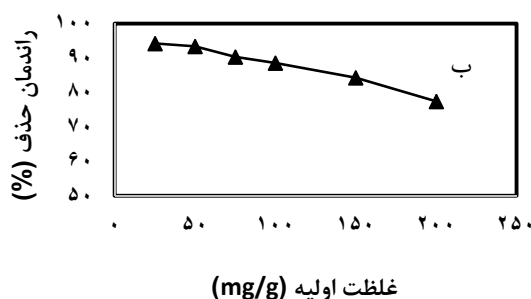
شکل ۵: تاثیر مقدار جاذب در محلول بر راندمان حذف (الف) و مقدار جذب (ب) یون نیکل به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی (حجم محلول = ۵۰ ml، pH = ۵، زمان تماس = ۶۰ دقیقه، غلظت محلول نیکل = ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mg/g)

۴,۲,۳. تاثیر غلظت اولیه یون نیکل بر میزان جذب

شکل ۶ تغییرات راندمان جذب (راندمان جذب در زمان تعادل) در غلظت های مختلف را برای یون نیکل نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود در غلظت ۲۵ mg/g مقدار حذف نیکل برابر با ۵/۸۸ mg/g و با افزایش غلظت محلول نیکل تا ۲۰۰ mg/g مقدار حذف نیکل تا ۳۸/۷۱ mg/g افزایش داشته است.

۵,۲,۳. سینتیک جذب سطحی

نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود سینتیک شبه مرتبه دوم با ضریب رگرسیون بالاتر نسبت به سینتیک مرتبه اول تبعیت بیشتری با داده های تعادلی دارد.



شکل ۶: تاثیر غلظت اولیه یون نیکل در محلول بر مقدار حذف (الف) و راندمان حذف (ب) یون نیکل به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی (حجم محلول = ۵۰ ml، pH = 5، زمان تماس = ۶۰ دقیقه، دوز جاذب = ۴ g/l)

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده برای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب نیکل به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی

مدل شبه مرتبه دوم			مدل شبه مرتبه اول			غلظت اولیه (mg/L)
K ₂	q _e (mg/g)	R ²	K ₁	q _e (mg/g) (calculated)	R ²	
۰/۰۰۶	۲۱/۳۲	۰/۹۹۳۷	۰/۰۴۴	۱۵/۲۸	۰/۹۸۸۴	۲۵
۰/۰۰۲۷	۴۰/۹۸	۰/۹۹۷۱	۰/۰۴۶	۲۷/۱۷	۰/۹۸۶	۵۰
۰/۰۰۲۴	۵۸/۴۷	۰/۹۹۵۸	۰/۰۵۸	۳۱/۲۷	۰/۹۴۹۶	۷۵

۶,۲,۳. همدماهای جذب سطحی

برای تعیین ایزوترم جذب نیکل توسط کربن های فعال، از حالت خطی معادلات عمومی مدل های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. داده های جذب تعادلی یون نیکل با ایزوترم های جذب هر سه مدل برازش داده شد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی

در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به ضرایب همبستگی مدل های جذب استفاده شده جذب نیکل از مدل لانگمویر بهتر از دو مدل دیگر تبعیت کرده است. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد، ضریب بدون بعد (R_L) می باشد که نشان دهنده

غلظت های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mg/g به ترتیب برابر با ۰/۱۴، ۰/۰۷ و ۰/۰۵ می باشد.

شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. با استفاده از ضرایب استخراج شده از ایزوترم لانگمویر، مقادیر R_L در غلظت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که برای

جدول ۳ - پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی جذب نیکل از محلول های آبی به وسیله کربن فعال تولید شده از پسماند نفتی

مدل تمکین				مدل لانگمویر			مدل فرندلیچ		
b_t (J/mol)	B (KJ/mol)	K_t (L/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
۲۵۵/۹۴	۹/۶۸	۱/۰۵	۰/۹۸	۴۸/۳۰	۰/۰۸۶	۰/۹۹	۵/۴۴	۱/۸۴	۰/۹۷

(۲۰۰۷) در مطالعه ای که بر روی فعالسازی پوست نخل توسط بخار آب داشتند به این نتیجه رسیدند که دما و مدت زمان بهینه کربونیزاسیون به ترتیب $^{\circ}C$ ۹۰۰ و ۱ ساعت می باشد. همچنین عدد یدی معرف نسبی خوبی برای تعیین میزان تخلخل کربن فعال است و معمولاً به عنوان شاخصی از ظرفیت جذب میکروپورها تعریف می شود. با کمک این آزمایش مقدار فعالیت نسبی بر مبنای جذب ید از محیط، به دست می آید. عدد یدی با تغییر مواد اولیه، شرایط تولید و توزیع حجم منافذ تغییر می کند. بالا بودن عدد یدی بیانگر قدرت جذب بالای این ماده است (Rezaee et al., 2008). با افزایش دما سرعت واکنش افزایش و در نتیجه عدد یدی افزایش می یابد. در واقع افزایش دما به وسیله حذف مواد فرار با وزن مولکولی پایینتر باعث توسعه منافذ در ساختار مواد اولیه می شود. به بیان دیگر دمای بالا از طریق کاهش جرم در طول کربونیزاسیون و ایجاد محصولات فرار، منافذ را افزایش می دهد (Demiral et al., 2011). Mohammadi و Mirghaffari (۲۰۱۵) با مطالعه بر روی سنتز کربن فعال از لجن نفتی توسط KOH به سطح ویژه m^2/g ۳۲۷ رسیدند که در مقایسه با سطح ویژه بدست آمده

۴. بحث و نتیجه گیری

تخلخل با اهمیت ترین خصوصیت تاثیرگذار بر ظرفیت جذب جاذب می باشد چرا که حجم منافذ بر حجم کل سیال جذب شده و سایر منافذ تاثیرگذار است و از طرفی میزان سیالی که جذب می شود می تواند به میزان زیادی تحت تاثیر پراکنش منافذ باشد (Asim et al., 2015). همانطور که مشاهده می شود، تمامی کربن فعال های تهیه شده نسبت به جاذب تولید شده بدون فعالسازی دارای خواص بهتری از جمله سطح ویژه، حجم و قطر حفرات بیشتر می باشند. یکی از فاکتور های مهم برای انتخاب جاذب برای جذب، سطح ویژه جاذب است و هر قدر سطح ویژه بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. با توجه به نتیجه حاصل از مساحت سطحی کربن فعال های تولید شده در شرایط بهینه و همچنین رابطه ای که میان مساحت سطح ویژه و حجم کل منافذ با ظرفیت جذب وجود دارد (Yu et al., 2016)، می توان چنین اظهار نمود که کربن فعال تولید شده در دمای $^{\circ}C$ ۹۰۰ از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است. Daud و همکاران

در این مطالعه مقدار کمتری می باشد. با توجه به شکل ۱ ایزوترم های به دست آمده برای جاذب ها، همان نوع IV ایزوترم های تعریف شده IUPAC^۱ است که نشان می دهد ماده سنتز شده مزوپور بوده. لوپ هیستریسی در ایزوترم های واجذب نشانگر وجود تخلخل مزو در ساختار نمونه ها است. شیب موجود در فشارهای نسبی میانی نشان از واجذب نیتروژن های جاذب شده است و به دلیل اندازه بزرگتر تخلخل ها (تخلخل هایی با اندازه نزدیک به مزو) واجذب در فشارهای نسبی کوچکتر از فشار نسبی جاذب اتفاق می افتد که این موضوع مربوط به پدیده چگالش مویین است که در محدوده تخلخل های مزو اتفاق می افتد (Muniandy *et al.*, 2014).

مقایسه تصویر کربن و کربن فعال شده شکل ۲ نشان می دهد که عملیات فعالسازی باعث ایجاد یک ساختار متخلخل با حفرات بسیار ریز در سطح کربن فعال شده است. با توجه به شکل، تخلخل های ایجاد شده به صورت نا منظم بوده و کربن فعال دارای ساختار آمورف می باشد. مکانیسم اصلی جاذب نیکل به وسیله کربن های فعال تولید شده به خاطر وجود مکان های جاذب فعال بر روی سطح جاذب است. یکی از فاکتورهای مهم برای انتخاب جاذب برای جاذب، سطح ویژه جاذب است و هر قدر سطح ویژه بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جاذب شونده خواهد داشت. با توجه به نتیجه حاصل از مساحت سطحی کربن فعال تولید شده در دمای ۹۰۰°C و همچنین رابطه ای که میان مساحت سطح ویژه و حجم کل منافذ با ظرفیت جاذب وجود دارد (Yu

در این مطالعه مقدار کمتری می باشد. با توجه به شکل ۱ ایزوترم های به دست آمده برای جاذب ها، همان نوع IV ایزوترم های تعریف شده IUPAC^۱ است که نشان می دهد ماده سنتز شده مزوپور بوده. لوپ هیستریسی در ایزوترم های واجذب نشانگر وجود تخلخل مزو در ساختار نمونه ها است. شیب موجود در فشارهای نسبی میانی نشان از واجذب نیتروژن های جاذب شده است و به دلیل اندازه بزرگتر تخلخل ها (تخلخل هایی با اندازه نزدیک به مزو) واجذب در فشارهای نسبی کوچکتر از فشار نسبی جاذب اتفاق می افتد که این موضوع مربوط به پدیده چگالش مویین است که در محدوده تخلخل های مزو اتفاق می افتد (Muniandy *et al.*, 2014).

مقایسه تصویر کربن و کربن فعال شده شکل ۲ نشان می دهد که عملیات فعالسازی باعث ایجاد یک ساختار متخلخل با حفرات بسیار ریز در سطح کربن فعال شده است. با توجه به شکل، تخلخل های ایجاد شده به صورت نا منظم بوده و کربن فعال دارای ساختار آمورف می باشد. مکانیسم اصلی جاذب نیکل به وسیله کربن های فعال تولید شده به خاطر وجود مکان های جاذب فعال بر روی سطح جاذب است. یکی از فاکتورهای مهم برای انتخاب جاذب برای جاذب، سطح ویژه جاذب است و هر قدر سطح ویژه بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جاذب شونده خواهد داشت. با توجه به نتیجه حاصل از مساحت سطحی کربن فعال تولید شده در دمای ۹۰۰°C و همچنین رابطه ای که میان مساحت سطح ویژه و حجم کل منافذ با ظرفیت جاذب وجود دارد (Yu

1 -International Union of Pure and Applied Chemistry

افزایش فرایند جذب می شود. اما با افزایش مقدار جاذب، نسبت ماده جذب شونده به ماده جاذب کاهش پیدا می کند، چرا که در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت ولی مقدار جاذب افزایش می یابد. هرچه مقادیر غلظت اولیه یون فلزی در محلول افزایش داشته است، مقدار جذب افزایش می یابد و بالعکس با افزایش غلظت اولیه فلزات (صرف نظر از افزایش مقدار خالص جذب)، میزان درصد جذب (نسبت به محتوای اولیه فلز) کارایی جذب کاهش می یابد. علت این است که با افزایش غلظت یون های فلزی به دلیل اشغال شدن سریع مکان های جذبی (به دلیل زیاد بودن بار گذاری سطحی) ناشی از غلظت زیاد، نفوذ یون فلزی به داخل منافذ جاذب کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می یابد. در مدل شبه مرتبه اول سرعت تغییرات حذف جسم حل شده در زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می باشد و در مدل شبه مرتبه دوم فرض بر این است که گام تعیین کننده سرعت واکنش ممکن است مربوط به جذب شیمیایی باشد که نیروی کوالانسی را از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون ها بین جاذب و جذب شونده درگیر می نماید (Zhao et al., 2005). تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جاذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده ها از مهمترین مشخصه های مواد جاذب هستند که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردند. در مدل ایزوترمی لانگمویر، فرض بر این است که فرایند جذب به صورت همگن و تک لایه بر روی جاذب اتفاق می افتد، اما در ایزوترم فروندلیچ، یک سطح ناهمگن و غیر یکنواخت از گرمای جذب در روی

گذشت زمان در تمامی غلظت ها میزان حذف نیکل بیشتر می شود. در مدت زمان ۰ تا ۱۰ دقیقه شیب نمودار در غلظت های مختلف دارای بیشترین مقدار خود است، زیرا در دقایق اولیه فرایند، سایت های موجود بر روی جاذب به سرعت با نیکل برخورد کرده و سبب جذب آن می شود و با کم شدن جایگاه های جذب سطحی، نیکل به صورت چند لایه ای و به صورت نفوذ به حفرات درونی جاذب، جذب می شود و این عمل سبب کم شدن سرعت جذب می شود. میزان جذب نیکل بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت باقی می ماند. بطوریکه با افزایش زمان تماس تا ۲۴۰ دقیقه میزان حذف بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است و می توان زمان ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت. با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب روندی افزایشی داشته زیرا با افزایش زمان تماس فرصت بیشتری در اختیار جاذب و جذب شونده قرار گرفته تا عمل جذب بهتر صورت گیرد (Choksi & Joshi, 2007). با افزایش مقدار جاذب ظرفیت جذب کاهش یافته است. اما راندمان حذف با افزایش دوز جاذب افزایش می یابد. به طوریکه براساس این محاسبات، دوز مناسب برای جذب نیکل توسط کربن فعال در غلظت های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mg/g در نظر گرفته شد. در واقع با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش سطح در دسترس برای جذب و امکان برخورد بیشتر نیکل موجود در محلول با کربن فعال راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج موید آن است که با افزایش مقدار دوز جاذب، به دلیل بالا بودن مساحت سطح نمونه، تعداد مکان های فعال برای کمپلکس نمودن یون های فلزات افزایش می یابد و موجب

فعالسازی فیزیکی با بخار آب، در دمای 900°C دارای بالاترین سطح ویژه با مقدار $422\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل $0.5\text{ m}^3/\text{g}$ است. این مطالعه نشان داد کربن فعال تولید شده کارایی خوبی برای حذف نیکل از محیط های آبی دارد. با افزایش غلظت محلول حاوی یون نیکل میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش یافت اما در غلظت های بالا راندمان جذب کاهش یافت. بعلاوه مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب نیکل روی جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند و مقدار جذب یون توسط جاذب به داده های تجربی نزدیک بوده و دارای ثابت سرعت بیشتر نسبت به سینتیک شبه مرتبه اول است. بر اساس ساختار کربن فعال تهیه شده می توان چنین اظهار نمود که جاذبی مناسب برای فلزات سنگین است و می توان از آن برای تصفیه پساب های آلوده به نیکل استفاده کرد.

References:

Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J., Gaspard, S., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 165, 1029-1039.

Asim, N., Emdadi, Z., Mohammad, M., Yarmo, M.A., Sopian, K., 2015. Agricultural solid wastes for green desiccant applications: an overview of research achievements. Opportunities and perspectives. *Journal of Cleaner Production* 91, 26-35.

ASTM. 2006. Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, ASTM International D 4607-94. West Conshohocken.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S., 2006. Adsorption of chromium (VI) from water by clays. *Industrial & engineering chemistry research* 45, 7232-7240.

سطح فرایند، جذب را انجام می دهد (Sun et al., 2010). مقدار حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از ایزوترم لانگمویر (q_{\max}) $48/30$ میلی گرم نیکل به ازای هر گرم از جاذب و مقدار R^2 برابر با 0.9933 به دست آمده است. این امر نشان می دهد که مکانسیم جذب نیکل بر روی جاذب تولید شده به صورت تک لایه است. همچنین میزان عددی پارامتر R_L بین صفر و یک قرار داشت. این امر نشان می دهد جاذب تولید شده برای جذب نیکل مناسب می باشد. در مدل فرندلیچ زمانی که K افزایش می یابد ظرفیت جذب جاذب افزایش می یابد (Altenor et al., 2009). با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده برای ایزوترم های جذب، بهترین مدل، ایزوترم جذب لانگمویر شناخته شده است. بر اساس نتایج مطالعه حاضر، کربن فعال تهیه شده از لجن نفتی مخازن نفت خام، به روش

Choksi, P.M., Joshi, V.Y., 2007. Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents. *Desalination* 208, 216-231.

Danmaliki, G.I., Saleh, T.A., 2017. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 307, 914- 927.

Daud, W.M., Ahmad, A.W., Aroua, M.A., 2007. Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Separation and Purification Technology* 57, 289-293.

Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoğlu, B., Tümsük, F., 2011. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 206-213.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management* 85, 833-846.

Emam, E.A., 2013. Modified activated carbon and bentonite used to adsorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution. *American Journal of Environmental Protection* 2, 161-169.

Gaspard, S., Ncibi, M.C., 2013. Biomass for Sustainable Applications: Pollution Remediation and Energy, RSC Publishing, Green Chemistry Series, Cambridge, UK, pp. 430.

Ghasemi, N., Ghasemi, M. Alwi W., Rafidah, Sh. Manan, A., 2013. Removal of nickel (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Askari grape dust. *Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA)*, Kuala Lumpur.

Hernandez, J.R., Aquino, F.L., Capareda, S.C., 2007. Activated carbon production from pyrolysis and steam activation of cotton gin trash. *American Society of Agricultural and Biological Engineers, Annual International Meeting Sponsored by ASABE*, Minneapolis, Minnesota.

Jeyakumar, R.S., V. Chandrasekaran, 2014. Adsorption of lead (II) ions by activated carbons prepared from marine green algae: equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry* 5, 2.

Liu, J., Jiang, X., Zhou, L., Han, X., Cui, Z., 2009. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *Journal of hazardous materials* 161, 1208-1215.

Mohammadi, S., N. Mirghaffari, 2015. A preliminary study of the preparation of porous carbon from oil sludge for water treatment by simple pyrolysis or KOH activation. *New Carbon Materials* 30, 310-318.

Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., Ng. E.P., 2014. The synthesis and characterization of high

purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 197, 316-323.

Navarro, A.E., Cuizano, N.A., Lazo, J.C., Sun-Kou, M.R., Llanos, B.P., 2009. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *Journal of hazardous materials* 164, 1439-1446.

Ossman, M.E., Mansour, M.S., 2013. Removal of Cd (II) ion from wastewater by adsorption onto treated old newspaper: kinetic modeling and isotherm studies. *Journal of Indian Chemical Society* 4, 13.

Rezaee, A., Godini, H., Dehestani, S., Khavanin, A., 2008. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 5, 125-130.

Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., Liu, X., 2010. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of hazardous materials* 181, 335-342.

Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., Zheng, Z., 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 2908-2917.

Yu, Q., Li, M., Ji, X., Qiu, Y., Zhu, Y., Leng, C., 2016. Characterization and methanol adsorption of walnut-shell activated carbon prepared by KOH activation. *Journal of Wuhan University of Technology- Materials Science Edition*. 31, 260- 268.

Zazouli, M. A., Yazdani, J., Balarak, D., Ebrahimi, M., Mahdavi, Y., 2013. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *Journal of mazandaran university of medical science* 23, 73-81.

Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z., Shi, L., 2009. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials* 165, 1193-1199.