

تعیین مکانیسم و ضریب‌های موثر نفوذ در فرایند جذب سطحی Cr(VI) و Zn(II) ، Cu(II) روی کربن فعال بارور شده با SDDC

مرتضی بقالها*⁺، ناصر بدری

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵ - ۱۱۳۶۵

چکیده: در این تحقیق، جذب سطحی Cr(VI) و Zn(II) ، Cu(II) موجود در پساب‌های صنعتی، به وسیله کربن فعال عادی و کربن فعال بارور شده با SDDC (Sodium Diethyl Dithiocarbamate) از دیدگاه سینتیکی با هم مقایسه شده اند. رفتار سینتیکی دو نوع کربن فعال در برج‌های جذب، مدل‌سازی شده است. برای این منظور، از اطلاعات آزمایشی Monser و همکارش، در خصوص جذب یون‌های فلزی روی این دو نوع کربن فعال در برج‌های جذب استفاده شده است. مدل‌سازی رفتار سینتیکی این سیستم‌ها نشان می‌دهد که نفوذ در درون ذره‌های کربن فعال، مقاومت تعیین‌کننده در جذب سطحی این یون‌ها روی کربن فعال است. ضریب‌های نفوذ موثر سه یون مورد مطالعه در کربن فعال عادی در حدود $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 2.25×10^{-12} محاسبه شد. ضریب‌های نفوذ موثر این سه یون در کربن فعال بارور شده با SDDC نیز ۵۰ درصد بیشتر از آنها در کربن فعال عادی است.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال بارور شده، SDDC، جذب سطحی، پساب‌های صنعتی.

KEY WORDS: Impregnated active carbon, SDDC, Absorption, Waste water.

مقدمه

در نتیجه این روش حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها، به طور معمول بسیار پرهزینه است. روش صنعتی دیگری نیز که به فراوانی برای خارج کردن یون‌های فلزی از پساب کارخانه‌ها استفاده می‌شود، روش جذب سطحی روی ذره‌های جامد جذب است. این جاذب‌ها به طور عمده به دو نوع معدنی [۳] و کربن فعال اصلاح شده [۴ - ۸] تقسیم بندی می‌شوند. در این دو گروه مواد جاذب، کربن‌های فعال اصلاح شده دارای ظرفیت جذب بیشتر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر نسبت به جاذب‌های معدنی هستند. کربن فعال یکی از پرکاربردترین مواد شیمیایی در فرایندهای

ترکیب‌های سمی Cu ، Zn و Cr در بسیاری از صنایع شیمیایی و صنایع متالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در جریان‌های پساب این صنایع وجود دارند. این نوع ترکیب‌های سمی آثار نامطلوبی روی محیط زیست و سلامتی انسان‌ها می‌گذارند [۱]، لذا این ترکیب‌ها باید از پساب‌های صنعتی حذف شوند. از جمله روش‌های رایج در این زمینه، رسوب دادن در محیط‌های قلیایی است [۲]. مشکل عمده این روش در آن است که شرایط تشکیل رسوب در یک پنجره کوچک عملیاتی قرار دارد. برای مثال، یون‌های Cr باید در حالت سه ظرفیتی و ترکیب‌های کمپلکس‌کننده مانند آمونیاک نباید در محلول وجود داشته باشند.

*E-mail: baghalha@sharif.edu

*عهدہ دار مکاتبات

با یک مدل ساده تک پارامتری دینامیکی، فرایند انتقال جرم در برج‌های جذب یون‌های فلزی روی کربن فعال بارور شده با SDDC مدل‌سازی شده و بدین وسیله، ضریب‌های نفوذ موثر مس، روی و کروم در این کربن فعال اصلاح شده محاسبه خواهند شد.

آزمایش‌ها

برای مدل‌سازی دینامیکی عملکرد برج‌های جذب آکنده از کربن فعال بارور شده با SDDC، از اطلاعات آزمایشی Monser [۸] استفاده شده است. یک نمونه از پساب‌های صنعتی با شرایط ذکر شده در جدول ۱ مورد آزمایش جذب سطحی روی دو نوع کربن فعال قرار گرفته است [۸].

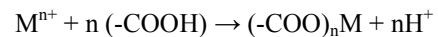
به منظور تهیه کربن فعال بارور شده با SDDC، Monser [۸] کربن فعال عادی را با آب مقطر شستشو داده و به مدت ۲۴ ساعت در یک خشک‌کن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داد. در این حالت کربن فعال در مجاورت محلول با غلظت معینی از SDDC قرار گرفت و سپس با انجام موازنه جرم و با توجه به موجود بودن نمودارهای تعادلی جذب SDDC روی کربن فعال، درصد SDDC موجود در کربن فعال محاسبه شد [۱۰].

نتیجه‌های حاصل از انجام آزمایش‌ها توسط Monser [۸] در جدول‌های ۲ تا ۴ آورده شده است. با توجه به جدول ۲، میزان جذب سطحی Cu روی کربن فعال بارور شده بیشتر از کربن فعال عادی است. در قسمت‌های انتهایی آزمایش کربن فعال بارور شده به حالت اشباع رسیده و میزان Cu جذب شده آن ۳۸ mg/g است که حدود ۴ برابر میزان جذب روی کربن فعال عادی است. مشابه این آزمایش‌ها برای Zn و Cr انجام شده و نتیجه‌های حاصل در جدول‌های ۳ و ۴ مشخص شده‌اند.

با توجه به این نتیجه‌های میزان جذب سطحی Zn روی کربن فعال بارور شده ۹/۹ mg/g و در حدود چهار برابر میزان جذب سطحی در کربن فعال عادی است. میزان جذب سطحی Cr روی کربن فعال بارور شده ۸/۶۴ mg/g و در حدود دو برابر کربن فعال عادی می‌باشد. با توجه به نتیجه‌های حاصل شده میزان جذب سطحی Cu روی کربن فعال بارور شده بیشتر از سایر یون‌ها بوده و علت آن نیز به علت بالا بودن غلظت Cu در محلول اولیه و تمایل بیشتر گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال برای واکنش با یون Cu است.

جذب سطحی است، ولی در این مورد ویژه استفاده از کربن فعال به صورت عادی نتیجه‌های مناسبی را ارائه نمی‌دهد. لذا از کربن فعال بارور شده با عواملی که سبب افزایش میزان جذب سطحی یون‌های فلزی می‌شود استفاده می‌کنند. یکی از بهترین عواملی که در این زمینه پیشنهاد شده است SDDC (Sodium Diethyl Dithiocarbamate) است [۸].

SDDC شامل گروه‌های هیدروفوبیک و یونی است و در حین فرایند بارور کردن گروه‌های هیدروفوبیک روی سطح کربن فعال جذب شده و گروه‌های یونی نقش یک عامل انتقال دهنده کاتیونی را ایفا می‌کنند. مهم‌ترین واکنش شیمیایی که در سطح کربن فعال انجام می‌شود، واکنش بین یون‌های فلزی با گروه‌های عاملی فنولیک، کربوکسیلیک و کربونیل موجود در سطح کربن فعال است که افزودن SDDC سبب افزایش واکنش پذیری این عامل‌ها می‌شود. به طور مثال، واکنش بین یون‌های فلزی و گروه‌های کربوکسیلیک سطح کربن فعال به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۹]:



در حالت کلی استفاده از کربن فعال برای جذب سطحی فلزهای دارای بازده به اندازه‌ی جذب سطحی مواد آلی نیست و علت آن نیز این است که فلزها بیشتر به صورت ترکیب‌های یونی در محلول‌ها وجود دارند و جذب سطحی ترکیب‌های یونی نیز به وسیله‌ی تشکیل کمپلکس‌های سطحی و پیوند یون‌های فلزی با گروه‌های اسیدی موجود در سطح کربن فعال، صورت می‌گیرد و این در حالی است که این گروه‌های اسیدی تنها سطح کوچکی از کربن فعال را پوشش داده‌اند و بارور کردن کربن فعال به وسیله‌ی SDDC سبب افزایش سطح موثر کربن فعال می‌شود.

در طراحی برج‌های جذب، برای خارج کردن یون‌های فلزی از پساب کارخانه‌ها، دو پارامتر تاثیرگذار بر عملکرد فنی و اقتصادی این برج‌ها عبارت‌اند از: میزان تعادلی جذب شده روی ذره‌های جاذب و فرایند انتقال جرم مواد جذب شونده به درون مواد جاذب. بیشتر پژوهش‌های انجام شده روی این سیستم‌ها تاکنون بر ماکسیمم‌سازی پارامتر اول، یعنی مقدار جذب شده تعادلی یون‌های فلزی روی ذره‌های جاذب تاکید داشته‌اند. کربن‌های فعال دارای حفره‌های با ابعاد میکرو و مزو هستند. یکی از مشکل‌های طراحی برج‌های جذب، موجود نبودن اطلاعات مربوط به ضریب‌های نفوذ موثر در این جاذب‌ها می‌باشد. در این پژوهش،

جدول ۳- داده‌های مربوط به جذب سطحی Zn برای تعیین منحنی رخنه [۸].

| کربن فعال عادی | | کربن فعال بارور شده با SDDC | |
|-------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| غلظت Zn در محلول (mg/L) | حجم (ml) | غلظت Zn در محلول (mg/L) | حجم (ml) |
| ۰ | ۰ | ۰ | ۰ |
| ۰٫۵ | ۵۰۰ | ۰ | ۳۵۰۰ |
| ۲٫۵ | ۷۵۰ | ۰٫۵ | ۳۷۵۰ |
| ۱۰ | ۱۰۰۰ | ۳٫۵ | ۴۰۰۰ |
| ۱۷٫۵ | ۱۲۵۰ | ۶ | ۴۲۵۰ |
| ۲۵ | ۱۵۰۰ | ۱۳ | ۴۵۰۰ |
| ۲۶٫۵ | ۱۷۵۰ | ۱۹ | ۴۷۵۰ |
| ۲۷ | ۲۰۰۰ | ۲۴٫۵ | ۵۰۰۰ |
| ۲۷ | ۲۲۵۰ | ۲۷ | ۵۵۰۰ |
| ۲۷ | ۳۰۰۰ | ۲۷ | ۶۵۰۰ |

جدول ۴- داده‌های مربوط به جذب سطحی Cr برای تعیین منحنی رخنه [۸].

| کربن فعال عادی | | کربن فعال بارور شده با SDDC | |
|-------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| غلظت Cr در محلول (mg/L) | حجم (ml) | غلظت Cr در محلول (mg/L) | حجم (ml) |
| ۰ | ۰ | ۰ | ۰ |
| ۰٫۲ | ۳۹۰۰ | ۰٫۱ | ۵۰۰۰ |
| ۰٫۵ | ۴۰۰۰ | ۰٫۳ | ۵۷۰۰ |
| ۰٫۹ | ۴۲۵۰ | ۰٫۶ | ۶۵۰۰ |
| ۲ | ۴۵۰۰ | ۲٫۳ | ۸۰۰۰ |
| ۳٫۲ | ۴۷۵۰ | ۴٫۲ | ۹۰۰۰ |
| ۴٫۷ | ۵۰۰۰ | ۶٫۵ | ۱۰۰۰۰ |
| ۹٫۱ | ۶۰۰۰ | ۸٫۱ | ۱۰۵۰۰ |
| ۹٫۴ | ۶۵۰۰ | ۹ | ۱۱۰۰۰ |
| ۹٫۵ | ۸۰۰۰ | ۹٫۵ | ۱۴۰۰۰ |

در محلول عبوری است. در بیشتر موارد میزان تجمع ماده جذب شونده در سیال عبوری از میزان تجمع در ماده جاذب کم‌تر بوده و قابل صرف نظر کردن است. با فرض وجود تعادل بین ماده جذب شونده موجود در سیال و ماده جذب شونده موجود در فاز جاذب معادله‌ی (۲) حاصل می‌شود:

$$(1-\varepsilon)\rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a(c-c^*) \quad (2)$$

در معادله‌ی بالا a نسبت سطح خارجی ذره‌های جاذب به واحد

جدول ۱- شرایط ذکر شده برای انجام آزمایش [۸].

| | |
|--------------------|--------------------------------------|
| طول برج | ۸۴ mm |
| قطر برج | ۲۰ mm |
| سطح ویژه کربن فعال | ۱۱۰۰ m ^۲ /g |
| اندازه کربن فعال | ۱۰۰-۱۵۰ μm |
| جرم کربن فعال | ۲٫۵ g |
| دبی محلول | ۲ ml/min |
| اجزای محلول | Cu(۳۷mg/l), Zn(۲۷mg/l), Cr(۹٫۵ mg/l) |
| زمان تماس | ۸ min |
| دما | 25 °C |
| فشار | ۱ bar |
| دانسیته | ۰٫۷ g/cm ^۳ |

جدول ۲- داده‌های مربوط به جذب سطحی Cu برای تعیین منحنی رخنه [۸].

| کربن فعال عادی | | کربن فعال بارور شده با SDDC | |
|-------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| غلظت Cu در محلول (mg/L) | حجم (ml) | غلظت Cu در محلول (mg/L) | حجم (ml) |
| ۰ | ۰ | ۰ | ۰ |
| ۱٫۵ | ۲۵۰۰ | ۰ | ۷۵۰۰ |
| ۴٫۵ | ۳۱۰۰ | ۱ | ۸۰۰۰ |
| ۱۳ | ۳۶۰۰ | ۱٫۵ | ۹۰۰۰ |
| ۲۲٫۵ | ۳۸۰۰ | ۴ | ۱۰۰۰۰ |
| ۳۶ | ۴۰۰۰ | ۵ | ۱۱۰۰۰ |
| ۳۶٫۵ | ۴۵۰۰ | ۱۱ | ۱۲۰۰۰ |
| ۳۷ | ۵۵۰۰ | ۲۶٫۵ | ۱۴۰۰۰ |
| ۳۷ | ۶۵۰۰ | ۳۴ | ۱۵۰۰۰ |
| ۳۷ | ۷۰۰۰ | ۳۷ | ۱۶۰۰۰ |

نظریه سینتیکی جذب در برج‌های آکنده

معادله‌ی موازنه جرم برای جذب سطحی در قسمتی به طول dL در یک بستر پر شده و با صرف نظر از تغییرهای سرعت ظاهری به صورت معادله‌ی (۱) به دست می‌آید [۱۱]:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = u_o \frac{dc}{dL} \quad (1)$$

در این معادله ε ضریب تخلخل خارجی بستر پر شده بوده و W وزن ماده جذب شده روی ماده جاذب و c غلظت ماده جذب شونده

در جدول‌های ۵ تا ۷ نشان می‌دهند که کربن فعال بارور شده با SDDC حدود ۲ تا ۴ برابر قدرت جذب بیشتری نسبت به کربن فعال عادی دارد.

با توجه معادله‌ی (۹) حد بالای C/C_0 برابر ۱ است. این زمانی حاصل می‌شود که برج به طور کامل اشباع شده است. معادله‌ی (۱۰)، حداکثر میزان τ را در حالت اشباع یعنی τ_{max} را تعیین می‌کند:

$$\frac{c}{c_0} = 1 \Rightarrow \tau_{max} = 1 + \frac{1}{N} \quad (10)$$

بنابراین، می‌توان با خطی‌سازی داده‌های حاصل از آزمایش‌ها در غالب معادله‌ی (۹) پارامتر N را تعیین کرد. سپس با استفاده از این پارامتر می‌توان مقدارهای K_c کلی را از معادله‌ی (۶) تعیین کرد. K_c کلی شامل ضریب‌های انتقال جرم خارجی و داخلی می‌باشد. با توجه به سری بودن مقاومت‌های خارجی و داخلی، معادله‌ی (۱۱)، ارتباط این پارامترها را با هم نشان می‌دهد.

$$\frac{1}{K_{c,overall}} = \frac{1}{K_{c,ext}} + \frac{1}{K_{c,int}} \quad (11)$$

برای تعیین ضریب انتقال جرم خارجی نیز از معادله‌ی (۱۲) استفاده می‌شود:

$$\frac{K_{c,ext} \cdot d_p}{D} = 1.71 Re^{0.55} Sc^{1/3} \quad (12)$$

مقدارهای متوسط تقریبی $K_{c,int}$ را می‌توان از معادله‌ی (۱۳) تعیین کرد [۱۱]:

$$K_{c,int} \approx \frac{1 \cdot De}{d_p} \quad (13)$$

De ضریب نفوذ موثر بوده که به میزان تخلخل ذره‌ها، قطر موثر و به ویژگی‌های مواد نفوذ کننده وابسته است.

با استفاده از معادله‌ی (۹)، اطلاعات داده شده در جدول‌های ۲ تا ۴، طبق رابطه‌ی $\ln(c/c_0) + 1$ بر حسب $(\tau - 1)$ خطی‌سازی شده‌اند. در هر مرحله خطی‌سازی، تنها پارامتر ناشناخته معادله‌ی (۹) یعنی N ، بهینه‌سازی شده و جواب آن به همراه دقت برازش، r^2 در جدول‌های ۵ تا ۷ درج شده است. با استفاده از مقدارهای به دست آمده N ، منحنی‌های رخنه برای Cu ، Zn و Cr که با مدل‌سازی پیش بینی شده‌اند، به ترتیب در شکل‌های ۱ تا ۳ رسم شده‌اند. در این شکل‌ها، اطلاعات آزمایشی نیز برای مقایسه ارایه

حجم بستر است، $K_c \cdot a$ ضریب انتقال جرم ماده جذب شونده بین دو فاز و c^* غلظت تعادلی ماده جذب شونده در سطح خارجی ماده جاذب است. فرض می‌کنیم که جذب سطحی به صورت یک فرایند برگشت ناپذیر صورت بگیرد ($c^*=0$). در این حالت با ترکیب معادله‌های (۱) و (۲)، معادله‌ی (۳) حاصل می‌شود. این معادله به صورت معادله‌ی (۴) ظاهر می‌شود:

$$-u_0 \frac{\partial c}{\partial l} = K_c \cdot a \cdot c \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -\frac{K_c a (L - L_{sat})}{u_0} \quad (4)$$

L_{sat} طولی از بستر پر شده است که به حالت اشباع در آمده است. این پارامتر حاصل ضرب سرعت حرکت ناحیه اشباع در زمانی است که بستر در حال حرکت بوده و به صورت معادله‌ی (۵) حاصل می‌شود:

$$L_{sat} = \frac{u_0 c_0}{\rho_p (1 - \epsilon) W_{sat}} \left[t - \frac{W_{sat} \rho_p (1 - \epsilon)}{K_c a c_0} \right] \quad (5)$$

با تغییر متغیرهایی که در معادله‌های (۶) و (۷) نشان داده شده اند ترکیب معادله‌های (۴) و (۵) به صورت معادله‌ی مهم (۹) حاصل می‌شود، که t^* از معادله‌ی (۸) تعیین می‌شود:

$$N = \frac{K_c a L}{u_0} \quad (6)$$

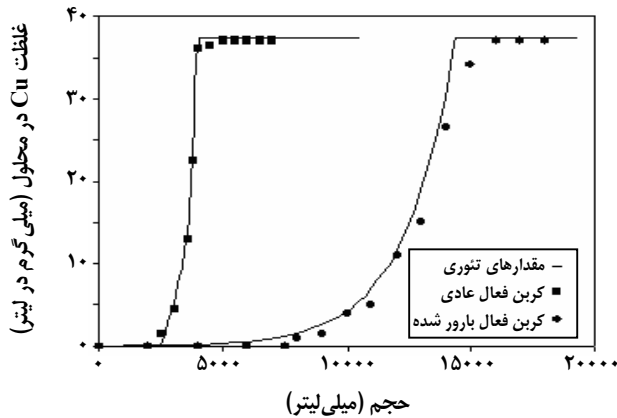
$$\tau = \frac{t}{t^*} \quad (7)$$

$$t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{u_0 c_0} \quad (8)$$

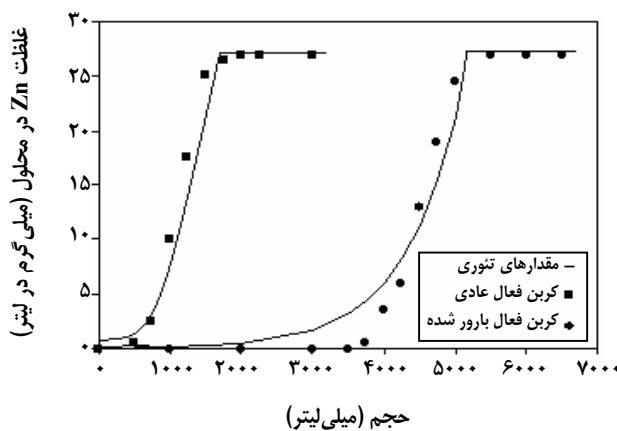
$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = N(\tau - 1) - 1 \quad (9)$$

نتیجه‌ها و بحث

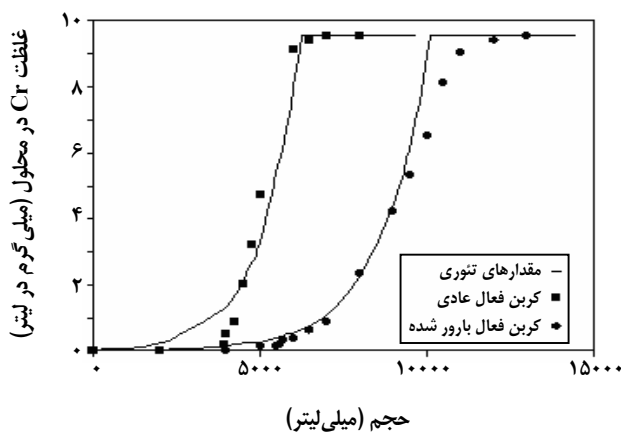
در همه آزمایش‌ها، W_0 ، یعنی مقدار اولیه ماده جذب شده روی جاذب صفر فرض شده است. مقدارهای W_{sat} برای هر یک از شش آزمایش مندرج در جدول‌های ۲ تا ۴، از انتگرال‌گیری مقدار ماده جذب شده از ابتدا تا انتهای فرایند جذب محاسبه شده است. این مقدارها به همراه مقدارهای محاسبه شده t^* طبق معادله‌ی (۸)، در جدول‌های ۵ تا ۷ درج شده‌اند. مقدارهای W_{sat}



شکل ۱- مقایسه مقدارهای آزمایشگاهی جذب سطحی Cu روی کربن فعال عادی و کربن فعال بارور شده با SDDC با مقدارهای نظری حاصل شده.



شکل ۲- مقایسه مقدارهای آزمایشگاهی جذب سطحی Zn روی کربن فعال عادی و کربن فعال بارور شده با SDDC با مقدارهای نظری حاصل شده.



شکل ۳- مقایسه مقدارهای آزمایشگاهی جذب سطحی Cr روی کربن فعال عادی و کربن فعال بارور شده با SDDC با مقدارهای نظری حاصل شده.

جدول ۵ - پارامترهای محاسبه شده مربوط به جذب سطحی Cu.

| $K_{c,ext.a}$ (1/sec) | $K_{c,overall.a}$ (1/sec) | r | N | t^* (min) | Wsat (mg/g) | |
|--------------------------|------------------------------|------|-----|----------------|----------------|-----------------------------------|
| ۰٫۱۹۹۳ | ۰٫۱۰۰۷۷ | ۰٫۸۹ | ۶٫۱ | ۶۱۶۵ | ۳۸ | کربن فعال بارور شده SDDC با |
| ۰٫۱۹۹۳ | ۰٫۱۰۰۵۳ | ۰٫۸۴ | ۴٫۲ | ۱۵۴۱ | ۹٫۵ | کربن فعال عادی |

جدول ۶ - پارامترهای محاسبه شده مربوط به جذب سطحی Zn.

| $K_{c,ext.a}$ (1/sec) | $K_{c,overall.a}$ (1/sec) | r | N | t^* (min) | Wsat (mg/g) | |
|--------------------------|------------------------------|------|-----|----------------|----------------|-----------------------------------|
| ۰٫۵۵۷۲ | ۰٫۱۰۰۷۰ | ۰٫۸۲ | ۵٫۶ | ۲۲۰۰ | ۹٫۹ | کربن فعال بارور شده SDDC با |

جدول ۷- پارامترهای محاسبه شده مربوط به جذب سطحی Cr.

| $K_{c,ext.a}$ (1/sec) | $K_{c,overall.a}$ (1/sec) | r | N | t^* (min) | Wsat (mg/g) | |
|--------------------------|------------------------------|------|-----|----------------|----------------|-----------------------------------|
| ۰٫۱۹۹۳ | ۰٫۱۰۰۷۶ | ۰٫۹۲ | ۶٫۰ | ۴۳۲۲ | ۶٫۸۴ | کربن فعال بارور شده SDDC با |
| ۰٫۱۹۹۳ | ۰٫۱۰۰۵۷ | ۰٫۸۰ | ۴٫۵ | ۱۰۸۰ | ۱٫۷ | کربن فعال عادی |

جدول ۸ - تعیین مقدارهای D_e و $K_{c,int}$ برای جذب سطحی ترکیب‌های گوناگون روی کربن فعال عادی.

| جذب سطحی Cr | جذب سطحی Zn | جذب سطحی Cu | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| $۱٫۸۷ \times ۱۰^{-۷}$ | $۱٫۸۳ \times ۱۰^{-۷}$ | $۱٫۷۴ \times ۱۰^{-۷}$ | $K_{c,int}(m/sec)$ |
| $۲٫۳۴ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۲٫۳ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۲٫۱۸ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $De(m^2/sec)$ |

جدول ۹- تعیین مقدارهای D_e و $K_{c,int}$ برای جذب سطحی ترکیب‌های گوناگون روی کربن فعال بارور شده با SDDC.

| جذب سطحی Cr | جذب سطحی Zn | جذب سطحی Cu | |
|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| $۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۷}$ | $۲٫۲۸ \times ۱۰^{-۷}$ | $۲٫۵۷ \times ۱۰^{-۷}$ | $K_{c,int}(m/sec)$ |
| $۳٫۱۵ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۲٫۸۵ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۳٫۲۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $De(m^2/sec)$ |

در فرایند جذب سطحی یون‌ها در کربن‌های فعال، واکنش‌های تبادل یونی (با H^+) که بسیار سریع هستند در سایت‌های جذب انجام می‌شوند [۱۲ و ۱۳]. این حقیقت تاکید کننده آن است که مقاومت کنترل کننده در این فرایند، پدیده انتقال جرم در میکروپوره‌های کربن فعال است. محاسبه‌های این قسمت نیز در خصوص قادر بودن یک معادله تک پارامتری انتقال جرم در برازش کلیه داده‌های آزمایشی شاهد این ادعا است. کربن‌های فعال بسته به نوع ماده اولیه تشکیل دهنده آنها، نوع و شرایط فعال سازی و نوع و شرایط اصلاح ساختار، دارای ویژگی‌های متنوعی از قبیل ظرفیت جذب و سرعت نفوذ مواد در آنها می‌باشند [۱۴]. با توجه به میزان سطح داخلی گزارش شده در جدول ۱ برای کربن فعال مورد مطالعه، تخمین زده می‌شود که اندازه حفره‌های این کربن فعال در حدود ۱ تا ۲ نانومتر باشد [۱۳]. برای این محدوده اندازه حفره‌ها، گزارش شده که ضریب نفوذ مواد متفاوت در حدود 10^{-11} - 10^{-15} m²/s است [۱۵]. مقدارهای داده شده در جدول‌های ۸ و ۹ نیز به طور کامل در درون این محدوده قرار می‌گیرند که تایید دیگری بر اطلاعات محاسبه شده ضریب‌های نفوذ است.

نتیجه‌گیری نهایی

مکانیسم کنترل کننده در جذب یون‌های فلزی روی دو نوع کربن فعال نفوذ در درون ذره‌های جاذب تشخیص داده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که نفوذ در درون ذره‌های کربن فعال، مقاومت تعیین کننده در فرایند جذب سطحی این یون‌ها روی کربن فعال است. سرعت انتقال جرم در کربن فعال بارور شده با SDDC حدود ۵۰ درصد بیشتر از سرعت انتقال جرم در کربن فعال عادی است. لذا کربن فعال بارور شده با SDDC از دیدگاه سینتیکی مطلوب تر از کربن فعال عادی است. مقایسه‌ی ضریب‌های نفوذ موثر داخلی در حالت‌های متفاوت نشان می‌دهد که میزان این ضریب‌های به تقریب مستقل از نوع ماده نفوذ کننده بوده و به طور عمده به نوع کربن فعال به کار رفته وابسته است.

شده‌اند. همان گونه که مشخص است مدل ساده و یک پارامتری ارائه شده در این مقاله به خوبی می‌تواند تمام اطلاعات آزمایشی را با دقت مطلوبی پیش بینی کند.

در جدول‌های ۵ تا ۷، مقدارهای $K_{c,overall} \cdot a$ کلی با استفاده از رابطه‌ی $N = K_c a L / u_0$ نیز محاسبه و درج شده است. همچنین برای مقایسه با مقاومت انتقال جرم در لایه‌های خارجی سیال، مقدارهای $K_{c,ext}$ از معادله‌ی (۱۲) محاسبه شده و حاصل ضرب آن با a (سطح ویژه) نیز در این جدول‌ها ذکر شده‌اند. برای محاسبه پارامتر a از معادله‌ی (۱۴) و داده‌های آزمایشی استفاده شده است:

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (14)$$

با توجه به اطلاعات ذکر شده در جدول‌های ۵ تا ۷ و توجه به این نکته که مقاومت با ضریب انتقال جرم دارای رابطه عکس است، لذا فرض کنترل کننده بودن مقاومت فیلم خارجی درست نبوده و مقاومت در برابر انتقال جرم در داخل ذره‌های کنترل کننده است.

بنابراین، در این حالت می‌توان با توجه به رابطه‌ی کلی مقاومت‌های سری که در معادله‌ی (۱۱) بیان شده است، مقدارهای $K_{c,int}$ را تعیین کرد. با استفاده از معادله (۱۳) و مقدارهای مربوط به $K_{c,int}$ ، ضریب نفوذ موثر داخلی برای هر یک از یون‌های فلزی برای کربن فعال عادی و بارور شده محاسبه شده و در جدول‌های ۸ و ۹ درج شده‌اند.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در جدول‌های ۸ و ۹ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که میزان ضریب نفوذ موثر داخلی پیروی چندانی از نوع ماده نفوذ کننده ندارد (زیرا یون‌های مورد مطالعه در حالت هیدراته، به طور عمده دارای یک اندازه هستند) و بیشتر وابسته به نوع کربن فعال مورد استفاده است. با توجه به این مقدارها میزان ضریب نفوذ داخلی موثر در کربن فعال بارور شده با SDDC در حدود ۵۰ درصد بیشتر از ضریب نفوذ موثر داخلی در کربن فعال عادی است.

تاریخ دریافت: ۱۵/۱/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۹/۲۷

مراجع

- [1] Smith, M. J., Heath, A. G., Acute Toxicity of Copper, Chromate, Zinc and Cyanide to Fresh Water Fish: Effect of Different Temperatures, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**, 113 (1979).

- [2] Mirbagheri, S.A., Hosseini, S.N., Pilot Plant Investigation of Petrochemical Wastewater Treatment for the Removal of Copper and Chromium with the Objective of Reuse, *Desalination*, **171**, 85 (2004).
- [3] Lopez-Delgado, A., Perez, C., Lopez, F.A., Sorption of Heavy Metals on Blast Furnace Sludge, *Wat. Res.*, **32**(4), 989 (1998).
- [4] Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., Walezyk, M., Influence of the Surface Chemistry of Modified Activated Carbon on its Electrochemical Behavior in the Presence of Lead (ii) Ions, *Carbon*, **42**, 3047 (2004).
- [5] Ucer, A., Uyanic, A., Aygun, S.F., Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) Ions by Tannic Acid Immobilized Activated Carbon, *Separation and purification technology*, **47**(3) 113 (2006).
- [6] Malik, D.J., Strelko, V., M. Streat, jr. and Puziy, A.M., Characterization of Novel Modified Active Carbons and Marine Algal Biomass for the Selective Adsorption of Lead, *Water Research*, **36**, 1527 (2002).
- [7] Zhao, N., Wei, N., Li, j., Qiao, Z., Cui, J., He, F., Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Rate of Cr (vi)“, *Chemical Engineering Journal*, **115**, 133 (2005).
- [8] Lotfi Monser, Nafaa^ Adhoum, Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater, *Separation and Purification Technology* **26**, 137 (2002).
- [9] Monser, L.I., Greenway, G.M., Liquid Chromatographic Determination of Methylamines Using a Porous Graphitic Carbon, *Anal. Chimi. Acta.*, **322**, 63 (1996).
- [10] Lotfi Monser, Mohamed Ben Amor, Mohamed Ksibi, Purification of Wet Phosphoric Acid Using Modified Activated Carbon, *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 267 (1999).
- [11] McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., “Unit Operations of Chemical Engineering”, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, N.Y., (2001).
- [12] Soo-Jin Park I and Yu-Sin Jang, Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, 458 (2002).
- [13] Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, **16**, 8404 (2000).
- [14] Babel, S., Kurniawan, T.A., Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan, *Chemosphere*, **54**, 951 (2004).
- [15] Ruthven, D.M., “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley and Sons, New York, N.Y., (1984).