

مطالعه تجربی و نظری جذب یون مس (II) در یک بستر ثابت پر شده با دانه‌های هیدروژل، با خوراک‌دهی شعاعی

مجید حسنی سردارآبادی، معصومه میرزایی*

گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

چکیده: حذف یون مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب ساخته شده‌ی هیدروژل پلیمری سدیم آلترینات/زئولیت/کتیوزان انجام شد. نخست آزمایش ناپیوسته برای تعیین ضریب نفوذ به انجام رسید. سپس یک ستون با خوراک‌دهی شعاعی برای آزمایش‌های پیوسته طراحی و ساخته شد. آزمایش پیوسته با غلظت 500 mg/L یون مس (II)، نرخ جریان 16 mL/min و شعاع ذره‌های 1.5 mm در مدت ۹۷ دقیقه انجام شد. در ادامه معادله‌های انتقال جرم و نفوذ در ذره‌های کروی به طور هم‌زمان برای بستر استخراج و حل شد. پروفیل غلظت خروجی بستر بر حسب زمان از این مدل به دست آمد و برای اعتبار سنجی با نتیجه‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که خطای مدل در ۹.۸٪ است. سپس اثر پارامترهای گوناگونی از جمله غلظت (۳۵۰، ۵۰۰، 700 mg/L)، نرخ جریان (۳۰، ۱۶، 7.5 mL/min) و شعاع (۱، ۱.۵، 2 mm) توسط مدل بررسی شدند. با توجه به نتیجه‌های مدل با افزایش غلظت اولیه، طول عمر بستر از ۷۰ دقیقه به ۷۷ دقیقه افزایش یافت؛ با افزایش نرخ جریان، این زمان از ۱۶۷ دقیقه به ۳۷ دقیقه کاهش یافته و با افزایش شعاع، تغییر محسوسی نداشت.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، یون مس (II)، هیدروژل، خوراک‌دهی شعاعی.

KEYWORDS: Adsorption; Cu(II) ion; Hydrogel; Radial feeding.

مقدمه

در تعداد زیادی از صنایع به کار می‌رود [۲-۴]. فلز مس یکی از عنصرهای واسطه‌ی جدول تناوبی با نماد Cu برگرفته از واژه‌ی لاتین (Cupram) است. عدد اتمی آن ۲۹ و عنصری فلزی با ویژگی‌های شکل‌پذیری و رسانایی گرمایی و الکتریکی بالا است [۵]. روش‌های حذف فلزهای سنگین به سه گروه کلی حذف شیمیایی، حذف فیزیکی و حذف زیستی تقسیم می‌شوند [۶].

مس، هم از طریق منابع طبیعی هم از طریق فعالیت‌های بشری در محیط پراکنده می‌شود. از جمله‌ی منابع طبیعی آن گرد و غبار به دست آمده از باد گیاهان فاسد شده، آتش‌سوزی جنگل‌ها و

وجود فلزهای سنگین در آب‌های زیرزمینی و پساب‌های صنعتی یکی از دغدغه‌های مهم جهان امروز است. فلزهایی مانند مس، سرب، کادمیم، آرسنیک، نیکل، کروم، روی، جیوه و آهن به عنوان فلزهای سنگین شناخته شده‌اند. حتی مقادیر کمی آن‌ها دارای اثرهای سمی است. بنابراین حذف آن‌ها از آب آشامیدنی ضروری است. فلزهای سنگین پس از ورود به بدن، در بافت‌هایی مانند چربی، عضله‌ها، استخوان‌ها و مفصل‌ها رسوب کرده و انباشته می‌شوند که موجب بروز بیماری‌ها و عوارض بسیاری در بدن می‌شود [۱]. مس یکی از فلزهای سنگین است که به طور گسترده‌ای

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: mirzaei_fateme@yahoo.com

است. از مقایسه‌ی مقادیرهای ضریب‌های هم‌بستگی مدل‌های به کار گرفته شده برای داده‌های آزمایشگاهی نتیجه شد که از میان سه مدل سنتیکی بررسی شده، مدل توماس و مدل یون-نلسون با ضریب همبستگی $R^2 = 0.95$ تطابق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. در سال ۲۰۰۹ میلادی مطالعه‌ی حذف فلز سنگین کادمیم توسط دانه‌های هیدروژل پایه کیتوزان انجام و ظرفیت جذب بیش از 60 mg/g برای این جاذب به دست آمد [۱۰].

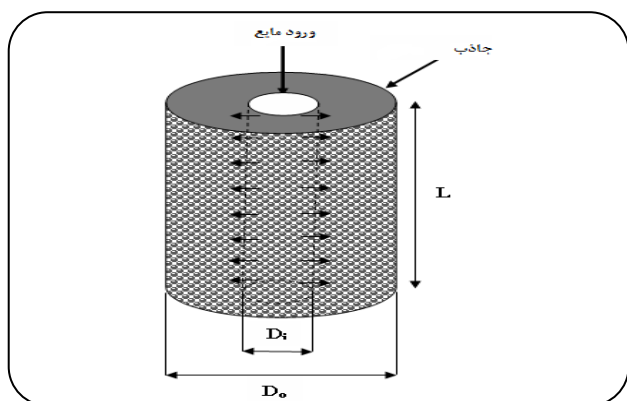
در سال ۲۰۱۲ میلادی، عظیمی و همکاران [۱۱] جذب متان بر روی کربن فعال را به صورت نظری و تجربی بررسی نمودند. آن‌ها مدل سازی سینتیکی جذب متان بر روی کربن فعال با حل هم‌زمان معادله‌های پیوستگی، انرژی و نفوذ در ذره‌های جاذب را در ۴ مدل انجام دادند. در یکی از این مدل‌ها انتقال شعاعی جرم و انرژی، و نفوذ در ذره‌های کروی به کار گرفته شد. رابطه‌ی تعادلی لانگمویر برای تعادل بین غلظت فاز گاز و میزان جذب در جاذب استفاده شد. با استفاده از نتیجه‌های مدل دیده شد که مقاومت نفوذ در روزنه تأثیر زیادی در سینتیکی جذب در مواد میکروحفره دارد و در مدل سازی سامانه‌ی جذب نباید از آن صرف نظر شود. با مقایسه‌ی نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی و آزمایش‌های توزیع محوری و شعاعی گاز در بستر دیدند که اگر گاز در مرکز مخزن و در جهت شعاعی توزیع شود موجب بهبود رفتار سینتیکی جذب می‌شود به طوری که زمان پر شدن و تغییر دمای سامانه که یکی از مشکل‌های سامانه‌های ذخیره سازی گاز به روش جذب بر روی محیط متخلخل است تا ۵۰٪ کاهش می‌دهد [۱۱].

مطالعه‌ی حذف مس (II) توسط جاذب‌های کربنی، چندسازه‌ی هیدروژل - کربن فعال و هیدروژل - زئولیت و چندسازه‌ی مغناطیسی به صورت پیوسته و ناپیوسته انجام شده است [۱۵-۱۲].

در پژوهش‌های پیشین، برای حذف یون مس (II)، بیش‌تر از جاذب‌های کربن فعال و هیدروژل گرانولی استفاده شده است. در پژوهش حاضر نیز برای حذف یون مس (II) از گروه جاذب هیدروژلی استفاده شده است، با این تفاوت که حذف یون مس (II) بیش‌تر به صورت محوری انجام شده است ولی نوآوری و هدف این پژوهش حذف یون مس (II) در بستر ثابت با استفاده از جاذب هیدروژلی با خوراک‌دهی شعاعی است.

آب دریا است. دیگر عامل‌های انتشار مس، فعالیت‌های معدنی تولید فلز، تولید چوب و تولید کودهای فسفاته است. مس در انواع گوناگون غذاها، آب آشامیدنی و هوا وجود دارد و به طور معمول ما انسان‌ها در معرض آلودگی با این فلز قرار داریم. به همین دلیل، روزانه ما مقدار چشمگیری مس از طریق خوردن، آشامیدن و تنفس دریافت می‌کنیم. از طرفی، مس جزء عنصرهای کمیابی است که بدن انسان به آن نیاز دارد و جذب آن برای بدن حیاتی است [۷].

انسار اگر و همکاران در سال ۲۰۱۰ میلادی، قابلیت جذب - پوسته‌ی آفتاب‌گردان را برای حذف Cu^{2+} از محلول‌های آبی با استفاده از ستون جذب بستر ثابت بررسی کردند. اثرهای غلظت اولیه Cu^{2+} ، سرعت جریان خوراک، ارتفاع بستر، pH محلول ورودی و اندازه‌ی ذره‌ها بر فرایند جذب را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها ظرفیت جذب جاذب با اندازه‌های گوناگون ذره‌های (۰/۲۵ تا ۰/۵)، (۰/۵ تا ۱)، و (۱ تا ۲) میلی‌متر را به ترتیب ۵/۴۸، ۷/۳۶ و 17.26 mg/g و بیش‌ترین ظرفیت تجربی و نظری بستر در غلظت اولیه 60 mg/L یون Cu^{2+} ، ارتفاع بستر 5 cm و سرعت جریان 5 mL/min ، pH $5/6$ و اندازه‌ی ذره‌های (۰/۲۵ تا ۰/۵) mm، به ترتیب 25.95 mg/g و 26.22 گزارش نمودند. رابطه‌های بین داده‌های محاسبه و دیده شده به دست آمد. طبق مدل شبکه‌های عصبی مصنوعی ضریب تعیین 0.986 و خطای ریشه‌ی دوم میانگین تابع 0.118 به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که پسماند گل آفتاب‌گردان برای حذف یون مس (II) از محلول آبی جاذب مناسبی است [۸]. در بررسی سینتیکی جذب مس (II) توسط چندسازه‌ی کیتوزان - سدیم آلزینات - CTAB در ستون بستر ثابت آزمایش‌های جذب با استفاده از یک ستون شیشه‌ای به طول 25 cm و قطر داخلی 1.5 cm در دمای 25 درجه سلسیوس که در سال 1396 توسط منصورنژاد و همکاران [۹] انجام شد، برای برآورد تأثیر غلظت اولیه محلول ورودی بر مقدار ظرفیت جذب ستون، مقادیرهای 30 ، 50 و 100 mg/L برای غلظت محلول ورودی به ستون با ارتفاع 3 cm و نرخ جریان 12 mL/min انتخاب و در فاصله‌ی زمانی معین، از محلول خروجی از ستون نمونه‌گیری شده به آن‌ها معرف آمونیاک 25 درصد وزنی افزوده و غلظت محلول‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های آزمون بررسی اثر غلظت اولیه نشان داد که با افزایش غلظت به ترتیب پارامترهای q_e ، q_t و W_t افزایش یافت که نشان داد با افزایش غلظت جذب‌شونده، نیرو محرکه‌ی انتقال جرم بیش‌تر شده و میزان بارگذاری یون مس (II) در بستر افزایش یافته



شکل ۱- طرح‌واره‌ی ستون با خوراک دهی شعاعی.

در ورودی بستر در همه‌ی زمان‌ها، غلظت همواره برابر با غلظت پیشینه‌ی خوراک است. بنابراین شرایط اولیه و مرزی در معادله‌ی (۲) به صورت زیر هستند:

$$\begin{cases} C(i, 0) = 0 \\ C(0, j) = C_0 \end{cases} \quad (3)$$

معادله‌ی نفوذ در ذره‌های گروی

برای جای‌گذاری q در معادله‌ی (۲) معادله‌ی انتقال جرم در ذره‌های گروی نوشته شده است.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_{eff} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4)$$

که در آن D_{eff} ضریب نفوذ موثر یون مس (II) در ذره‌های جاذب است که در این پژوهش از طریق آزمایش ناپیوسته تعیین شده است. شرایط اولیه و مرزی برای حل این معادله به صورت زیر است:

$$\begin{cases} \forall t = 0 \text{ for all } r, q = 0 \\ \forall r = 0 \text{ for all } t, \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \end{cases}$$

حل تحلیلی معادله‌ی (۴) به صورت زیر است:

$$\bar{q} = \frac{M}{M_\infty} = \frac{2A}{V} \left(\frac{D_{eff} t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

که در آن A سطح جانبی کره و V حجم کره است.

گسسته‌سازی معادله‌ها

برای حل عددی معادله‌ی (۲) از روش تفاضل محدود استفاده شد. با تعریف پارامترهای زیر،

بخش نظری

طرح‌واره‌ی ستون با خوراک دهی شعاعی

برای مدل‌سازی، یک مخزن استوانه‌ای به طول L و به قطر D_o در نظر گرفته شده (شکل ۱) که در درون آن یک توری لوله‌ای شکل به قطر D_i برای ورود مایع به مخزن تعبیه شده است که مایع را در جهت شعاع توزیع می‌کند. مایع جمع‌آوری شده از پایین ستون خارج می‌شود. غلظت مایع خروجی با زمان تغییر می‌کند. کم‌ترین غلظت، مربوط به زمان‌های آغازین است و با گذشت زمان و جذب یون مس (II) بر روی دانه‌ها به تدریج افزایش می‌یابد تا به بیش‌ترین مقدار خود برسد. زمانی که دانه‌های جاذب دیگر توان جذب نداشته باشند را طول عمر ستون، یا زمان پر شدن ستون می‌نامند. هدف از مدل‌سازی ستون، پیش‌بینی تغییرهای زمانی غلظت یون مس (II) خروجی از بستر و نیز به دست آوردن زمان پر شدن ستون است. بدین منظور معادله‌های پیوستگی در جهت شعاع در بستر و نیز معادله‌ی نفوذ در ذره‌های جاذب که همگی گروی فرض شده‌اند، به طور هم‌زمان حل شده‌اند.

معادله‌های حاکم

معادله‌ی انتقال جرم

معادله‌ی انتقال جرم در مختصات استوانه‌ای به صورت زیر است:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \nabla C = 0 \quad (1)$$

از آن‌جا که غلظت تنها در جهت شعاعی تغییر می‌کند شیب غلظت در جهت r در نظر گرفته شد. هر المان در جهت شعاع به ضخامت dr دارای دو بخش است: یون‌های مس (II) جذب شده در بخشی که به صورت جامد است (جاذب) و یون‌های مس (II) موجود در توده‌ی مایع. برای ستون پر شده‌ی دارای تخلخل برابر با ϵ تغییرهای غلظت در فاز جامد را با q و تغییرهای غلظت در توده‌ی مایع را با C_r نشان می‌دهیم.

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} + \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = -u \frac{\partial C_r}{\partial r} \quad (2)$$

که در آن، t زمان، u سرعت متوسط سیال، r راستای شعاعی است. برای حل عددی مدل، غلظت در هر مکان در هر لحظه $C(i, j)$ است که گام‌ها در جهت مکان را i و در جهت زمان را j در نظر گرفته‌ایم. در لحظه‌ی اول در تمام مکان‌ها غلظت صفر است.

محاسبه‌ی ضریب تخلخل

مقدار تخلخل به روش تجربی و از معادله‌ی زیر محاسبه شد.

$$\varepsilon = \frac{\text{حجم فضای خالی}}{\text{حجم کل}} \quad (12)$$

محاسبه‌ی ضریب نفوذ

برای محاسبه‌ی ضریب نفوذ یون مس (II) در جاذب، از داده‌های آزمایش ناپیوسته‌ی انجام شده که در ادامه شرح داده خواهد شد، در معادله‌های زیر استفاده شد:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\gamma A}{V} \left(\frac{D_{AB}}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (13)$$

$$D_{AB} = \left(\frac{\frac{m_t}{m_\infty} \times r_p \times \sqrt{\pi}}{\varepsilon} \right)^2 \quad (14)$$

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}}{4} \quad (15)$$

الگوریتم حل مدل

برای حل مدل، معادله‌های (۲) و (۴)، که معادله‌ی گسسته‌ی آن‌ها معادله‌ی (۷) است، به طور هم‌زمان حل شد. الگوریتم حل به شرح زیر است:

- ۱- تعیین پارامترهای ورودی مدل: ارتفاع جاذب، شعاع بستر، شعاع توری، تخلخل بستر، غلظت اولیه، طول گام زمان، طول گام مکان، نرخ جریان سیال، سرعت سیال؛
 - ۲- خروجی‌ها: تغییرهای غلظت در جهت شعاع و در جهت زمان
- مرحله‌های حل:

- ۱- محاسبه‌ی تخلخل (معادله‌ی (۱۲))؛
- ۲- در نظر گرفتن طول گام زمان و طول گام شعاع؛
- ۳- محاسبه‌ی مساحت، (معادله‌ی (۹))؛
- ۴- محاسبه‌ی نرخ جریان (Q) (معادله‌ی (۱۰))؛
- ۵- محاسبه‌ی سرعت (u) (معادله‌ی (۱۱))؛
- ۶- به دست آوردن شیب خط از داده‌های آزمایش ناپیوسته و معادله‌ی (۱۳)؛
- ۷- محاسبه‌ی ضریب نفوذ (D_{eff}) (معادله‌های (۱۴) و (۱۵))؛
- ۸- محاسبه‌ی ثابت‌های ξ و β (معادله‌های (۶) و (۵))؛
- ۹- حل معادله‌ی (۷) و به دست آوردن تغییر غلظت در یکای زمان.

$$\xi = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \times q_s \times \approx \frac{\gamma A}{V} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times k^{1/2} \quad (6)$$

$$\beta = \bar{u} \frac{k}{g}, \quad v = Q \times t, \quad q_s = \frac{n_\infty}{V}$$

که در آن، k طول گام زمان است که یک دقیقه در نظر گرفته شده است، g طول گام مکان است که یک میلی‌متر اختیار شده است، Q نرخ جریان سیال و v حجم کل سیال عبوری از بستر، و n_∞ کل یون‌های مس (II) جذب شده بر روی جاذب است. شکل گسسته‌ی انتقال جرم در جهت شعاعی به دست می‌آید.

$$C(i+1, j+1) \quad (7)$$

$$\left[-\xi \times j^2 + [1-\beta]c(i+1, j) + \beta c(i, j) \right]$$

پاسخ این مدل $C(i+1, j+1)$ است. برای حل مدل نخست مقادیر ثابت‌های تعریف شده در معادله‌ی (۶) محاسبه شده است.

محاسبه‌ی ثابت‌های آزمایش

داده‌های خروجی دستگاه فرابنفش (عدد جذب) از معادله زیر به غلظت تبدیل شد.

محاسبه‌ی غلظت

$$C = \frac{\text{جذب عدد نمونه} \times \text{غلظت محلول اولیه}}{\text{عدد جذب محلول اولیه}} \quad (8)$$

اندازه‌گیری غلظت توسط دستگاه فرابنفش پس از سه بار تکرار، خطایی برابر با $\pm 1.2 \text{ mg/L}$ نشان داد.

محاسبه‌ی سرعت

از آن‌جا که سرعت سیال در ستون متغیر است سرعت میانگین در بستر از معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$\bar{A} = \frac{1}{R} \int_{R_i}^{R_o} A \, dr = \frac{L}{R} \times \pi (R_o^2 - R_i^2) \quad (9)$$

$$Q = \frac{\text{حجم خروجی سیال}}{\text{ثانیه}} \quad (10)$$

$$\bar{u} = \int \frac{Q}{A} \, dr = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

جدول ۱ - مواد مورد استفاده برای ساخت جاذب و آزمایش‌های جذب.

| شرکت سازنده | ویژگی‌ها | فرمول شیمیایی | عملکرد | مواد شیمیایی |
|--------------|---|--|---------------------|--------------|
| سیگما-آلدريج | پودر کرم رنگ | (C ₆ H ₇ O ₆ Na) _n | پایه‌ی جاذب | سدیم آلزینات |
| سیگما-آلدريج | پودر سفید رنگ | (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n | پایه‌ی جاذب | کیتوزان |
| - | مایع بی‌رنگ M=18 g.mol ⁻¹ | H ₂ O | حلال | آب بدون یون |
| مرک | پودر آبی رنگ M=147,02 g.mol ⁻¹ | CaCl ₂ *2H ₂ O | تثبیت کننده هیدروژل | کلسیم کلرید |
| مرک | پودر آبی رنگ M=249,69 g.mol ⁻¹ | CuSO ₄ *7H ₂ O | آلاینده | مس سولفات |
| تجاری | پودر سفید رنگ | Zeolite | افزاینده‌ی جاذب | زئولیت |
| | مایع بی رنگ | | معرف | آمونیاک |

افزوده شد. در زمان‌های گوناگون ۱ mL نمونه گرفته و به درون کیسول‌های شیشه‌ای ریخته و به آن‌ها ۳ mL آب مقطر و ۱ mL آمونیاک (به‌عنوان معرف) افزوده شد تا کمپلکس آبی رنگ تشکیل شود. توسط دستگاه فرابنفش میزان جذب رنگ آن‌ها اندازه‌گیری و با استفاده از میزان جذب نمونه‌ی شاهد با غلظت معلوم، غلظت‌ها محاسبه شد. از نتیجه‌های این آزمایش برای تعیین ضریب نفوذ استفاده شد.

آزمایش پیوسته‌ی جذب

سامانه جذب پیوسته شامل یک برج، یک مخزن خوراک و نیز شیر خروجی نمونه‌گیری است. برج بستر ثابت یک استوانه شیشه‌ای دارای قطر ۴cm و توری فلزی به قطر ۱cm است که در مرکز بستر قرار داده شده است. کف بستر و اطراف توری فلزی با مقداری سرامیک پر شد تا ارتفاع شیری که از آن نمونه برداشته می‌شود در کف بستر قرار بگیرد. سپس روی لایه‌ی سرامیکی، ستون را تا ارتفاع ۳cm از جاذب پر و یک لایه‌ی سرامیک نیز بر روی جاذب‌ها قرار داده شد تا به هم فشرده شوند. نخست تخلخل بستر اندازه‌گیری شد. سپس خوراک ۵۰۰ mg/L یون مس (II) از نمک سولفات مس تهیه شد.

ستون بستر ثابت که آماده‌ی انجام آزمایش بود با عبور آب مقطر از درون توری فلزی شست و شو داده شد. سپس مخزن خوراک با ۳ لیتر از محلول ۵۰۰ mg/L یون مس (II) پر و با ارتباط این مخزن به درون توری فلزی تا روی سطح جاذب‌ها وصل شد. اطراف شیلنگ و توری با پنبه پر شد تا مانع از اعمال فشار هوا بر روی سطح مایع و ناپایداری سامانه شود. شیر مخزن به اندازه‌ی باز شد

با حل این معادله‌ها در مدل‌های گوناگون، تغییرهای مقدار غلظت یون مس (II) در خروجی بستر بر حسب زمان محاسبه شده است.

بخش تجربی

وسایل و دستگاه‌ها

- ترازو با دقت سه رقم اعشار شرکت A&D مدل Fx-922Gp.
- دستگاه جذب فرابنفش (UV)، ساخت شرکت Jenway، مدل 7115 Spectrophotometr.
- گرم‌کن شرکت Misung Scientific مدل Ms-222 ساخت کشور کره؛
- ظرف شیشه‌ای (برج) با قطر درونی ۴cm و ارتفاع ۱۵cm؛
- توری فلزی با قطر درونی ۱cm و ۱۵cm.

شرح آزمایش

سنتز جاذب هیدروژلی

برای ساخت جاذب، مقدار ۵ گرم سدیم آلزینات در ۱۳۰ میلی‌لیتر آب گرم با دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس به آرامی حل شد تا به حالت ژل درآید. سپس مقدار ۲۰ گرم کیتوزان (پایه‌ی جاذب) و ۵ گرم زئولیت (افزاینده‌ی جاذب) به ترتیب در ۸۰ و ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل شدند. در ادامه، محلول‌های سدیم آلزینات، کیتوزان و زئولیت با هم مخلوط و به وسیله‌ی سرنگ قطره قطره به درون محلول آب نمک (۱۵ گرم کلسیم کلرید و ۱۲۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون) تزریق شد.

آزمایش ناپیوسته (تعیین ضریب نفوذ)

نخست محلول ۲۰۰ mg/L مس (II) تهیه و مقدار ۵۰ mL از آن به درون بشری منتقل، و ۰/۵ گرم جاذب هیدروژلی به آن

جدول ۲ - نتیجه‌های آزمایش ناپیوسته برای محاسبه ضریب نفوذ.

| زمان (hr) | جزر زمان | غلظت خروجی (ppm) | m_t | m_t/m_∞ |
|-----------|----------|------------------|--------|----------------|
| ۰ | ۰ | ۲۰۰ | ۰ | ۰ |
| ۰٫۰۸۳ | ۰٫۲۸۸ | ۱۹۶٫۴۲۹ | ۳٫۵۷ | ۰٫۰۲۳۳ |
| ۰٫۵ | ۰٫۷۰۷ | ۱۹۲٫۸۵۷ | ۷٫۱۴۳ | ۰٫۰۴۵۶ |
| ۰٫۷۵ | ۰٫۸۶۶ | ۱۸۹٫۲۸۵ | ۱٫۷۱۴ | ۰٫۰۶۹۷ |
| ۲۲ | ۴٫۶۹ | ۱۱۴٫۲۸۶ | ۸۵٫۷۱ | ۰٫۵۸۸ |
| ۲۴ | ۴٫۸۹۸ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۰٫۶۵۱ |
| ۴۰ | ۶٫۳۲۴ | ۴۶٫۴۲۹ | ۱۵۳٫۵۷ | ۰٫۹۹۹ |

m_t : مقدار یون مس جذب شده در هر لحظه
 m_∞ : مقدار یون مس جذب شده در حالت تعادل

طبق نتیجه‌های آزمایش ناپیوسته دیده می‌شود که جذب یون مس در دانه‌های هیدروژل بدون همزن و تنها طبق مکانیسم نفوذ مولکولی ۴۰ ساعت به طول انجامیده است. طبق نتیجه‌های این آزمایش می‌توان با استفاده از معادله نفوذ مولکولی (معادله (۱۳)) ضریب نفوذ را محاسبه نمود. بدین منظور مقدار تابع m_t/m_∞ بر حسب جزر زمان در شکل ۲ رسم شده است. با استفاده از شیب این خط و طبق معادله (۱۴) و (۱۵)، ضریب نفوذ مؤثر محاسبه شد.

$$D_{\text{eff}} = 1,6 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$$

محاسبه‌ی سرعت

مسافتی که سیال از نخست تا انتهای برج در جهت شعاع طی می‌کند، برابر است با:

$$R = (R_o - R_i) = 1,5 \text{ cm}$$

با استفاده از معادله‌ی (۹) سطح تماس میانگین بین دانه‌های جاذب و محلول به صورت زیر محاسبه شده است.

$$\bar{A} = \frac{3 \times 3,14 \times (4 - 0,25)}{1,5} = 23,56 \text{ cm}^2$$

سپس برای محاسبه شدت جریان حجمی از معادله (۱۰) استفاده شد.

$$Q = 16 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

سرعت متوسط سیال در بستر از معادله‌ی (۱۱) به دست آمد.

که همان مقدار ورودی در خروجی نیز جریان داشته باشد (به عبارتی تجمع بر روی سامانه صفر نگه داشته شد تا شرایط پایداری برای ورود محلول به ظرف حفظ شود). شیر خروجی بستر باز و با یک استوانه‌ی مدرج مایع‌های خروجی از بستر جمع‌آوری و برای اندازه‌گیری غلظت، به آنها ۱ mL معرف آمونیاک افزوده شد. برای به‌دست آوردن نرخ جریان در این آزمایش زمان پر شدن ۴ mL با کورنومتر محاسبه و میانگین زمانی ۱۵ ثانیه ثبت شد. در چند زمان متفاوت از سامانه‌ی نمونه‌گیری و با دستگاه فرابنفش عدد جذب رنگ اندازه‌گیری و سپس غلظت نمونه محاسبه شد.

نتیجه‌ها و بحث

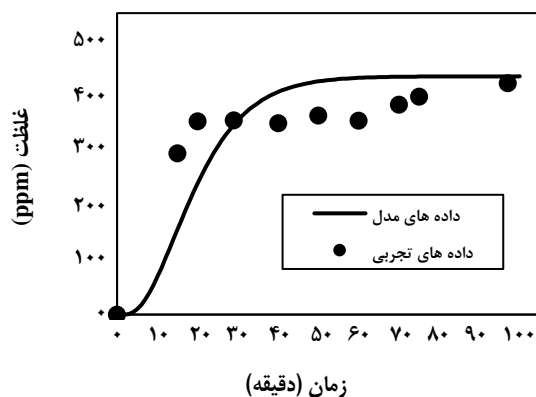
نتیجه‌های این پژوهش شامل ۳ بخش است. نتیجه‌های آزمایش ناپیوسته و تعیین ضریب نفوذ، نتیجه‌های آزمایش پیوسته و مقایسه با مدل، حل مدل برای مقدارهای گوناگون ورودی غلظت اولیه، نرخ جریان و شعاع ذره‌های کروی.

نتیجه‌های آزمایش ناپیوسته (تعیین ضریب نفوذ)

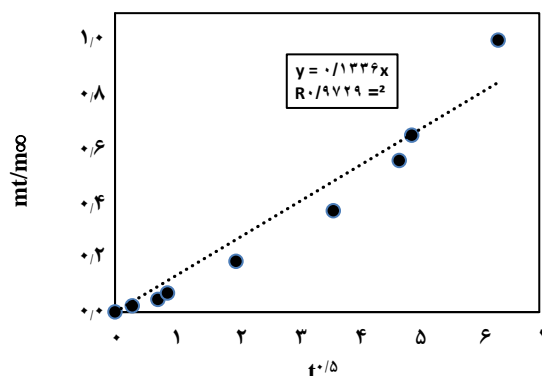
همان‌گونه که پیش‌تر شرح داده شد ۰٫۵ گرم از دانه‌های هیدروژل با ۵۰ میلی لیتر محلول در تماس قرار داده شد. به منظور انجام فرایند انتقال جرم به صورت نفوذ از همزن استفاده نشد. مقدارهای غلظت یون مس در محلول در زمان‌های گوناگون نمونه برداری از این ظرف آزمایش بر حسب زمان در جدول ۲ گزارش شده است. سپس مقدار میلی‌گرم یون مس جذب شده و نیز مقدار m_t/m_∞ محاسبه شد.

جدول ۳- نتیجه‌های آزمایش پیوسته.

| زمان (min) | ۰ | ۱۵ | ۲۰ | ۲۲ | ۳۲ | ۳۵ | ۴۰ | ۵۰ | ۶۰ | ۷۵ | ۹۷ |
|------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| غلظت خروجی (ppm) | ۰ | ۳۵۰/۳۸ | ۳۵۲/۹۴ | ۳۳۲/۴۸ | ۳۳۷/۵۹ | ۳۵۴/۲۷ | ۲۴۹/۱ | ۳۵۱/۶۶ | ۳۸۳/۶۳ | ۳۹۷/۷ | ۴۲۱/۹۹ |



شکل ۳- مقایسه‌ی نتیجه‌های آزمایش و مدل.



شکل ۲- شیب خط معادله (۱۳) و ضریب همبستگی.

مدل و مقایسه‌ی نتیجه‌ها با آزمایش، اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل با اضافه کردن ضریب تصحیح Cons برابر با ۰.۹۷ در معادله‌ی (۱۶) به کم‌ترین مقدار خود رسید. نتیجه‌های مدل و آزمایش پیوسته در شکل ۳ آورده شده است.

$$c(i+1, j+1) = [-\xi \times j'^{\beta} + [1-\beta]c(i+1, j) + \beta c(i, j)] \times \text{cons} \quad (16)$$

در این آزمایش در مدت ۹۷ دقیقه راندمان جذب از معادله‌ی (۱۷) محاسبه شد.

$$R\% = \frac{\sum_{i=0}^{97} Q(C_i - C_{out}) \Delta t_i}{\sum_{i=0}^{97} Q(C_i) \Delta t_i} \times 100 \quad (17)$$

طبق این معادله و داده‌های جدول ۳، راندمان جذب برابر با ۲۵/۹ درصد از یون مس (II) توسط ذره‌های جاذب جذب شد. مقدار کل پساب تصفیه شده که از ضرب نرخ جریان خوراک در مدت زمان محاسبه می‌شود، در این آزمایش برابر با ۱۵۵۲ mL بود. با استفاده از داده‌های شکل ۳، مقدار خطای مدل ۹/۸٪ محاسبه شد که مطابقت خوب بین داده‌های تجربی و مدل را نشان می‌دهد.

نتیجه‌های بررسی اثر پارامترها

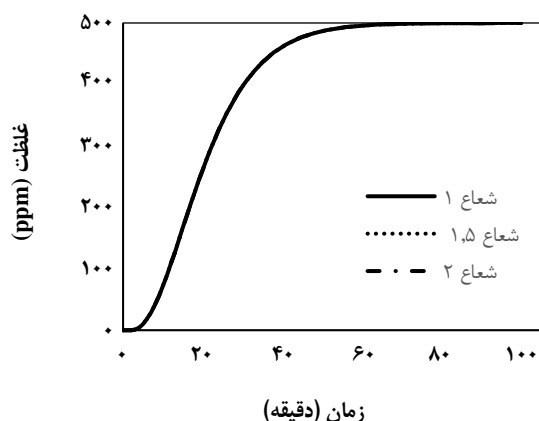
برای بررسی اثر پارامترهای نرخ جریان، اندازه‌ی ذره‌ها و غلظت اولیه‌ی خوراک، مدل با تغییر مقدارهای ورودی دوباره حل شد.

$$\bar{u} = \frac{Q}{A} = 0.679 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

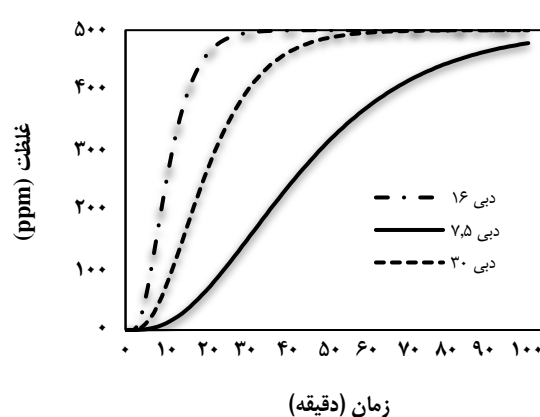
نتیجه‌های آزمایش پیوسته‌ی جذب

بستر ثابت توری فلزی در مرکز برج قرار گرفته، با یک لایه سرامیک کف برج پوشانده و جاذب‌ها تا ارتفاع ۳ سانتی‌متری درون برج ریخته شدند و دوباره یک لایه سرامیک روی آن‌ها گذاشته شد تا به خوبی به هم فشرده شوند. سپس برج به مخزن دارای محلول ۵۰۰ mg/L یون مس (II) متصل و شیر خروجی برج روی نرخ جریان ۱۶ mL/min تنظیم شد. پس از شروع آزمایش در زمان‌های گوناگون از خروجی بستر ۴ mL از نمونه برداشته و ۱ mL معرف آمونیاک افزوده شد و با استفاده از دستگاه جذب فرابنفش، میزان جذب و از آن‌جا غلظت یون مس (II) در محلول اندازه‌یابی شد. داده‌های جدول ۳ نتیجه‌های غلظت یون مس خروجی از ستون در زمان‌های گوناگون می‌باشد. در نخستین آزمایش محلول با غلظت ۵۰۰ ppm وارد ستون شده است. در نخستین فرایند جذب می‌تواند حدود ۱۵۰ ppm از این یون‌ها را جذب کند. ولی با گذشت زمان مقدار یون جذب شده کاهش می‌باشد و غلظت یون مس در خروجی افزایش می‌یابد. این روند تغییر غلظت در خروجی بر حسب زمان در شکل ۳ نیز دیده می‌شود.

با استفاده از معادله‌ی (۷) و ثابت‌های آن که در معادله‌های (۶) و (۵) آمده مقدارهای ارایه شده‌ی مدل به دست آمد. پس از حل



شکل ۵ - رابطه‌ی بین غلظت و زمان در اندازه‌های گوناگون ذره‌ها.



شکل ۴ - رابطه‌ی بین غلظت و زمان در نرخ جریان‌های گوناگون.

اثر تغییر غلظت

غلظت اولیه‌ی 500 mg/L یون مس (II) در آزمایش، با دو غلظت 700 mg/L و 350 mg/L مقایسه شد. شکل ۶ تغییر غلظت خروجی ستون با زمان را در غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت نشان می‌دهد. زمان پر شدن ستون یا عمر بستر طبق شکل ۶ برای غلظت‌های 500 ، 700 ، 350 mg/L به ترتیب برابر 77 ، 74 و 70 دقیقه ثبت شد. می‌توان گفت که هر چه غلظت بیشتر باشد، عمل جذب بهتر صورت می‌گیرد. زیرا با افزایش غلظت در نرخ جریان ثابت مقدار بیش‌تری از یون‌های فلزی بر سطح خارجی ذره‌های جاذب قرار می‌گیرند. بنابراین شیب غلظت بزرگ‌تر شده و انتقال جرم سریع‌تر اتفاق خواهد افتاد و سرانجام موجب افزایش بازده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در بخش تجربی این پژوهش دانه‌های هیدروژل برای حذف یون مس سنتز شدند. آزمایش‌های جذب در دو سامانه‌ی ناپیوسته و پیوسته انجام شد. از داده‌های آزمایش ناپیوسته برای تعیین ضریب نفوذ موثر استفاده شد. آزمایش پیوسته در یک ستون بستر ثابت با خوراک دهی شعاعی انجام شد. سپس در بخش نظری مدل ریاضی با حل هم‌زمان معادله پیوستگی و نفوذ در ذره‌های کروی استخراج و حل شد. خروجی مدل تغییرهای غلظت یون مس در خروجی بستر با زمان به دست آمد و با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. سرانجام اثر شدت جریان، غلظت اولیه خوراک و اندازه ذره‌های جاذب در مدل ریاضی بررسی شد. نتیجه‌ها به صورت زیر به دست آمد.

اثر نرخ جریان

در این بخش مدل سه نرخ جریان 16 mL/min ، 30 mL/min و 7.5 mL/min حل و نتیجه‌های آن در شکل ۴ داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود طول عمر بستر برای نرخ جریان‌های 16 mL/min ، 30 mL/min و 7.5 mL/min به ترتیب برابر 37 ، 73 و 167 دقیقه است دیده می‌شود که نرخ جریان 7.5 mL/min به‌خاطر زمان ماند بیش‌تر میزان جذب بیش‌تری نسبت به دو نرخ جریان دیگر داشته است. بنابراین کاهش نرخ جریان، به واسطه‌ی بیش‌تر شدن زمان تماس محلول و جاذب، بر جذب اثر مثبت می‌گذارد. علت این امر این است که با کاهش نرخ جریان یون‌های مس با سرعت کم‌تری از بستر عبور می‌کنند که در نتیجه زمان کافی برای انتقال جرم و نیز نفوذ در ذره‌های جاذب خواهند داشت. بنابراین بازده جذب افزایش می‌یابد.

تأثیر اندازه‌ی ذره‌ها

در شکل ۵ نتیجه‌های نظری تغییر شعاع ذره‌ها در سه اندازه 1.5 ، 1 و 2 mm آورده شده است. مطابق شکل ۵، زمان پر شدن بستر برای شعاع‌های 1.5 ، 1 و 2 mm ذره‌ها، 73 دقیقه است، که نشان می‌دهد تغییر شعاع ذره‌ها در این مدل بر روی تابع پاسخ اثرگذار نیست. در تغییر اندازه‌ی ذره‌های پارامترهای ε ، r_p و D_{eff} تغییر کرده و بر روی ثابت K اثر می‌گذارند. برای ذره‌های 1.5 ، 1 و 2 mm مقدار K به ترتیب برابر 0.0005 ، 0.00028 و 0.0014 محاسبه شد که عددهای بسیار کوچکی هستند و به همین دلیل در مدل و تابع پاسخ اثر چندانی ندارند، و این، علت روی هم افتادن نمودارها است.

• نتیجه‌های مدل نشان داد که طول عمر بستر در شرایط آزمایش برابر ۷۳ دقیقه است.

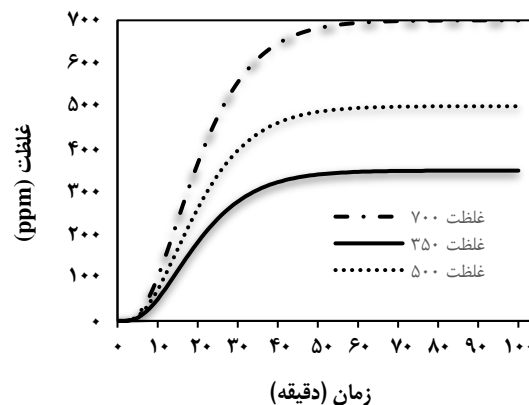
• با توجه به بررسی پارامترهای گوناگون ورودی شامل غلظت اولیه، شعاع ذره‌ها و نرخ جریان، مشاهده شد که برای ذره‌های ۱/۵ و خوراک با غلظت ۵۰۰ mg/L، در نرخ جریان ۷/۵ mL/min طول عمر بستر به ۱۶۷ دقیقه افزایش می‌یابد.

• زمان پر شدن بستر برای شعاع‌های ۱، ۱/۵ و ۲mm برابر ۷۳ دقیقه به دست آمد، که نشان می‌دهد که تغییرهای شعاع در این مدل روی تابع پاسخ خیلی اثر گذار نیست.

• پارامتر نرخ جریان متناظر با زمان پر شدن بین ۳۷ تا ۱۶۷ دقیقه، در بین پارامترها بیش‌ترین تأثیر را بر تابع پاسخ دارا است. پس از آن غلظت اولیه با تغییر عمر بستر از ۷۰ به ۷۷ دقیقه دومین پارامتر تأثیرگذار است. شعاع ذره‌ها کم‌ترین تأثیر را بر روی پاسخ دارد.

قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "مطالعه آزمایشگاهی و تئوری جذب یون مس توسط دانه‌های هیدروژل در یک بستر پر شده با خوراک دهی شعاعی" در گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران می‌باشد.



شکل ۶ - مقایسه‌ی پروفایل غلظت-زمان در غلظت‌های اولیه‌ی گوناگون.

• دانه‌های هیدروژل چندسازه سدیم آلزینات، کیتوزان و ژئولیت توانایی حذف یون مس را دارند.

• آزمایش‌ها نشان داد که نفوذ در ذره‌های کروی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی انتقال جرم است.

• ضریب نفوذ برای دانه‌های هیدروژل برابر $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$ است.

• نتیجه‌های آزمایش پیوسته نشان داد که ذره‌های جاذب می‌توانند در مدت ۹۷ دقیقه ۲۵/۹٪ یون مس (II) را جذب کنند.

• مدل تطبیق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی با خطای ۹/۸٪ داشت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۴/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۱۵

مراجع

- [1] Chen C., Cheng T., Shi Y., Tian Y., Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution on Fly Ash Based Linde F (K) Zeolite, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCCE)*, 33(2): 29-35 (2014).
- [۲] صالحه صالح نیا، بهنام باریک بین، حدیقه دری. بررسی کارایی کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن در حذف مس از محلول‌های آبی، *مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند*؛ (۱) ۲۳، ۱۳۹۵.
- [۳] محمد حسین سلمانی، محمد حسن احرام پوش، محمد میری، محمدتقی قانعیان، محسن عسگری شاهی. بررسی کارایی نانو ذرات آهن اکسید سنتز شده در حذف یون مس از محلول‌های آبی، *دو ماهنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد*. شماره مسلسل: ۵۸، مهر و آبان ۱۳۹۵.

- [4] Godino-Salido, M. Luz. Santiago-Medina, Antonio. Arranz-Mascarós, Paloma. López-Garzón, Rafael. Gutiérrez-Valero, María D. Melguizo, Manuel. López-Garzón F. Javier. [Novel Active Carbon/Crown Ether Derivative Hybrid Material for the Selective Removal of Cu\(II\) Ions: The Crucial Role of the Surface Chemical Functions](#), *Chemical Engineering Science*. **114**: 94–104 (2014).
- [5] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ ایرج منصوری، عبدالرضا؛ لشکری، بتول؛ جذب یون‌های مس، روی و نیکل توسط بنتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۲: ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [6] Md. Juned K. Ahmed, Ahmaruzzaman M., [A Review on Potential Usage of Industrial Waste Materials for Binding Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions](#), *Journal of Water Process Engineering*, **10**: 39-47 (2016).
- [7] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cu.html>.
- [8] Oguz E., Ersoy M., [Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Adsorption in a Fixed Bed Column and Neural Network Modelling](#), *The Chemical Engineering Journal*, **164(1)**: 56-62 (2010).
- [9] محمد صادق منصورنژاد، معصومه میرزایی قلعه قبادی. بررسی سینتیکی جذب آلاینده مس توسط کامپوزیت (کیتوسان، سدیم آلزینات و CTAB) در ستون بستر ثابت، “پنجمین همایش بین‌المللی نوآوری‌های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی”، (۱۳۹۶).
- [10] Mohammad Beigi S., Babapoor A., Maghsoodi V., Mousavi S.M., Rajabi N., [Batch Equilibrium and Kinetics Studies of Cd \(II\) Ion Removal from Aqueous Solution Using Porous Chitosan Hydrogel Beads](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **28(3)**: 81-89 (2009).
- [11] Azimi A., Mirzaei M., [Modeling of Radial and Axial Non Isothermal Adsorption of Methane on Activated Carbon in Cylindrical Vessels](#), *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **74(4)**: 113-126 (2012).
- [12] Almohammadi S., Mirzaei M., [Removal of Copper \(II\) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Granular Activated Carbon in the Presence of Competitor Ions](#), *Advances in Environmental Technology*, **2**: 85-94 (2016).
- [13] Barekat A., Mirzaei M., [Removal of Copper \(II\) from Aqueous Solutions by Sodium Alginate Modified by Zeolit](#), *Advances in Environmental Technology*, **4**: 185-192 (2017).
- [14] Adhami L., Mirzaei M., [Removal of Copper \(II\) from Aqueous Solution Using Granular Sodium Alginate/Activated Carbon Hydrogel in a Fixed-Bed Column](#), *Desalination and Water Treatment*, **103**: 208-215 (2018).
- [15] Kavousi Kh., Mirzaei M., Maghsoudi S., Shahbazi A.H., [Preparation and Characterization of Poly Aniline Modified Chitosan Embedded with ZnO-Fe₃O₄ for Cu\(II\) Removal from Aqueous Solution](#), *International Journal of Biological Macromolecules*, **130**: 1025-1045 (2019).