

## مدل سازی تعادلی و سینتیکی فرآیند حذف فلزات سنگین توسط کربن

ابراهیم طریک<sup>۱</sup>، منصوره سلیمانی<sup>۲\*</sup>، مریم تخت روانچی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۲</sup> استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۳</sup> عضو هیأت علمی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

دریافت: ۹۳/۱۰/۲۸ پذیرش: ۹۴/۲/۲۶

### چکیده

فرآیند جذب سطحی توسط کربن فعال از متداول ترین فرآیندهای حذف فلزات سنگین از پساب های مختلف می باشد. در این مطالعه، مدل سازی فرآیند جذب یون های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  توسط کربن فعال در حالت های تعادلی و سینتیکی بررسی شده است. ایزوترم های لانگمیر، فرنلیچ، ردلیش-پتerson و سیپس برای مطالعه سیستم تعادلی جذب در حالت تک جزئی و ایزوترم لانگمیر چند جزئی برای بررسی تعادل در سیستم های جذب چند جزئی استفاده شدند. ایزوترم های کاربردی پیش بینی خوبی از تعادل سیستم داشتند. مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذی برای مطالعه سینتیک سیستم به کار رفتند. بر اساس نتایج، مدل نفوذی همراه با ایزوترم لانگمیر کمترین خطا را بین مدل های مختلف دارد. مقدار ضریب نفوذ مؤثر هر یون فلزی در سیستم های جذب به ترتیب برای یون های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  مقادیر  $1.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ،  $1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  و  $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  محاسبه شد.

**کلمات کلیدی:** یون های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$ ، کربن فعال، ایزوترم، سینتیک، مدل نفوذی

### مقدمه

با افزایش فعالیت های صنعتی، آلودگی های ناشی از فلزات سنگین به بحث نگران کننده ای برای جوامع مختلف تبدیل شده است. وجود یون های فلزی در پساب پالایشگاه های نفت، مجتمع های گاز و پتروشیمی

\* soleimanim@aut.ac.ir

باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی متعددی مانند آلودگی خاک مناطق نزدیک این واحدها، آلودگی رودخانه‌ها و مرگ آبزی‌ها و بیماری‌های مختلف برای ساکنین این مناطق شده است. این یون‌ها در اثر حمل‌ونقل فراورده‌های نفتی و پساب حاصل از فرایندهای کاتالیستی پالایش نفت وارد پساب مجتمع‌ها می‌شوند. در بین روش‌های مختلف حذف این فلزات، جذب به‌وسیله کربن فعال به دلیل بازده بالا، اثرات زیست‌محیطی کم‌تر و سادگی در عملیات از متداول‌ترین روش‌ها می‌باشد [۱، ۲]. فهمیدن دقیق فرآیند جذب، نیازمند آشنایی با دو مفهوم تعادل و سینتیک می‌باشد. تعادل بیان‌کننده حالت نهایی سیستم می‌باشد. ایزوترم‌ها رابطه بین غلظت حل‌شونده در محلول و مقدار آن در جاذب را بیان می‌کنند. متداول‌ترین ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فرنلیچ، ردلیش-پترسون و سیپس می‌باشند که روابط ریاضی آن‌ها در جدول ۱ داده شده است [۳-۵].

جدول ۱. روابط ریاضی ایزوترم‌های جذب

سیستم جذب	رابطه ریاضی	ایزوترم
تک جزئی	$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e}$	لانگمیر
تک جزئی	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	فرنلیچ
تک جزئی	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	ردلیش-پترسون
تک جزئی	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	سیپس
چند جزئی	$q_{e,i} = q_i^{mix} \frac{b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{e,j}}$	لانگمیر چندجزئی

سینتیک جذب، بیان‌کننده تغییرات غلظت با زمان تا رسیدن به حالت تعادل در سیستم می‌باشد [۳]. سرعت جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از جامدهای متخلخل در سیستم‌های ناپیوسته به مقاومت‌های انتقال جرمی که در مسیر جذب یون فلزی قرار دارند، هندسه ذرات جاذب و نوع ایزوترم بستگی پیدا می‌کند. تفاوت مدل‌های سینتیکی مختلف، به تفاوت در مقاومت‌های انتقال جرمی در نظر گرفته‌شده بستگی پیدا می‌کند [۶]. سه نوع از این مدل‌های سینتیکی در قسمت بعدی بحث خواهد شد. پژوهشگران مختلفی روی مدل‌سازی سینتیک و ایزوترم جذب یون‌های فلزی با استفاده از جاذب‌های مختلف کربنی کار کرده‌اند. خلاصه‌ای از این تحقیق‌ها در جدول ۲ آورده شده است. سادگی و راحتی استفاده، از مزایای مدل‌های واکنشی جدول ۲ اما پیش‌بینی این مدل‌ها با خطای بیش‌تری همراه است. در مقابل مدل نفوذی پیچیدگی بیش‌تری دارد ولی می‌باشد ولی به دلیل در نظر گرفتن مقاومت‌های انتقال جرمی در محاسبات، پیش‌بینی این مدل از سینتیک جذب، دقیق‌تر است.

## جدول ۲. خلاصه‌ای از مدل‌های سینتیکی پیشنهادی برای جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف کربنی

جذب	جذب‌شونده	مدل سینتیکی	مدل ایزوترم	سیستم جذب	مرجع
ترکیب کربن فعال - زئولیت	$Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$	مدل واکنشی - شبه مرتبه دو	لانگمیر	تک جزئی	[۷]
نانولوله کربن	$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$	مدل واکنشی شبه مرتبه یک و دو و نفوذ درون‌ذره‌ای	لانگمیر، فرندلیچ	تک جزئی	[۸]
کربن حاصل از ضایعات گیاه شاهدانه	$Pb^{2+}$	مدل واکنشی شبه مرتبه یک و دو و نفوذ درون‌ذره‌ای	-	تک جزئی	[۹]
کربن فعال حاصل از Bois carre	$Pb^{2+}$	معادله بانگهام و مدل واکنشی مرتبه یک و دو	لانگمیر، فرندلیچ	تک جزئی	[۱۰]
کربن فعال گرانولی	$Cu^{2+}$	مدل نفوذی	لانگمیر	تک جزئی	[۲]
کربن فعال	$Cd^{2+}, Zn^{2+}$	مدل نفوذی	لانگمیر، فرندلیچ	تک جزئی	[۱۱]
کربن فعال حاصل از تفاله نیشکر	$Cd^{2+}, Zn^{2+}$	-	لانگمیر، فرندلیچ	تک جزئی و چند جزئی	[۱۲]
زغال کک	$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$	شبه مرتبه دوم	لانگمیر، فرندلیچ	تک جزئی و چند جزئی	[۱۳]

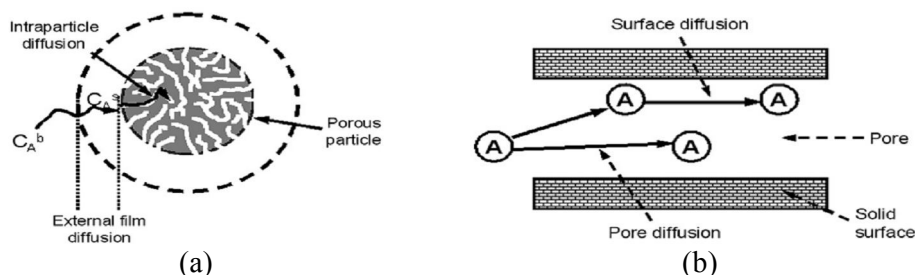
در این مقاله مدل‌سازی تعادل جذب یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  بر اساس ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ، ردلیش-پترسون و سیپس و مدل‌سازی سینتیک بر اساس مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذی انجام شده و تأثیر نوع ایزوترم‌های تعادلی در پیش‌بینی مدل نفوذی بررسی شده است. لازم به ذکر است داده‌های آزمایشگاهی کاربردی بر اساس کار کاوند و همکارانش تهیه شده است [۱۴، ۱۵]. پیش‌بینی مدل‌های سینتیکی کاربردی، با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده و بهترین مدل سینتیکی که دارای بهترین پیش‌بینی از عملیات جذب می‌باشد، مشخص گردیده است.

## تئوری

## سینتیک جذب

به‌طور کلی سرعت جذب در جاذب‌های متخلخل را می‌توان با مکانیسم سه مرحله‌ای ذیل بیان کرد:

- انتقال جرم بیرون از سطح جاذب، ۲- نفوذ درون‌ذره‌ای، ۳- واکنش جذب روی مکان‌های جذب درون جاذب [۱۶]. این مراحل در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱. بیان شماتیکی از مقاومت‌های انتقال جرمی در مسیر جذب یون‌های فلزی با جاذب‌های متخلخل  
 (a) مقاومت انتقال جرمی در محیط بیرونی (b) انواع مقاومت انتقال جرمی درون‌ذره‌ای [۱۷]

در مرحله یک که مرحله انتقال کلی می‌باشد، جذب‌شونده از توده محلول (با غلظت  $C_A$ )، به‌وسیله انتقال جرم جابه‌جایی به سطح جاذب (با غلظت  $C_{AS}$ )، منتقل می‌شود. در مرحله دوم، نفوذ مولکولی مایع درون منافذ اتفاق می‌افتد. در مرحله سوم، جذب‌شونده روی سطح منفذ جذب می‌شود. در این قسمت فرض می‌شود که غلظت  $C_{AT}$  درون مایع‌های منافذ در تعادل موضعی با مقدار جذب‌شده  $q$  می‌باشد. سرعت جذب در مرحله سوم، بسیار سریع و برگشت‌پذیر می‌باشد. در این مرحله ایزوترم‌های جذب برای بیان رابطه بین  $C_{AT}$  و  $q$  استفاده می‌شود. در مرحله چهارم، نفوذ سطحی لایه‌های جذب‌شده روی سطح منافذ اتفاق می‌افتد که این فرآیند به‌موازات مرحله دو و نفوذ درون حجم منافذ انجام می‌شود [۶]. بر اساس این مقاومت‌های انتقال جرمی، پژوهشگران مدل‌های مختلفی را برای بیان سینتیک جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی ارائه داده‌اند. این مدل‌ها بر اساس مرحله کنترل‌کننده سرعت به دو دسته کلی مدل‌های واکنشی و مدل‌های نفوذی تقسیم می‌گردند. در مدل‌های واکنشی فرض می‌شود که مکانیسم مرحله سوم کنترل‌کننده سرعت واکنش جذب می‌باشد و سرعت جذب به‌وسیله واکنش‌های شبه مرتبه اول و دوم بیان می‌شود [۱۱، ۱۷]. خلاصه‌ای از کارهایی که از این مدل سینتیکی استفاده کرده‌اند، در جدول ۲ آورده شده است. رابطه معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب به‌صورت معادلات (۱) و (۲) می‌باشند [۱۸، ۱۹].

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

در مدل‌های نفوذی فرض می‌شود که مکانیسم مرحله دوم کنترل‌کننده سرعت واکنش جذب می‌باشد. نفوذ درون‌ذره‌ای در این مرحله می‌تواند به دلیل نفوذ درون حفرات<sup>۱</sup> یا نفوذ در سطح جامد<sup>۲</sup> و یا ترکیبی از این دو نوع نفوذ باشد [۶، ۱۱، ۲۰، ۱۶]. معادلات مربوط به مدل نفوذی در مراجع مختلف ارائه شده است

<sup>1</sup> pore volume diffusion

<sup>2</sup> surface diffusion

[۶، ۱۱، ۲۱، ۲۲]. برای به دست آوردن معادلات مدل نفوذ درون حفره<sup>۱</sup>، از موازنه جرم در فاز مایع و جاذب استفاده می‌شود [۶] و فرض‌های زیر در به دست آوردن معادلات (۸) - (۳) اعمال می‌گردد:

(۱) سیستم شامل دو فاز محلول آبی و ذرات جاذب است، (۲) نفوذ درون ذره‌ای فقط به دلیل نفوذ درون حجم منافذ می‌باشد (۳) سرعت جذب فلزات بر روی مکان‌های فعال جذب آبی می‌باشد [۱۱، ۲۰].

موازنه جرم برای یون فلزی A در محلول آبی مطابق معادله (۳) می‌باشد، که شرط اولیه این معادله به صورت معادله (۴) است:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L(C_A - C_{A,R}) \quad (۳)$$

$$t=0, C_A=C_{A0} \quad (۴)$$

معادله (۵) بر اساس موازنه جرم برای یون فلزی A درون جاذب به دست می‌آید. شرط‌های اولیه و مرزی این معادله به صورت معادلات (۶)، (۷) و (۸) می‌باشند.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{A,r}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{e,p} \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right) \right] \quad (۵)$$

$$t=0 \text{ and } 0 \leq r \leq R, C_{A,r}=0 \quad (۶)$$

$$\left. \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (۷)$$

$$D_{e,p} \left. \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_L(C_A - C_{A,R}) \quad (۸)$$

معادلات ODE<sup>۲</sup> و PDE<sup>۳</sup> به روش اختلافات محدود<sup>۴</sup> و با استفاده از نرم‌افزار Matlab 2012a حل شدند. پارامترهای مدل F-PVDM با توجه به معادلات (۸) - (۳)، ضریب انتقال جرم محیط بیرونی جاذب و  $D_{e,p}$  ضریب نفوذ ذره‌ای مؤثر می‌باشند.

از روش پیشنهادی توسط Furusawa و Smith برای تعیین ضریب انتقال جرم محیط بیرونی استفاده شده است [۲۳]. این روش بر این مبنا است که وقتی t به سمت صفر میل می‌کند (زمان‌های اولیه)، مقدار  $C_A$  به  $C_{A0}$  و مقدار  $C_{AR}$  به صفر میل پیدا می‌کند. با جایگزین کردن این دو شرط در معادله (۳)، معادله (۹) حاصل خواهد شد:

$$k_L = - \left. \frac{V}{mS C_{A0}} \left( \frac{dC_A}{dt} \right) \right|_{t=0} \quad (۹)$$

<sup>۱</sup> Film-Pore volume diffusion model (F-PVDM)

<sup>۲</sup> Ordinary Diffrential Equation

<sup>۳</sup> Partial Diffrential Equation

<sup>۴</sup> finite difference

که مقدار  $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t=0}$  بیانگر شیب اولیه منحنی کاهش غلظت در  $t=0$  می‌باشد که از دو مقدار اولیه منحنی کاهش غلظت محاسبه می‌گردد (معادله (۱۰)):

$$\left.\frac{dC_A}{dt}\right|_{t=0} = \frac{C_A - C_{A0}}{t - 0} \quad (10)$$

مقدار ضریب نفوذ ذره‌ای مؤثر، با تطبیق دادن نتایج تجربی با مقادیر مدل‌سازی تعیین شد. به عبارت دیگر، بهترین مقدار نفوذ ذره‌ای مؤثر مقداری است که تابع معادله (۱۱) را حداقل کند.

$$\sum (c_{\text{exp}} - c_{\text{model}})^2 \quad (11)$$

در این مقاله برای بررسی و آنالیز خطای مدل‌های مختلف، از مقدار خطای متوسط نسبی<sup>۱</sup> استفاده شد. مقدار این خطا از رابطه (۱۲) محاسبه می‌گردد [۵]:

$$ARE = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{model}}}{C_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100 \quad (12)$$

## بحث و نتایج

### شرایط عملیاتی و مشخصات جاذب

کربن فعال مصرفی در فرایند حذف یون‌های فلزی، سطح ویژه و چگالی به ترتیب  $913 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و  $0.48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  داشته است. فرایند حذف یون‌های فلزی  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=5/8$  با غلظت اولیه  $50 \text{ ppm}$  یون‌های فلزی در حضور  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  جاذب انجام شده است.

### ایزوترم‌های جذب

ثوابت تعیین‌شده ایزوترم‌های جذب تک جزئی  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  برای ایزوترم‌های مختلف، در جدول (۳) داده شده است. همان‌طور که از مقادیر ضریب همبستگی جدول (۳) مشخص است، هر چهار ایزوترم با مقادیر ثابت‌های موجود در جدول پیش‌بینی خوبی از تعادل برای هر سه فلز سنگین دارند، اما به کارگیری هر کدام از این ایزوترم‌ها برای مدل‌سازی سینتیکی نتایج متفاوتی را در پی دارد که در قسمت‌های بعدی بحث خواهد شد.

ثوابت ایزوترم لانگمیر برای سیستم‌های چند جزئی آزمایش‌شده در جدول (۴) آورده شده است. با مقایسه مقادیر ظرفیت جذب در حالت چند جزئی ( $q_i^{\text{mix}}$ ) با حالت تک جزئی ( $q_i^0$ ) دیده می‌شود که برای هر سه فلز مقادیر ظرفیت جذب هر یون فلزی در حالت چند جزئی در مقایسه با حالت تک جزئی کاهش یافته

<sup>1</sup> Average Relative Error

است که این کاهش در حالت سه جزئی بیش تر از حالت دوجزئی می باشد. این کاهش تأییدکننده این است که در حالت چندجزئی بین فلزات جذب رقابتی وجود دارد.

جدول ۳. ثوابت ایزوترم های جذب سیستم تک جزئی

	لانگمیر			فرنلیچ		
	$q_{max}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$b$ ( $L.mg^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$ ( $mg.g^{-1}$ )( $L.mg^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	$N$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	۲۱/۸۳	۰/۷۷	۰/۹۷	۸/۷۴	۲/۲۳	۰/۹۸
Cd <sup>2+</sup>	۱۸/۸۳	۰/۵۵	۰/۹۷	۶/۷۹	۲/۶۴	۰/۹۹
Ni <sup>2+</sup>	۶/۴۷	۰/۳۴	۰/۹۹	۳/۴۲	۶/۸	۰/۹۸

	ردلیش-پترسون				سیپس			
	$K_R$ ( $L.mg^{-1}$ )	$a_R$ ( $L.mg^{-1}$ ) <sup>g</sup>	$G$	$R^2$	$K_s$ ( $mg.g^{-1}$ )( $L.mg^{-1}$ ) <sup>βs</sup>	$a_s$ ( $L.mg^{-1}$ ) <sup>βs</sup>	$βs$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	۲۵/۱۵	۱/۹۶	۰/۷۰	۰/۹۸	۹/۹۰	۰/۲۱	۰/۶۵	۰/۹۸
Cd <sup>2+</sup>	۲۳/۵۱	۲/۸۴	۰/۶۷	۰/۹۹	۶/۱۹	۰/۰۱	۰/۴۳	۰/۹۹
Ni <sup>2+</sup>	۳۷/۰۴	۱۰/۸۰	۰/۸۵	۰/۹۹	۴/۴۰	۰/۶۰	۰/۵۰	۰/۹۹

Mohan و Singh نیز اثر مشترک متقابل فلزات در سیستم های جذب چند جزئی را با تعیین مقدار  $q_i^{mix}/q_i^o$  بررسی کردند [۱۲]. آن ها بیان کردند که اگر این مقدار برای جز  $i$  بزرگ تر از یک باشد، این جز مقدار جذب یون های دیگر را افزایش می دهد، اگر برابر یک باشد، هیچ اثری روی جذب یون های دیگر ندارد و اگر کم تر از یک باشد، با یون های دیگر برای جذب شدن رقابت خواهد کرد. مقدار این نسبت برای هر سه یون فلزی محاسبه و در جدول (۴) گزارش شده است. با محاسبه این نسبت دیده می شود که برای هر سه فلز، در هر دو حالت جذب دوجزئی و سه جزئی، جذب رقابتی بین یون های فلزی صورت گرفته است. این نتایج در توافق با کارهای Mohan و Singh [۱۲]، Liu و همکارانش [۲۴]، Cybelle Morales و همکارانش [۲۵] می باشد.

یون های فلزی مختلف توان رقابتی متفاوتی دارند. مقدار کاهش ظرفیت جذب جاذب برای هر فلز در حالت چند جزئی در مقایسه با حالت تک جزئی در جدول (۴) آورده شده است. هر قدر میزان کاهش، کم تر باشد و یا به عبارت دیگر هر چه قدر نسبت  $q_i^{mix}/q_i^o$  بزرگ تر باشد، توان رقابتی یون فلزی مورد نظر نسبت به یون دیگر بیش تر خواهد بود. با مقایسه مقادیر درصد کاهش و نسبت  $q_i^{mix}/q_i^o$  در جدول (۴) دیده می شود که توان رقابتی بین یون های فلزی موجود به صورت  $Pb > Cd > Ni$  می باشد. Cybelle Morales و همکارانش نتیجه مشابهی را برای یون های فلزی سرب و نیکل گزارش کرده بودند [۲۵].

**جدول ۴. ثوابت ایزوترم لانگمیر در سیستم‌های جذب تک جزئی و چند جزئی**

یون فلزی	سیستم جذب	ثوابت ایزوترم لانگمیر			$q_i^{mix} / q_i^o$	$q_{tot.}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$(\frac{q_i^o - q_i^{mix}}{q_i^o}) \times 100$
		$q_i^{mix}, q_i^o$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$b_i$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$			
Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	۲۱/۸۳	۰/۷۷	۰/۹۷	-	۲۱/۸۳	-
	Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup>	۱۴/۷۶	۰/۱۱	۰/۹۶	۰/۶۸	۲۷/۰۲	۳۲/۳۹
	Pb <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	۱۷/۳۹	۰/۲۲	۰/۹۹	۰/۸۰	۲۲/۱۷	۲۴/۹۱
	Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	۱۳/۹۹	۰/۰۸	۰/۹۸	۰/۶۴	۲۷/۵۱	۳۵/۹۱
Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	۱۸/۸۳	۰/۵۵	۰/۹۷	-	۱۸/۸۳	-
	Cd <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	۱۲/۲۶	۰/۱۱	۰/۹۹	۰/۶۵	۲۷/۰۲	۳۴/۸۹
	Cd <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	۱۵/۳۷	۰/۱۶	۰/۹۹	۰/۸۲	۱۹/۹۲	۲۳/۶۸
	Cd <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> - Ni <sup>2+</sup>	۱۱/۵۷	۰/۶۰	۰/۹۹	۰/۶۱	۲۷/۵۱	۳۸/۵۵
Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	۶/۴۷	۰/۳۴	۰/۹۹	-	۶/۴۷	-
	Ni <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup>	۴/۷۸	۰/۲۸	۰/۹۸	۰/۷۴	۲۲/۱۷	۴۱/۵۰
	Ni <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup>	۴/۵۵	۰/۶۱	۰/۹۹	۰/۷۰	۱۹/۹۲	۴۵/۰۶
	Ni <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> - Cd <sup>2+</sup>	۱/۹۵	۰/۰۴	۰/۹۹	۰/۳۰	۲۷/۵۱	۶۹/۸۲

در محلول‌هایی که حاوی دو یا چند یون فلزی باشند، ممکن است ظرفیت کل جذب جاذب، افزایش یا کاهش یابد و یا بدون تغییر بماند. در جدول (۴) مقدار ظرفیت جذب کل جاذب در حالت‌های مختلف (جذب تک جزئی و جذب چند جزئی) آورده شده است. با مقایسه مقادیر حالت تک جزئی و چند جزئی مشخص می‌شود که در همه حالات مقدار کلی جذب در حالت چند جزئی در مقایسه با حالت تک جزئی افزایش یافته است و این افزایش جذب در حالت سه جزئی نسبت به حالت دوجزئی بیش‌تر می‌باشد. با این وجود مقدار جذب هرکدام از یون‌های فلزی در حالت چندجزیی در مقایسه با حالت تک جزئی به دلیل فعل‌وانفعال‌های بین یون‌های فلزی و رقابت برای جذب شدن کاهش پیدا کرده است. برای مثال در سیستم Pb-Cd مقدار کل بار جاذب  $27/02 \text{ mg.g}^{-1}$  می‌باشد (این مقدار مجموع مقادیر  $q_m$  برای یون‌های فلزی Pb و Cd می‌باشد که مقادیر آن در جدول (۴) گزارش شده است). که این مقدار از ظرفیت جاذب در حالتی که فقط Pb تنها موجود باشد ( $21/83 \text{ mg.g}^{-1}$ ) و یا فقط Cd در محلول باشد ( $18/83 \text{ mg.g}^{-1}$ ) به ترتیب مقدار  $23/77\%$  و  $43/49\%$  بیش‌تر می‌باشد. مقایسه‌های مشابهی را هم می‌توان برای حالات دیگر انجام داد.

### سینتیک جذب

#### مدل نفوذی

مقادیر به‌دست‌آمده برای ضریب انتقال جرم محیط بیرونی هرکدام از یون‌های فلزی بر اساس روش پیشنهادی Furusawa و Smith [۲۳] در حالت‌های جذب تک جزئی در جدول (۵) گزارش شده است. Leyva Ramos و همکارانش ضریب انتقال جرم محیط بیرونی برای جذب یون‌های فلزی  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در



حالت تک جزئی توسط کربن فعال را در شرایط عملیاتی مختلف بین دو مقدار  $0.004 \text{ cm.s}^{-1}$  و  $0.18 \text{ cm.s}^{-1}$  گزارش کرده‌اند [۱۱].

جدول ۵. ثوابت و خطای متوسط نسبی مدل‌های سینتیکی در سیستم‌های جذب تک جزئی

یون فلزی	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			مدل نفوذی بر مبنای ایزوترم لانگمیر		
	$k_1 \times 10^2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	ARE (%)	$K_2 \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	ARE (%)	$k_L \times 10^3$ ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	$D_{e,p}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	ARE (%)
$\text{Pb}^{2+}$	۲/۳۷	۶/۲۳	۹۴/۱۹	۸/۳۸	۹/۶۰	۲۵/۷۵	۲/۲۰	۱/۹۲	۱۰/۴۰
$\text{Cd}^{2+}$	۲/۴۳	۵/۸۲	۷۹/۸۷	۹/۷۴	۷/۷۳	۱۴/۹۳	۲/۰۰	۱/۹۰	۱۰/۱۰
$\text{Ni}^{2+}$	۳/۷۰	۹/۶۷	۵۶/۷۰	۱/۲۹	۱۱/۹۰	۱۶/۷۵	۰/۹۷	۱/۲۰	۳/۵۰

با مقایسه مقادیر ضریب انتقال جرم محیط بیرونی جذب یون‌های فلزی می‌توان بیان کرد که در یک مدت زمان مشخص هر چه قدر مقدار جذب بیش‌تر باشد، مقدار عددی ضریب انتقال جرم برای آن یون فلزی بیش‌تر خواهد بود.

در جدول (۶) مقادیر ضریب نفوذ مؤثر برای سیستم‌های جذب تک‌جزئی داده شده است؛ این مقادیر بر اساس حداقل کردن تابع معادله (۱۲) و با در نظر گرفتن ایزوترم‌های مختلف برای سیستم جذب تک جزئی محاسبه شده‌اند. با مقایسه این مقادیر مشخص می‌شود که نوع ایزوترم جذب انتخابی برای مدل F-PVDM در تعیین مقدار  $D_{e,p}$  تأثیر قابل ملاحظه‌ای دارد. مقادیر خطاهای متوسط نسبی محاسبه‌شده برای حالت‌های مختلف در جدول (۷) آورده شده است. با مقایسه خطاهای هر حالت از مدل دیده می‌شود که برای هر سه یون فلزی مدلی که بر اساس ایزوترم لانگمیر می‌باشد، کم‌ترین خطای متوسط نسبی را دارد.

در شکل (۲) خروجی مدل F-PVDM در سیستم جذب تک جزئی بر مبنای ایزوترم‌های مختلف با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. با مقایسه خروجی مدل‌ها در حالت‌های مختلف با داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر خطاهای نسبی هر حالت، برای هر سه یون فلزی دیده می‌شود که مدل برپایه ایزوترم لانگمیر، پیش‌بینی دقیق‌تری از سینتیک جذب یون‌های فلزی موردنظر داشته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مقدار  $D_{e,p}$  به‌دست‌آمده از ایزوترم لانگمیر بیان‌کننده مقدار ضریب نفوذ مؤثر سیستم برای هر کدام از یون‌های فلزی می‌باشد. Leyva Ramos و همکارانش مقدار ضریب نفوذ مؤثر برای جذب یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  با استفاده از کربن فعال را در شرایط عملیاتی مختلف بین دو مقدار  $0.169 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  و  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  [۱۱] و Refugio و همکارانش برای جذب  $\text{Cr}^{3+}$  با استفاده از ضایعات کشاورزی مقدار ضریب نفوذ مؤثر را بین  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  و  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  گزارش کرده‌اند [۱۷].

جدول ۶. مقادیر محاسبه‌شده ضریب نفوذ مؤثر ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) بر مبنای ایزوترم‌های مختلف در سیستم جذب تک جزئی

	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
$D_{e,p}$ بر مبنای ایزوترم لانگمیر	$1/2 \times 10^{-6}$	$1/9 \times 10^{-6}$	$1/9 \times 10^{-6}$
$D_{e,p}$ بر مبنای ایزوترم فرندلیچ	$6/5 \times 10^{-9}$	$7/4 \times 10^{-8}$	$5/4 \times 10^{-8}$
$D_{e,p}$ بر مبنای ایزوترم ردلیش-پترسون	$1/1 \times 10^{-6}$	$1/7 \times 10^{-6}$	$1/5 \times 10^{-6}$
$D_{e,p}$ بر مبنای ایزوترم سیپس	$1/1 \times 10^{-9}$	$3/4 \times 10^{-8}$	$1/7 \times 10^{-7}$

جدول ۷. مقادیر خطاهای متوسط نسبی (ARE) مدل نفوذی بر مبنای ایزوترم‌های مختلف در سیستم جذب تک

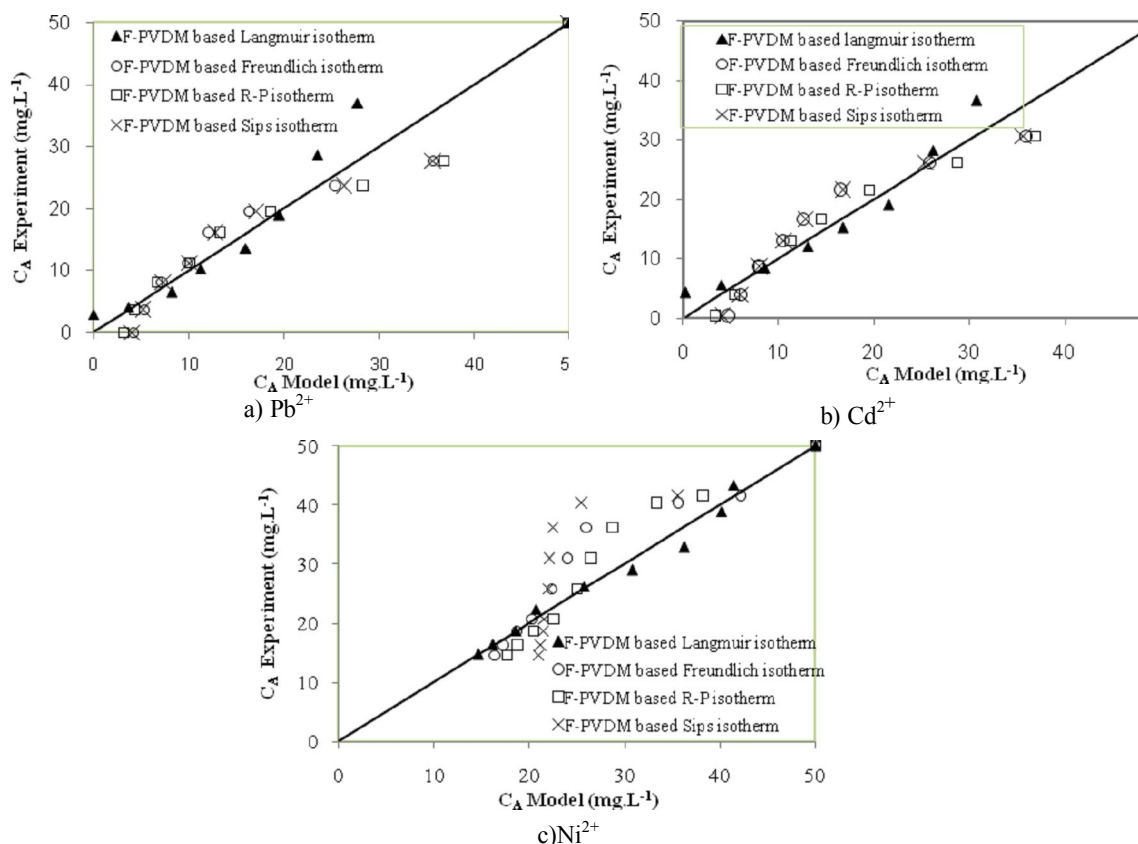
جزئی	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
بر مبنای ایزوترم لانگمیر (/.)	۳/۵	۱۰/۴	۱۰/۱
بر مبنای ایزوترم فرنرلیچ (/.)	۹/۸	۱۶/۲	۱۶/۱
بر مبنای ایزوترم ردلیش-پترسون (/.)	۱۱/۴	۱۳/۵	۱۱/۹
بر مبنای ایزوترم سیپس (/.)	۲۲/۷	۱۸/۵	۱۴/۹

### مدل واکنشی شبه مرتبه اول و دوم

ثوابت تعیین شده برای هر یک از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم همراه با خطای متوسط نسبی هر مدل برای هر یک از سیستم‌های جذب تک جزئی و چند جزئی در جدول (۵) آورده شده است. پیش‌بینی هر یک از مدل‌ها از منحنی کاهش غلظت سیستم‌های جذب بررسی شده، در شکل (۳) ارائه شده است. بررسی مقادیر خطاهای متوسط نسبی و منحنی‌های پیش‌بینی کاهش غلظت بیان می‌کند که استفاده از مدل شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، خطای متوسط نسبی را به طور قابل توجهی کاهش داده است. در این سیستم‌های جذب، کاربرد مدل شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول مقدار خطای متوسط نسبی را برای یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  به ترتیب  $۶۸/۴۴\%$ ،  $۶۴/۹۴\%$  و  $۲/۴۱\%$  کاهش داده است. مقادیر مشابهی را در کاهش خطای متوسط نسبی برای سیستم‌های جذب دیگر می‌توان مشاهده کرد.

### مقایسه مدل‌های سینتیکی کاربردی

در شکل (۳) منحنی پیش‌بینی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذی از کاهش غلظت یون‌های فلزی در طی عملیات جذب سطحی با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. با توجه به این شکل و مقادیر خطاهای متوسط نسبی برای این مدل‌ها (جدول (۵))، مشخص می‌شود که مدل نفوذی بهترین پیش‌بینی را بین مدل‌های سینتیکی کاربردی دارد. مقدار کاهش خطای مدل نفوذی در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  به ترتیب برابر  $۸۳/۷۹\%$ ،  $۶۹/۷۷\%$  و  $۵۳/۲۰\%$  می‌باشد. این مقدار کاهش برای این فلزات در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برابر  $۱۵/۳۴\%$ ،  $۴/۸۳\%$  و  $۱۳/۲۵\%$  می‌باشد. پیش‌بینی دقیق‌تر مدل نفوذی نسبت به دو مدل دیگر را می‌توان به مقاومت‌های در نظر گرفته شده برای جذب نسبت داد. در مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم، واکنش جذب بر روی مکان‌های فعال جاذب مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب در نظر گرفته می‌شود و از مقاومت‌های فیلمی فاز مایع و نفوذ درون ذره‌ای در فاز جاذب، صرف نظر می‌شود. اما از آن‌جاکه مکان‌های جذب کربن فعال درون میکرو حفرات می‌باشند و یون‌ها برای جذب باید از درون این میکرو حفرات نفوذ کنند، نمی‌توان از نفوذ درون ذره‌ای صرف نظر کرد. در مدل نفوذی اثر این مقاومت‌ها به صورت مستقیم در پیش‌بینی مدل دیده شده است. بنابراین می‌توان از مدل نفوذی با دقت زیادی برای پیش‌بینی جذب فلزات سنگین استفاده کرد.

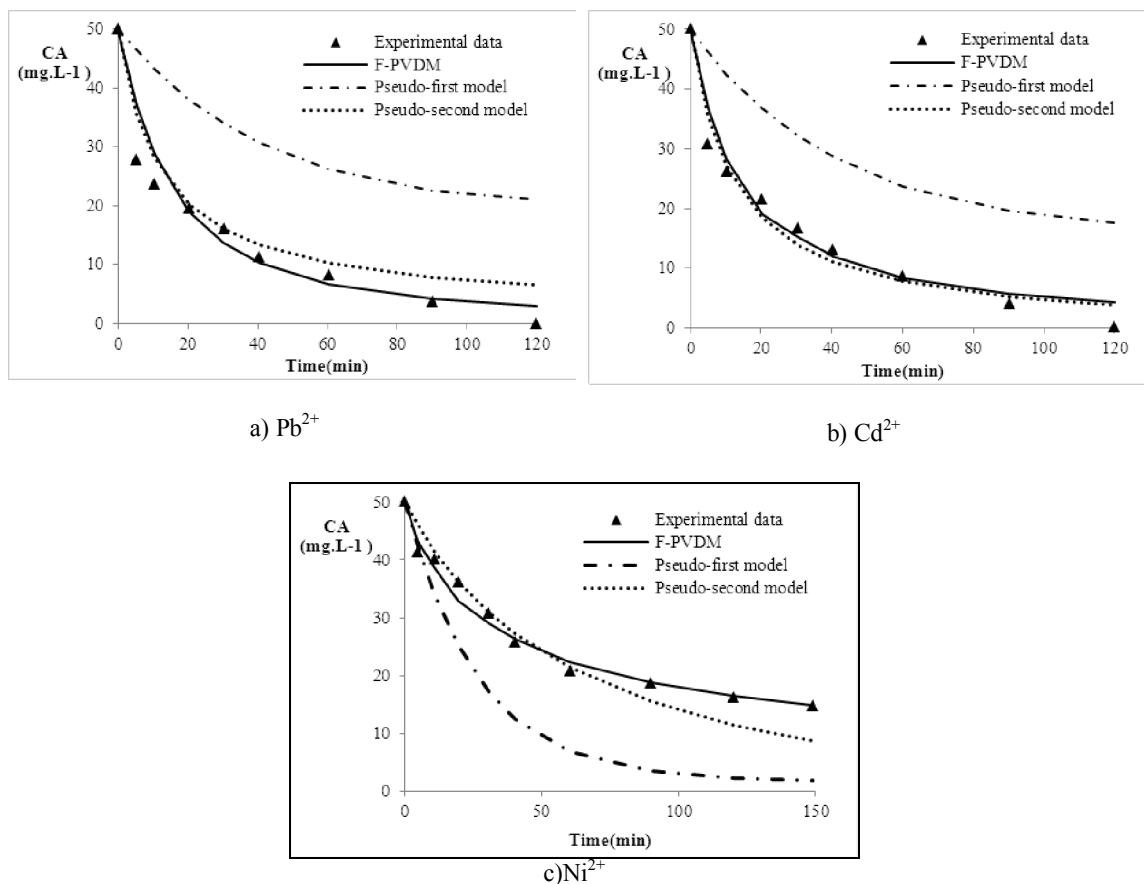


شکل ۲. مقایسه خروجی حالت‌های مختلف براساس مدل F-PVDM با داده‌های آزمایشگاهی در سیستم جذب تک جزئی برای یون‌های فلزی مختلف

### نتیجه‌گیری

در این مقاله مدل‌سازی تعادل و سینتیک حذف یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  توسط جاذب کربن فعال بررسی شد و نتایج زیر به دست آمد:

- کاربرد ایزوترم‌های لانگمیر، فرنلیچ، ردلیش-پترسون و سپس برای بررسی تعادل سیستم جذب تک‌جزئی نشان داد که ایزوترم‌های مطالعه شده پیش‌بینی خوبی از حالت تعادل سیستم داشتند.
- بررسی اثر ایزوترم‌های تعادلی در مطالعه سینتیک سیستم جذب با استفاده از مدل نفوذی F-PVDM نشان داد که نوع ایزوترم در پیش‌بینی سینتیک جذب فلزات مؤثر است. براساس نتایج، مدل F-PVDM بر پایه ایزوترم لانگمیر، دارای کم‌ترین خطای متوسط نسبی بین مدل‌های سینتیکی برای هر سه فلز می‌باشد. مقایسه نتایج سه مدل سینتیکی F-PVDM بر پایه ایزوترم لانگمیر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مشخص نمود مدل F-PVDM بر پایه ایزوترم لانگمیر پیش‌بینی دقیق‌تری از سینتیک جذب این سه فلز دارد.
- با استفاده از مدل نفوذی مقدار ضریب نفوذ مؤثر برای یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  مقادیر  $1/92 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$ ،  $1/9 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$  و  $1/2 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$  محاسبه شد.



شکل ۳. منحنی پیش‌بینی کاهش یون‌های فلزی بر مبنای مدل‌های سینتیکی مختلف در سیستم جذب تک جزئی

### تشکر و قدردانی

از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران که حمایت مالی (قرارداد ۹۳-۰۰۲-k) این پروژه را برعهده داشتند و سرکار خانم مهندس فرخ فدائی بابت همکاری و راهنمایی در طول انجام پروژه سپاسگزاری می‌شود.

## فهرست علائم

خطای متوسط نسبی (%)	ARE	ضریب انتقال جرم در محیط بیرونی ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	$K_L$
ثابت ایزوترم ردلیش-پترسون $(\text{L.mg}^{-1})^S$	$a_R$	جرم جاذب (g)	m
ثابت ایزوترم سیپس $(\text{L.mg}^{-1})^{\beta_S}$	$a_S$	ثابت ایزوترم فرنرلیچ	n
ثابت ایزوترم لانگمیر $(\text{L.mg}^{-1})$	b	جرم یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	q
غلظت یون فلزی در محلول ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_A$	جرم یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_e$
غلظت اولیه یون فلزی در محلول ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_{A0}$	ثابت ایزوترم لانگمیر ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_o$
غلظت تعادلی یون فلزی ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_e$	ماکزیمم جذب ظرفیت تک لایه ایزوترم لانگمیر ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_{\max}$
غلظت یون فلزی درون حفرات در فاصله r ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_{A,r}$	فاصله شعاعی از مرکز ذرات جاذب (cm)	r
غلظت یون فلزی روی سطح خارجی جاذب ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_{A,R}$	شعاع ذرات جاذب (cm)	R
ضریب نفوذ مؤثر ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$D_{e,p}$	مساحت خارجی جاذب در واحد جرم جاذب ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	S
ثابت ایزوترم ردلیش-پترسون	g	زمان (s)	t
ثابت ایزوترم فرنرلیچ $(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}(\text{mg.g}^{-1})$	$K_F$	حجم محلول ( $\text{cm}^3$ )	V
ثابت ایزوترم ردلیش-پترسون $(\text{L.mg}^{-1})$	$K_R$	ثابت ایزوترم سیپس	$\beta_S$
ثابت ایزوترم سیپس $(\text{L.mg}^{-1})^{\beta_S}(\text{mg.g}^{-1})$	$K_S$	چگالی ذرات جاذب ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$\rho_p$

## منابع

1. Markovska LT., Meshko VD., Marinkovski MS., Modeling of the adsorption kinetics of zinc onto granular activated carbon and natural zeolite, Journal of the Serbian Chemical Society, Vol. 71, 2006, pp.957- 967.
2. Chen J., Wang L., Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, Chemosphere, Vol. 54, 2004, pp. 397-404.
3. Azizian S., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 276, 2004, pp. 47-52.
4. Febrianto J., Kosasih AN., Sunarso J., Ju Y., Indraswati N., Ismadji S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, Journal of Hazardous Material, Vol. 162, 2009, pp.616- 645.
5. Foo K., Hameed B., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, Vol. 156, 2010, pp. 2-10.
6. Leyva R., Geankoplis C., Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids, Chemical Engineering Science, Vol.40,1985 ,pp. 799-807.
7. Jha VK., Matsuda M., Miyake M., Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , Journal of Hazardous Material, Vol. 160, 2008, pp. 148-153.

8. Tofighy M., Mohammadi T., Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, *Journal of Hazardous Material*, Vol. 185, 2011, pp. 140-147.
9. Vukčević M., Pejić B., Kalijadis A., Pajić-Lijaković I., Kostić M., Laušević Z., et al., Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions—Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 235, 2014, pp. 284-292.
10. Largette L., Lodewyckx P., Studying different methods to determine the thermo kinetic constants in the adsorption of  $Pb^{2+}$  on an activated carbon from Bois carré seeds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, 2014, pp. 788-795.
11. Leyva R., Rangel-Mendez J., Bernal-Jacome L., Mendoza B., Intraparticle diffusion of cadmium and zinc ions during adsorption from aqueous solution on activated carbon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 80, 2005, pp. 933-924.
12. Mohan D., Singh K., Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, *Water Research*, Vol. 36, 2002, pp. 2304-2318.
13. Qin F., Wen B., Shan X., Xie Y., Liu T., Zhang S., Khan S., Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, *Environmental Pollution*, Vol. 144, 2006, pp. 669-680.
۱۴. محمد کاوند، جذب رقابتی فلزات موجود در پساب‌های پالایشگاهی با استفاده از جاذب‌های کربنی، پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۰.
15. Kavand M., Kaghazchi T., Soleimani M., Optimization of parameters for competitive adsorption of heavy metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) onto activated carbon, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, 2014, pp. 692-700.
16. Leyva R., Bernal-Jacome L., Mendoza-Barron J., Hernandez-Orta M., Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon, *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineering*, Vol. 40, 2009, pp. 622-629.
17. Garcia-Reyes R., Rangel-Mendez J., Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials, *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 8099-8108.
18. McKay G., Ho Y., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat, *Water Research*, Vol. 34, 2000, pp. 735-742.
19. Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol. 24, 1898, pp. 1-39.
20. Leyva R., Diaz-Flores P., Leyva J., Femat-Flores R., Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp. 2280-2289.
21. Valsaraj K., Kalliat T., *Elements of environmental engineering: thermodynamics and kinetics*, CRC Press, 2000.
22. Helfferich, Friedrich G., *Ion Exchange*, Courier Dover Publications, 1995.
23. Furusawa T., Smith J., Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 12, 1973, pp. 197-203.



24. Liu Z., Zhou L., Wei P., Zeng K., Wen C., Lan H., Competitive adsorption of heavy metal ions on peat, *Journal of China University of Mining and Technology*, Vol. 18, 2008, pp. 255-260.
25. Futralan C., Kan C., Dalida M., Hsien K., Pascua C., Wan M., Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate polymers*, Vol. 83, 2011, pp. 528-536.