



Investigating the Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Pollutant Adsorption from the Refinery Wastewater by the Rotating Pilot Disc Reactor Covered with Graphene

Maryam Sadat Mirneamati *
Oil Pipelines Company, Sari, Iran

Received: 3 Jan 2023 Accepted: 14 Sep 2022

Abstract

In this research, the application of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic models in a rotating disk reactor covered with graphene nanoparticles designed to remove aromatic compounds from the wastewater of the refinery located in Sari oil facilities and as a result reducing the chemical oxygen demand (COD) of the wastewater was investigated. Langmuir-Freundlich thermocouple was used to investigate the removal process. Also, adsorption kinetics were investigated by pseudo-first-order, pseudo-second-order and intermolecular diffusion models. The thermodynamics of adsorption was studied by Vant Hoff relation and its results were analyzed. Also, the effect of change in effluent concentration (70,100,150 mg/L) and temperature (20, 30 and 40°C) and the number of discs containing graphene on the COD removal rate of the effluent was investigated. The results of the experiments showed that the rate of absorption and reduction of effluent COD increased with the increase of initial concentration and the temperature of the process and under optimal conditions was equal to 66%. From the examination of the equations, the applicability of two isothermal equations in the form of Freundlich Langmuir and models Kinetics were determined as pseudo-second order > intermolecular diffusion > pseudo-first order. From the analysis of the data, it was found that increasing the concentration and efficiency of the adsorbent has a positive effect and improves COD removal. At high concentrations, the ratio of effluent to graphene active surfaces and concentration gradients were the leading factors of absorption. The COD reduction percentages for concentrations of 70, 100, and 150 mg/L were 48%, 62%, and 73%, respectively.

Keyword: Aromatic Compounds, Graphene, Surface Adsorption, Isothermal, Adsorption Kinetics, Adsorption Thermodynamics

* mirnemati.m.1993@gmail.com

Please Cite This Article Using:

Mirneamati, M., S., "Investigating the Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Pollutant Adsorption from the Refinery Wastewater by the Rotating Pilot Disc Reactor Covered with Graphene", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 80, pp. 5-18, In Persian, (2023).

بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب آلاینده‌ها از پساب تصفیه خانه توسط پایلوت راکتور دیسک چرخان پوشیده با گرافن

مریم سادات میرنعمتی *

^۱ کارمند فنی شرکت خطوط لوله و مخابرات نفت منطقه شمال، ساری، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۳

چکیده

در این پژوهش کاربرد مدل‌های ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب در راکتور دیسک چرخان پوشیده از نانوذرات گرافن طراحی شده جهت حذف ترکیبات آروماتیک حاصل از پساب تصفیه خانه واقع در تاسیسات نفت ساری و در نتیجه کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) پساب مورد تحقیق قرار گرفت. از دو همدمای لانگمویر و فرندلیچ جهت بررسی روند حذف بهره‌گرفته شد. همچنین سینتیک جذب توسط مدل‌های سینتیک شبه‌مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ بین ذره‌ای و ترمودینامیک جذب توسط رابطه‌ی وانت هوف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای غلظت ورودی پساب ($\text{COD}: 70, 100, 150 \text{ mg/L}$) و دما ($30, 40^\circ\text{C}$) و زمان ماند پساب بر روی میزان حذف COD پساب بررسی شد. نتایج آزمایشات نشان داد که میزان جذب و کاهش COD پساب با افزایش غلظت پساب و دمای فرایند افزایش یافته و در شرایط بهینه برابر با ۶۶٪ بود. از بررسی معادلات، کاربردپذیری دو معادله‌ی همدمای لانگمویر و فرندلیچ لانگمویر و مدل‌های سینتیکی به صورت شبه مرتبه دوم < نفوذ بین ذره‌ای > شبه مرتبه اول تعیین شدند. در غلظت‌های بالا، نسبت پساب به سطوح فعال گرافن و گرادیان غلظت، عوامل پیش‌برنده‌ی جذب بوده است. درصدهای کاهش COD پساب برای غلظت‌های ۱۰۰، ۷۰ و ۱۵۰ mg/l به ترتیب برابر با ۴۸٪ و ۶۲٪ و ۷۳٪ بوده است.

کلمات کلیدی: ترکیبات آروماتیک، گرافن، جذب سطحی، همدمای، سینتیک جذب، ترمودینامیک جذب

* mirnemati.m.1993@gmail.com

۱- مقدمه

فاضلاب‌های تصفیه خانه خطوط لوله نفت دارای تنوع بسیار زیادی از انواع هیدروکربن‌های حلقوی، حلال‌های آلی، ترکیبات آروماتیک و آلدئیدهای خط و بسیاری از مواد دیگر می‌باشد. طبق طبقه بندی RCRA¹ مواد حاصل از پالایش نفت در فهرست مواد زائد خطرناک قرار می‌گیرند. مواد نفتی به علت دارا بودن ترکیبات آلی، سولفید گوگرد و فلزات سنگین، در صورت نفوذ در آبهای زیرزمینی، استفاده از این منابع را مشکل یا غیر ممکن می‌نمایند. هیدروکربن‌های نفتی شامل دو دسته آلیفاتیک‌ها و آروماتیک‌ها می‌باشند. آروماتیک‌ها دارای ساختمان حلقوی‌اند. از ویژگی‌های مهم آروماتیک‌ها پایداری زیاد در مقابل تجزیه در محیط زیست می‌باشد. در عین حال سمیت آنها ممکن است با حلالیت در آب بیشتر شود [۱]. فناوری‌های متعددی جهت کاهش میزان آروماتیک‌های موجود در پساب‌ها پیشنهاد شده است مانند استفاده از سری‌های متوالی تصفیه بی‌هوازی-هوازی و استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی که همگی هزینه‌بر و وقت‌گیر هستند [۲-۴]. به نظر می‌رسد استفاده از فرایند جذب می‌تواند یک فرآیند ساده‌تری باشد که به خوبی با تصفیه بیولوژیکی کوپلف می‌شود. در میان تمام جاذب‌هایی که تاکنون مورد پژوهش قرار گرفته‌اند، مواد پایه کربنی مانند گرافن^۱ به دلیل پایداری شیمیایی، اشکال ساختاری متنوع و سطح فعال بالایی که دارند توانسته‌اند جایگاه خود را به عنوان جاذب‌هایی بسیار مناسب نزد پژوهشگران بدست آورند [۵]. گرافن، تک لایه‌ای مسطح از اتم‌های کربن به هم چسبیده در شبکه‌ای لانه زنبوری و دوبعدی، با داشتن خواص بی‌نظیری مانند مقاومت حرارتی بسیار زیاد، مساحت سطح بالا، آبگریز بودن و قدرت و دوام بالا است که می‌تواند جایگزین مناسبی برای دیگر مواد پایه کربنی باشد. مزیت استفاده از گرافن قابلیت جذب مواد آروماتیک از طریق برهمکنش‌های قوی π - π حلقه‌های بنزنی خود است که قابلیت انتخاب‌پذیر بودن جذب گرافن را منجر می‌شود [۶-۸].

در این پژوهش برای نخستین بار راکتور دیسک چرخان پوشیده شده از نانوصفحات گرافن طراحی و جهت تکمیل تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی پساب واقعی تاسیسات نفت ساری به کاربرده شد. داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده جهت بررسی همدماهای جذب، مدل‌های سینتیک جذب و ترمودینامیک جذب نانوذره‌ی گرافن در راکتور مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. در سال‌های اخیر آقای جدید و همکاران به بررسی جذب سطحی ترکیبات آروماتیک از پساب‌ها با ترکیبات نانوذره‌گرافن پرداخته و به نتایج مطلوبی در کاهش میزان آلاینده‌ها دست یافته‌اند که به شرح زیر می‌باشد، میزان بهینه‌ی قابلیت جذب آلاینده‌ها با استفاده از نانو کامپوزیت گرافن ۷۵/۸ درصد تعیین شد. همچنین آقای ماتیس و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی جاذب‌ها برای کاهش میزان فلزات سنگین و آروماتیک‌های موجود در فاضلاب‌ها پرداخته و نهایتاً استفاده از گرافن و ترکیبات آن را روشی بهینه برای کاهش آروماتیک‌ها ارائه داده‌اند [۹].

¹ Resource Conservation and Recovery Act

۲- آزمایش‌ها

۲-۱- مواد

گرافن مورد استفاده از شرکت ACS Materials آمریکا با مساحت سطح $650 \text{ m}^2/\text{g}$ و حلال دی متیل فرمامید (DMF) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. پساب مورد استفاده در پژوهش از تصفیه‌خانه تاسیسات نفت ساری تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- راکتور دیسک چرخان

راکتور طراحی شده در این پژوهش دارای بدنه‌ای از جنس پلکسی گلاس به ارتفاع ۵۰ cm و قطر داخلی ۹ cm با حجم مفید ۳/۹ L و حجم عملیاتی ۲ L می‌باشد. میله‌ای از جنس استیل ضدزنگ به عنوان محور آن در نظر گرفته شد که بر روی آن سه دیسک فلزی به قطر ۶ cm، که قابلیت جدا شدن از محور را دارند قرار گرفتند. جریان در راکتور به صورت شعاعی بوده و فاصله دیسک از کف راکتور برابر ۳/۴ cm بوده است. همچنین فاصله‌ی هر دیسک از یکدیگر در حدود ۱۰ cm می‌باشد [۱۲]. موتور گیربکس‌دار به وسیله‌ی یک نگه‌دارنده‌ی آلومینیومی به بدنه‌ی استراکچر متصل شد. برای پمپاژ خوراک به درون راکتور و خارج کردن پساب از درون آن، از دوزینگ پمپ (Antech Per-A 6L/0.5B Turkey) استفاده شد. دو مخزن پلاستیکی نیز جهت نگهداری خوراک و پساب خروجی در بالای راکتور به آن متصل شدند.

۲-۳- آزمایش‌های جذب

۱ mg گرافن درون ۱۰ mL حلال دی متیل فرمامید ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه به‌خوبی به‌هم زده شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج اولتراسوند^۲ قرار گرفت تا نانوصفحات گرافن به‌خوبی پراکنده شوند. سوسپانسیون بدست آمده برای لایه‌نشانی چهارصفحه میکا استفاده شد. بدلیل شکننده بودن صفحات میکا، از دیسک‌های استیل ضدزنگ به عنوان نگهدارنده‌ی این صفحات درون راکتور بهره گرفته شد و صفحات میکا با استفاده از چسب آکواریوم به دیسک‌های فلزی متصل گردیدند.

جهت بررسی اثر غلظت‌های متفاوت بر درصد حذف COD، از میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی در غلظت‌های مختلف بهره گرفته شد و برای سه غلظت ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰ mg/L COD:۷۰، آزمایش‌ها پیش برده شد. pH=۷ و دما 40°C ثابت در نظر گرفته شد.

دماهای 20°C ، 30°C و 40°C برای آزمودن تاثیر پارامتر دما بر میزان جذب COD انتخاب شدند. pH=۷ و غلظت mg/L COD: ۱۵۰ و ثابت در نظر گرفته شد. جهت کنترل دما از یک گرمکن الکتریکی آکواریوم برای گرم کردن و ثابت نگه داشتن دمای پساب ورودی استفاده شد. خوراک ورودی به راکتور و همچنین پساب درون آن به طور منظم جهت بررسی دمایی توسط توسط یک دماسنج پایش شد.

پساب، با خصوصیات موردنیاز از نظر دما، غلظت و pH به مقدار کافی تهیه شد و میزان ۲ لیتر از آن درون راکتور قرار گرفت. پس از اضافه کردن پساب به راکتور، به سرعت محور و دیسک‌های متصل به آن درون راکتور جای گرفته، الکتروموتور به محور متصل شده و پمپ‌ها و الکتروموتور روشن شدند. در تمام طول آزمایش جهت پایش درجه حرارت

² Ultrasonic

پساب، از یک دماسنج برای بررسی دما در مخزن خوراک و داخل راکتور استفاده شد. در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه و ۱۰ دقیقه از راکتور نمونه‌گیری شد و یخچال قرار گرفتند تا در انتهای آزمایش، مورد آنالیز قرار بگیرند. درصدهای جذب از رابطه‌ی زیر محاسبه شده و در معادلات به کار گرفته شدند:

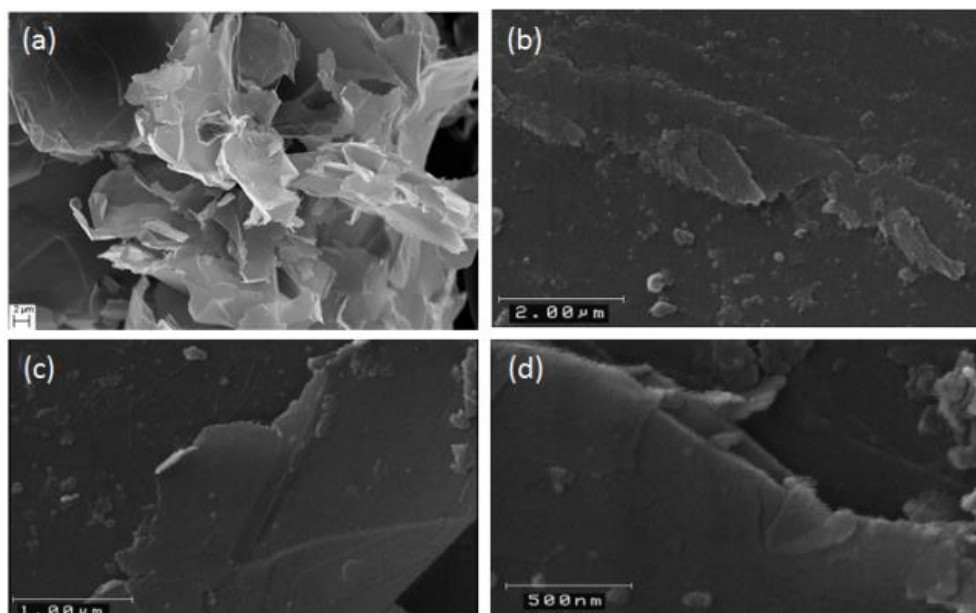
$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

مقادیر C_0 و C_e همانند معادلات پیشین می‌باشند. تمامی آزمایشات با سه بار تکرار انجام پذیرفت.

۱-۳-۲- بررسی لایه نشانی گرافن

جهت لایه نشانی گرافن روی صفحات از دستگاه spin coating model scs86 استفاده شده است، این دستگاه که به لایه‌نشانی اسپینی (چرخشی) هم موسوم است، برای ساخت لایه‌های نازک با ضخامت‌های میکرومتری و نانومتری به کار می‌رود. نیروی گرانش و تنش سطحی پارامترهای اصلی قرارگیری فیلم بر روی سطح صاف می‌باشند. در دستگاه لایه‌نشانی چرخشی، شتاب گریز از مرکز موجب گسترش ماده از مرکز به لبه بستر خواهد شد که منجر به ایجاد یک لایه نازک بر روی بستر می‌گردد. دو مرحله تبخیر و چرخش با سرعت ثابت، بیشترین تاثیر را بر ضخامت پوشش نهایی دارا هستند [۱۰].

جهت بررسی بازده فرایند لایه نشانی دورانی بر نشاندن نانوصفحات گرافن بر روی صفحه میکا از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) استفاده شد. تصاویر شکل ۱ نشان می‌دهند صفحات گرافن به صورت توده‌های انباشته شده در نتیجه نیروی گریز از مرکز ناشی از لایه‌گذاری دورانی به خوبی بر روی صفحه میکا قرار گرفته و سطح آنرا پوشش داده‌اند. با استفاده از لایه‌نشانی گرافن بر روی صفحات میکا و استفاده از آن‌ها در راکتور، دیگر احتیاجی به جمع‌آوری گرافن از پساب تصفیه‌شده نبوده و امکان آلوده کردن پساب با این نانوذره از بین رفته است که یکی از مزیت‌های بسیار مهم استفاده از این فرایند می‌باشد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از گرافن قبل از لایه نشانی دورانی (a)، بعد از لایه نشانی (b)، (c) و (d)

۲-۴- همدمای جذب

جهت درک هرچه بهتر روند جذب، ازدومدل همدمای جذب لانگمویر^۳ و همدمای فروندلیچ^۴ جهت تفسیر داده‌ها استفاده شد [۱۱].

۲-۴-۱- همدمای لانگمویر

در سال ۱۹۱۶ لانگمویر همدمای جذبی را ارائه کرد که از چند فرض پایه‌ای بهره می‌برد و امروزه با نام همدمای لانگمویر شناخته می‌شود. این فرض‌ها به صورت (۱) سطح جاذب آرایه‌ای از مکان‌های دوبعدی همگن می‌باشد. (۲) تنها یک مولکول می‌تواند بر روی یک سطح فعال نشسته و جذب شود و (۳) هیچگونه برهمکنشی بین مولکول‌های جذب شده روی سطوح فعال جاذب با یکدیگر رخ نمی‌دهد، می‌باشند. معادله‌ی همدمای لانگمویر را می‌توان اینگونه بیان کرد:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

که در آن K_L ثابت لانگمویر وابسته به انرژی جذب (L/mg)، q_m بیشینه مقدار جذب متناظر با پوشش کامل تک لایه بر روی سطح ($mg/g - mg/mg$)، q_e مقدار ماده‌ی جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل ($mg/g - mg/mg$) و C_e غلظت ماده‌ی جذب شده در محلول در زمان تعادل می‌باشد (mg/L). معادله‌ی بالا را می‌توان به صورت زیر خطی کرد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3)$$

ثابت‌های K_L و q_m را می‌توان از معادله‌ی بالا و با رسم $1/q_e$ در برابر $1/C_e$ به دست آورد. شیب نمودار برابر با $1/q_m K_L$ و عرض از مبدا برابر با $1/q_m$ می‌باشد. اگر نمودار به دست آمده خطی باشد، می‌توان نتیجه گرفت که معادله‌ی جذب از همدمای لانگمویر پیروی می‌کند.

۲-۴-۲- همدمای فروندلیچ

این همدمای قدیمی‌ترین رابطه‌ی شناخته شده برای توضیح معادله‌ی جذب می‌باشد. همدمای فروندلیچ که همدمایی تجربی است و برای توضیح معادلات جذب نتایج مساعدی را می‌دهد و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن K_F نشانگر ظرفیت جذب و $1/n$ نشان دهنده‌ی شدت آن می‌باشد. دیگر متغیرها مانند معادله لانگمویر هستند. بطور کلی، با افزایش مقدار K_F ظرفیت جذب جاذب برای یک ماده افزایش پیدا می‌کند. بزرگی توان $1/n$ مطلوب بودن و یا نبودن جذب را نشان می‌دهد. مقادیر n بزرگتر از ۱ شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد. معادله‌ی بالا را می‌توان به صورت زیر نیز بیان کرد:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

نمودار خطی $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ نشان می‌دهد که جذب از همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند. در این نمودار عرض از مبدا برابر با $\log K_F$ و شیب نمودار برابر با $1/n$ خواهد بود [۱۲].

³ Langmuir

⁴ Freundlich

۵-۲- سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک جذب از سه مدل شبه مرتبه اول^۵ یا معادله‌ی لاگرگرن^۶، شبه مرتبه دوم^۷ و نفوذ بین ذره‌ای^۸ استفاده می‌شود.

۵-۲-۱- مدل شبه مرتبه اول یا معادله لاگرگرن

معادله‌ی شبه مرتبه اول یک لاگرگرن یکی از پر استفاده‌ترین معادلات برای جذب مواد از محلول‌ها می‌باشد. این معادله به صورت زیر بیان می‌شود [۱۳]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۶)$$

که در آن q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t (min) بر واحد $(mg/g - mg/mg)$ و k_1 ثابت نرخ تعادل جذب شبه مرتبه اول (min^{-1}) است. با انتگرال‌گیری از این معادله برای شرایط مرزی $t=0$ تا t و $q_t=0$ تا q_t خواهیم داشت:

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1}{2.303} t \quad (۷)$$

این معادله را با کمی بازنویسی به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۸)$$

مقادیر K_1 و $\log q_e$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدا خط مستقیم حاصل از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر t به دست خواهند آمد.

۵-۲-۲- مدل شبه مرتبه ۲

یکی دیگر از مدل‌های سینتیکی، مدل شبه درجه دو می‌باشد که معادله‌ی آن به صورت زیر است [۱۴]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۹)$$

که در آن k_2 ثابت جذب شبه مرتبه دو $(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ می‌باشد. با انتگرال‌گیری از این معادله برای شرایط مرزی $t=0$ تا t و $q_t=0$ تا q_t خواهیم داشت:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (۱۰)$$

و با بازنویسی خواهیم داشت:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۱۱)$$

اگر این مدل برای جذب قابل استفاده باشد، نمودار t/q_t بر حسب t باید رابطه‌ای خطی را نمایش دهد. مقادیر عرض از مبدا و شیب نمودار به ترتیب $1/k_2$ و q_e^2 و $1/q_e$ را نشان می‌دهند.

۵-۲-۳- مدل نفوذ بین ذره‌ای

سینتیک جذب ممکن است از دیدگاه مکانیکی هم مورد بررسی قرار گیرد. جذب کلی ممکن است توسط یک یا چند مرحله مورد کنترل قرار گیرد، بطور مثال به همراه نفوذ خارجی، نفوذ درون منافذهای جاذب، نفوذ سطحی و یا ترکیبی

⁵ Pseudo first-order Model

⁶ Lagergren Equation

⁷ Pseudo second-order Model

⁸ Intraparticle Diffusion Model

از و یا ترکیبی از چند نفوذ تک مرحله‌ای صورت گیرد. نفوذ بین ذره‌های از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است؛ که برای توصیف جذب‌های چندمرحله‌ای به طور کلی ابتدا انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های جسم حل‌شونده به درون فضای داخلی ذرات جامد و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌رود. امکان نفوذ بین‌ذره‌ای با استفاده از مدل نفوذ بین‌ذره‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد، که طبق آن مقدار جذب شده‌ی q_t در زمان t برابر است با:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (12)$$

که در آن k_{id} ثابت نرخ نفوذ بین ذره‌ای برابر با $(\text{mg}/(\text{g min}^{1/2}))$ است و C (mg/g) ثابتی است که به ضخامت لایه‌ی مرزی ربط دارد. هر چقدر مقدار C بزرگتر باشد، اثر لایه‌ی مرزی در جذب بیشتر است. چنانچه نمودار q_t در برابر $t^{1/2}$ خط مستقیمی را ایجاد کند، فرایند جذب از این مدل پیروی خواهد کرد.

۶-۲- ترمودینامیک جذب

جهت دریافت بینشی از طبیعت ترمودینامیکی جذب، متغیرهای ترمودینامیکی مختلف از رابطه‌ی وانت‌هوف^۹ که در زیر ذکر شده است محاسبه می‌شوند [۱۵]:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (13)$$

که در آن ΔG تغییرات انرژی آزاد (kJ/mol)، R ثابت عمومی گازها ($R=8.314 \text{ J/mol.K}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین و K_c ثابت تعادلی جذب می‌باشد. در دماهای مختلف، مقدار K_c به صورت غلظت آلاینده بر جاذب در زمان تعادل (mg/g) تقسیم بر غلظت آلاینده در محلول در زمان تعادل (mg/mL) بدست خواهد آمد. تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) از رابطه‌ی زیر به دست می‌آیند:

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{2.303} - \frac{\Delta H}{2.303 T} \quad (14)$$

نمودار $\log K_c$ در برابر $1/T$ باید خطی باشد. مقادیر ΔH و ΔS به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط به دست خواهند آمد. از رابطه‌ی زیر برای محاسبه تغییرات آنتروپی استاندارد استفاده شد:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (15)$$

این رابطه به نام گیبس-هلمهولتز^{۱۰} معروف است.

۳- بررسی نتایج

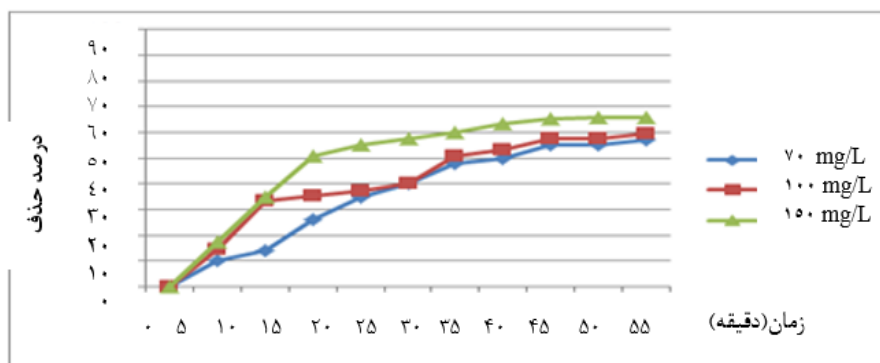
۳-۱- بررسی پارامترهای عملیاتی

شکل ۲ نشان می‌دهد که میزان کاهش COD با افزایش غلظت پساب، افزایش می‌یابد. یکی از دلایلی که بر روند سرعت جذب در غلظت‌های بالای پساب تاثیر می‌گذارد، گرادیان غلظتی است که در پساب از مایع به فاز جامد (جاذب) ایجاد می‌شود. در غلظت بالا این گرادیان غلظت بسیار زیاد بوده و به همین دلیل سرعت جذب بالا است، اما با کاهش غلظت از قدرت گرادیان غلظتی کاسته شده و سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند. درصد‌های کاهش COD پساب برای غلظت‌های، ۷۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ mg/L به ترتیب برابر با ۴۸ و ۶۲ و ۷۳ درصد بوده است. در دمای ۴۰°C درصد کاهش COD در حدود ۷۰٪ بوده که بالاترین درصد بدست آمده در دماهای مختلف آزمایش می‌باشد. درصد حذف برای دماهای

⁹ Van't Hoff

¹⁰ Gibbs - Helmholtz

۲۰ و ۳۰ تفاوت چندانی با یکدیگر نداشته و به ترتیب برابر با ۶۵/۲ و ۶۷/۶ درصد می‌باشد. در دمای بالا، میزان تحرک مواد آلاینده در پساب بیشتر است و به همین دلیل امکان برخورد آن‌ها به سطح گرافن و جذب روی آن بالاست. ممکن است در اثر افزایش دما، گرافن دچار تورم شده و لایه‌ها از هم باز شوند. این تورم باعث می‌شود تا فضا و در نتیجه سطح تا فضا و در نتیجه سطح بیشتری برای جذب درون ساختار داخلی جاذب ایجاد شود که باعث می‌شود مولکول‌های بزرگ بیشتر به داخل گرافن نفوذ کرده و در آن جذب شوند. به این روند میان‌افزایی^{۱۱} می‌گویند که یکی از عواملی است که بر جذب تاثیر گذاشته و بازده را افزایش می‌دهد.



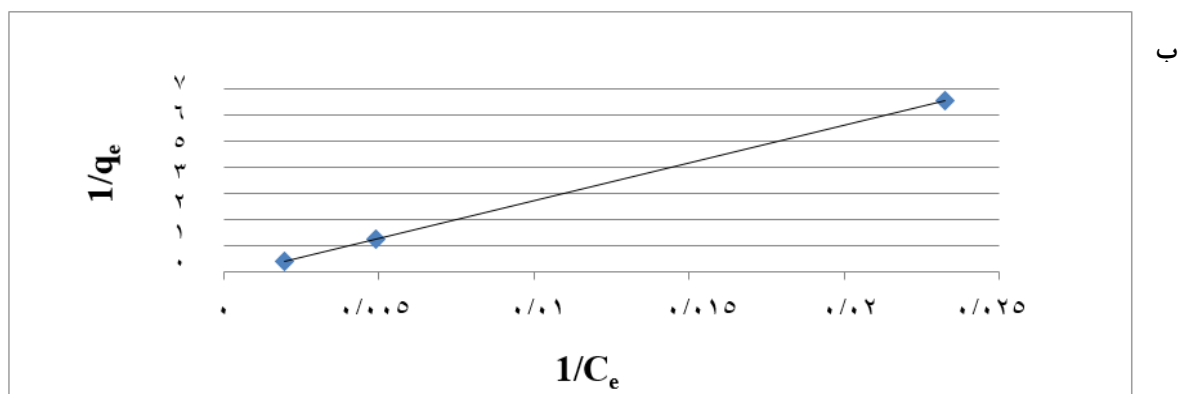
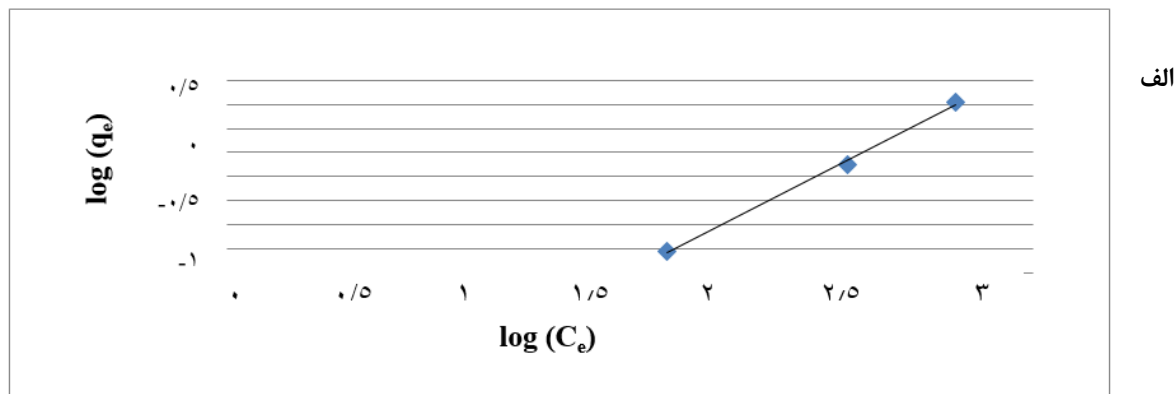
شکل ۲- درصد حذف COD برای غلظت‌های مختلف

۲-۳- بررسی همدماهای جذب

در شکل ۳ همدماهای جذب نشان داده شده‌اند. ضریب همبستگی^{۱۲} R^2 برای همدمای لانگمویر بهترین مقدار ممکن را نشان داده و رابطه‌ی خطی بسیار مطلوبی برای جذب قابل مشاهده است. در مدل همدمای فروندلیچ نیز ضریب همبستگی بسیار بالایی مشاهده شد. جدول ۱ مقادیر متغیرهای مربوط به دو همدمای نشان می‌دهد. در مدل همدمای فروندلیچ، مقدار n بیانگر میزان مطلوب بودن جذب است. n بین ۲ تا ۱۰ نشان دهنده جذب مطلوب و n بین ۱ تا ۲ نشان دهنده جذب عادی است. برای n های کوچکتر از ۱ جذب نسبتاً سخت انجام می‌شود. همانطور که مشخص است، این مقدار برای فرایند جذب بزرگتر از ۱ بوده که نشان دهنده‌ی جذب عادی و نسبی بر روی گرافن می‌باشد. همانگونه که از اعداد، جداول و نمودارها نیز مشخص است، جذب از همدماهای فروندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند و جذب نسبتاً معمولی است و این جذب معمولی به این علت است که فرایند جذب توسط گرافن به دلیل نیاز به متورم شدن لایه‌های گرافنی و امکان نفوذ مولکول‌های آروماتیک به داخل لایه‌ها فرایندی کند است که انتظار ما جذب مطلوب بود.

¹¹ Intercalation

¹² Correlation Coefficient



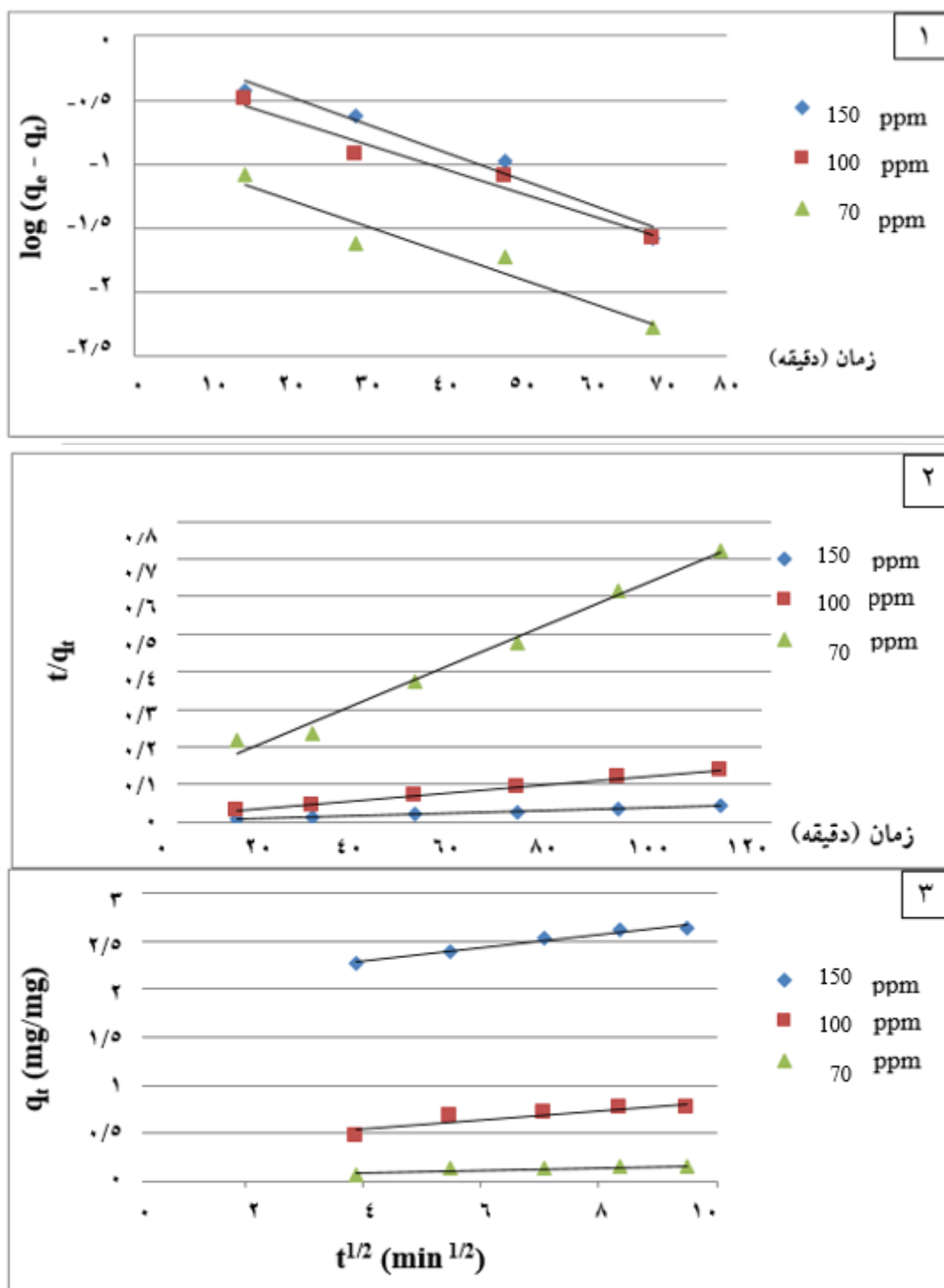
شکل ۳- الف) همدمای جذب (ب) همدمای لانگمویر

جدول ۱- مقادیر مربوط به همدمای جذب

لانگمویر		
R^2	q_m (mg/mg)	K_L (L/mg)
۱	۴/۷۹	$۶/۸ \times 10^{-۴}$
فروندلیچ		
R^2	K_F	N
۰/۹۹۶	۰/۰۰۲	۱/۲

۳-۳- بررسی سینتیک جذب

نمودارهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ بین ذره‌ای رسم شده و در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. بالاترین ضرایب همبستگی مربوط به معادله شبه مرتبه دوم و پایین‌ترین آن مربوط به معادله شبه مرتبه اول بدست آمده است. مقادیر متغیرهای محاسبه‌شده‌ی این معادلات در جدول ۲ آورده شده‌اند.



شکل ۴- مدل های سینتیک جذب (۱) شبه مرتبه اول، (۲) شبه مرتبه دوم و (۳) نفوذ بین ذره‌ای

جدول ۲- مقادیر مربوط به مدل‌های سینتیک جذب

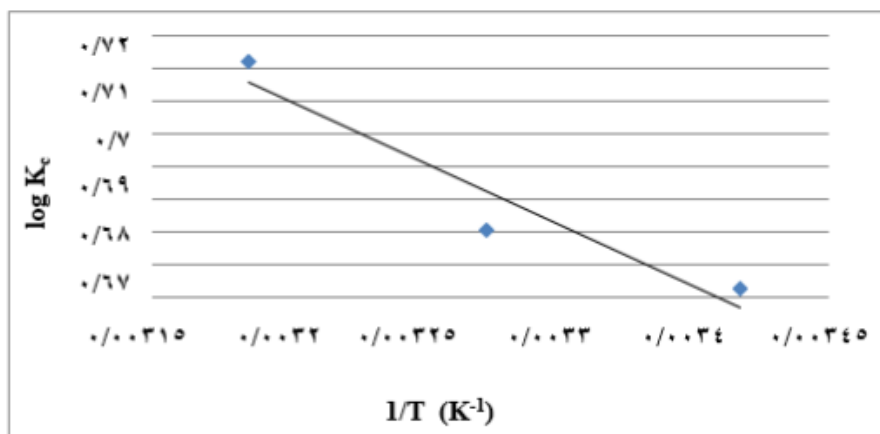
غلظت	شبه درجه یک			شبه درجه دو			نفوذ بین ذره‌ای		
	q_e (mg/g)	K^2 (min)	R^2	q_e (mg/g)	K^2 (g/(mg min))	R^2	C	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	R^2
۱۵۰	۹۵۰	۰/۱	۰/۹۶۶	۲۵۰۰	۱/۲	۰/۹۹۹	۲/۰۱	۰/۰۷	۰/۹۷۴
۱۰۰	۹۵۸	۰/۶۲	۰/۹۶۱	۸۳۳	۱/۱	۰/۹۹۸	۰/۳۴	۰/۰۵	۰/۸۲۷
۷۰	۹۵۵	۲	۰/۹۳۲	۱۷۸	۳/۲	۰/۹۸۷	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۷۸۷

۳-۴- بررسی ترمودینامیک جذب

جهت بررسی ترمودینامیک فرایند جذب، در سه دمای مورد آزمایش، 20°C ، 30°C و 40°C طبق معادله‌ی ۱۴ نمودار شکل ۵ رسم شده و از آن جهت بدست آوردن متغیرهای ترمودینامیک جذب بهره گرفته شد. جدول ۳ مقادیر این متغیرها را نشان می‌دهد.

مقدار ΔG منفی برای دماهای مختلف نشانگر این موضوع است که جذب در سیستم خودبخودی است. مقادیر مثبت به دست آمده برای متغیر ΔS ، بی‌نظم بودن جذب در سطح جامد/محلول در سیستم در طول فرایند جذب را نشان می‌دهد. این موضوع ممکن است به دلیل افزایش تورم گرافن با افزایش دما باشد که به نفع جذب است.

با محاسبه‌ی متغیر تغییرات آنتالپی (ΔH) از نمودار، عددی مثبت به دست آمد. می‌توان این‌طور بیان داشت که بر اثر جذب سطحی مولکول‌های آروماتیک بر سطح گرافن و برقراری بر همکنش‌های $\pi-\pi$ ، سطح انرژی آروماتیک‌ها و در نتیجه سطح انرژی سیستم یافته و باعث آزاد شدن گرما می‌شود. اما این مقدار انرژی جهت متورم کردن لایه‌ای گرافنی کافی نیست و با دادن گرما تورم صورت گرفته و جذب بهتر صورت می‌گیرد.



شکل ۵- ترمودینامیک جذب

جدول ۳- مقادیر مربوط به ترمودینامیک جذب

T(°C)	Log(k_c)	ΔH	ΔS	ΔG	میزان ضریب همبستگی
۴۰	۰/۷۱۶	۳۰۳۷/۷	۲۳/۴	-۴۲۷۱/۲۲۱	۰/۹۷۸
۳۰	۰/۶۹۰۱		۲۳/۴	-۴۰۳۷/۸۲	۰/۹۷۸
۲۰	۰/۶۸۱		۲۳/۴	-۳۸۰۴/۴۲	۰/۹۷۸

۴- نتیجه گیری

از بررسی داده‌ها اینگونه مشخص شد که افزایش غلظت و دما بر کارایی جاذب اثر مثبت داشته و حذف COD را بهبود می‌بخشد. در غلظت‌های بالا، نسبت پساب به سطوح فعال گرافن و گرادیان غلظت عوامل پیش‌برنده‌ی جذب بوده و در دماهای بالا افزایش جنبش مولکولی و تورم لایه‌های گرافن این اثر را داشته است. ضریب همبستگی R^2 برای همدمای لانگمویر بهترین مقدار ممکن را نشان داده و رابطه‌ی خطی بسیار مطلوبی برای جذب قابل مشاهده است و همچنین مقادیر n در همدمای فروندلیچ بزرگتر از ۱ بدست آمده که نشان‌دهنده‌ی جذب عادی و نسبی بر روی گرافن می‌باشد. در بخش سینتیک جذب بالاترین ضرایب همبستگی مربوط به معادله شبه مرتبه دوم و پایین‌ترین آن مربوط به معادله شبه مرتبه اول بدست آمده است. مدل سینتیکی شبه مرتبه ۲ بیشترین ضریب همبستگی را داشته و پس از آن مدل نفوذ بین‌ذره‌ای اینگونه بوده است که طبق مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد ساز و کار اصلی جذب، جذب سطحی بوده و اثر لایه‌ی مرزی اندک می‌باشد. از محاسبه‌ی ترمودینامیک جذب مقادیر ΔG منفی بدست آمده که خودبخودی و بی‌نظم بودن ساز و کار جذب را نشان می‌دهد. ΔS مثبت نشان می‌دهد گرافن جهت جذب بهتر نیاز به تورم با دما را دارد.

۵- منابع

- [1] Tantemsapya, N., Wirojanagud, W., and Sakolchai, S., "Removal of color, COD and lignin of pulp and paper wastewater using wood ash", *Songklanakarain J. Sci. Technol.*, 26 (Supl. 1), pp. 1-5, 2004.
- [2] Inbook, Rashed, M. N., Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, *licensee InTech.*, Chap. 7, pp. 167-172, 2013.
- [3] Muhammad, A., Shafeeq, A., Butt, M. A., Rizvi, Z. H., Chughtai, M. A., and Rehman, S., "Decolorization and removal of COD and bod from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (Aops)", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 03, pp. 453-459, 2008.
- [4] Kumar Gupta, V., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A., and Barakat, M. A., "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 193-194, pp. 24-32, 2017.
- [5] Yang, X., Li, J., Wen, T., Ren, X., Huang, Y., and Wang, X., "Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 422, pp. 118-123, 2013.
- [6] Pokhrel, D., and Viraraghavan, T., "Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review", *Science of the Total Environment*, 333, pp. 37-40, 2004.
- [7] Dastgheib, S. A., Karanfil, T., and Cheng, W., "Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters", *Carbon*, 42, pp. 547-550, 2004.
- [8] Ramesha, G. K., Vijaya Kumara, A., Muralidhara, H. B., and Sampath, S., "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, pp. 270-275, 2011.
- [9] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Ning Lau, C., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett.*, 8, pp. 902-905, 2008.

- [10] Guven Apul, O., Wang, Q., Zhou, Y. and Karanfil, T., "Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon", *Water Research*, No. 47, pp. 1648-1654, 2013.
- [11] دارابی، علی، انبیاء، منصور، ۱۳۸۴، "اصول طراحی مخازن همزن دار (میکسرها)"، دانشگاه علم و صنعت ایران، شابک: ۹۶۴-۴۵۴-۴۸۷-۰.
- [12] Al-Rashed, S. M., and Al-Gaid, A. A., "Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. (16), pp. 209-214, 2012.
- [13] Chung, H-K., Kim, W-H., Park, J., Cho, J. and Jeong, T-Y., "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, No. 28, pp. 241-246, 2015.
- [14] Fierro, V., Torne'-Ferna'ndez, V., Montane', D. and Celzard, A., "Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, No. 111, pp. 276-284, 2008.
- [15] Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA, "Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol.89(2), pp. 196-205, 2014 .