



Adsorption of Dibenzothiophene by Walnut Shell-Activated Carbon/Chitosan/Iron Nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics and Mass Transfer Modeling

Hakimeh Sharififard ^{1*}, Fatemeh Boostani ², Asghar Lashanizadegan ³, Parviz Darvishi ³

¹ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical Engineering, University of Yasuj, Yasuj, Iran

² M.Sc Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical Engineering, University of Yasuj, Yasuj, Iran

³ Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical Engineering, University of Yasuj, Yasuj, Iran

Received: 25 July 2023

Accepted: 29 Oct 2023

Abstract

Removing sulfur and sulfur compounds from liquid fuel is one of the most important research topics. In this research, activated carbon was prepared by chemical activation from walnut shells, then modified by iron nanostructure and chitosan separately and together, and used to remove dibenzothiophene from isooctane fuel. BET, EDX-SEM, and FTIR analyses were used to investigate the adsorbent. Equilibrium experiments showed that the adsorption process is a single layer, and the maximum adsorption capacity is 285.71 and 178.57 mg of dibenzothiophene per gram of adsorbent modified by iron nanostructure and per gram of adsorbent modified by iron nanostructure and chitosan, respectively. The results of kinetic data showed that the pseudo-second-order kinetic model is consistent with the experimental result. To determine mass transfer parameters, the mathematical model of film-pore-surface diffusion model was used by MATLAB software and it was observed that external mass transfer and pore diffusion stages are more important.

Keyword: Adsorption, Walnut Shell-Activated Carbon, Isooctane, Dibenzothiophene, Modeling.

* hakimeh.sharifi@gmail.com

جذب سطحی دی بنزوتیوفن توسط نانوکامپوزیت کربن فعال پوست گردو/کیتوسان/آهن: سینتیک، تعادل، ترمودینامیک و مدل سازی انتقال جرم

حکیمه شریفی فرد^{1*}، فاطمه بوستانی²، اصغر لشنی زادگان³، پرویز درویشی³

¹ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج

² دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج

³ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج

دریافت: 1402/05/03 پذیرش: 1402/08/07

چکیده

حذف گوگرد و ترکیبات گوگردی از سوخت مایع از بحث های تحقیقاتی می باشد. در این پژوهش، کربن فعال توسط فعال سازی شیمیایی از پوست گردو تهیه، سپس توسط نانوساختار آهن و پلیمر زیستی کیتوسان به صورت مجزا و با هم اصلاح و در جهت حذف دی بنزوتیوفن از سوخت ایزواکتان استفاده شد. آنالیزهای BET، EDX-SEM و FTIR جهت بررسی جاذب استفاده شد. آزمایش های تعادلی نشان داد که فرآیند جذب به صورت تک لایه و حداکثر ظرفیت جذب جاذب به ترتیب 285/71 و 178/57 میلی گرم دی بنزوتیوفن در گرم جاذب اصلاحی توسط نانوساختار آهن و در گرم جاذب اصلاحی توسط نانوساختار آهن و پلیمر کیتوسان می باشد. نتایج داده های سینتیکی نشان داد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با نتیجه تجربی همخوانی دارد. جهت تعیین پارامترهای انتقال جرم از مدل ریاضی نفوذ فیلم حفره سطح توسط نرم افزار MATLAB استفاده شد و مشاهده گردید مراحل انتقال جرم خارجی و نفوذ حفره ای در جذب دی بنزوتیوفن اهمیت بیشتری دارد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال پوست گردو، ایزواکتان، دی بنزوتیوفن، مدل سازی.

* hakimeh.sharifi@gmail.com

1- مقدمه

عمده‌ترین سوخت فسیلی مورد استفاده توسط بشر نفت خام است. نفت خام به صورت گسترده در تولید سایر سوخت‌ها نظیر گازوئیل، بنزین و سوخت جت جهت استفاده در بخش حمل و نقل مورد استفاده قرار می‌گیرد. وجود ناخالصی‌های موجود در این سوخت‌ها تأثیرات مخربی بر محیط‌زیست می‌گذارد. یکی از عوامل حضور ناخالصی در سوخت‌ها، گوگرد و ترکیبات آلی گوگردار می‌باشد. بیشترین ترکیبات گوگردی را می‌توان به چند دسته تقسیم کرد: مرکاپتان‌ها، دی‌سولفیدها، سولفیدها، مشتقات آلکیل‌دار، تیوفن‌ها، بنزوتیوفن‌ها که مقدار این ترکیبات بر اساس درصد وزنی گوگرد بین 0/1 تا 5 درصد متغیر است [1]. ترکیبات گوگردی به علت تشکیل باران‌های اسیدی و ذرات ریز جوی بسیار مورد توجه محققان محیط زیست قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، ترکیبات گوگردی به عنوان سم مبدل‌های کاتالیزوری در اتومبیل‌ها و پیل‌های سوختی شناخته شده‌اند. همچنین گوگرد منجر به خوردگی لوله‌های نفتی، پمپ‌های فلزی و تجهیزات تصفیه خانه‌ها می‌شود. احتراق گوگرد در سوخت‌های مورد استفاده در اتومبیل‌ها باعث نشر گازهای اکسید گوگرد می‌شود، که عامل اصلی تشکیل باران‌های اسیدی است، که در نتیجه باران‌های اسیدی منجر به نابودی ساختمان‌ها، ایجاد خاک‌های اسیدی و از بین رفتن جنگل‌ها و سایر اکوسیستم طبیعی می‌شود [2]. گوگردزدایی به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد، این روش‌ها بر پایه‌ی جداسازی فیزیکی و واکنش شیمیایی می‌باشد. به طور کلی در صنعت گوگردزدایی به دو روش سنتی و مدرن صورت می‌پذیرد [3]. تصفیه هیدروژنی یک فرآیند متداول جهت حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی مایع می‌باشد که بر پایه‌ی روش‌های سنتی استوار است. شیوه‌های نوین گوگردزدایی نیز شامل گوگردزدایی از طریق اکسیداسیون، گوگردزدایی با آب فوق بحرانی، گوگردزدایی استخراجی، حذف ترکیبات گوگردی با استفاده از باکتری، جذب سطحی به واسطه‌ی جاذب‌هایی که ترکیبات گوگردی را به صورتی گزینشی حذف می‌کنند، می‌باشد. با توجه به عملکرد بالا (به‌ویژه در غلظت‌های پایین آلاینده) فرآیند جذب سطحی و همچنین کنترل آسان، مصرف انرژی کمتر و هزینه عملیاتی پایین‌تر، این روش نسبت به سایر روش‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرآیند جذب سطحی در اطراف ذره جامد (جاذب) طی مراحل زیر صورت می‌گیرد: مرحله اول نفوذ توده¹ یا توده‌ای: در این مرحله مولکول‌ها/یون‌های جذب‌شونده خود را از فاز محلول به فیلم اطراف ذره جاذب رسانده که به طور معمول با سرعت بسیار بالایی انجام می‌شود. مرحله دوم نفوذ فیلمی یا خارجی: در نفوذ خارجی یا فیلمی مولکول‌ها/یون‌های جذب‌شونده به وسیله‌ی نفوذ از درون فیلم مایع احاطه کننده ذرات جاذب خود را به سطح خارجی ذره می‌رسانند. مرحله سوم نفوذ درون ذره‌ای: مولکول‌ها/یون‌های جذب‌شونده به سمت مراکز جذب موجود در سطح خارجی و دیواره حفرات و خود حفرات حرکت می‌کنند. نفوذ درون ذره‌ای شامل دو نوع مکانیسم نفوذ حفره‌ای و سطحی است که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. مرحله چهارم جذب سطحی است که شامل برهم‌کنش مولکول‌ها/یون‌های جذب‌شونده با مراکز جذب فعال موجود در سطح خارجی و یا داخلی (حفرات) جاذب می‌باشد. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند فیزیکی، شیمیایی، تبادل یونی، رسوب‌دهی و یا تشکیل کمپلکس باشند [4]. فرآیند جذب سطحی در اطراف ذره جاذب در طرحواره² (1پ، ارائه شده در پیوست) نشان داده شده است [5]. از جمله پارامترهای مهم در افزایش بازدهی جذب سطحی میتوان به مساحت سطح ویژه بالا، ساختار جاذب و

¹ Bulk

² Schema

مقاومت مکانیکی و شیمیایی جاذب اشاره نمود. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد جاذب کربن فعال، این جاذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از مهمترین مشخصه‌ی جاذب کربن فعال، در دسترس و ارزان بودن مواد اولیه جهت تهیه آن (پسماند کشاورزی و صنعتی)، مساحت سطح ویژه بالا می‌باشد. جهت تهیه کربن فعال از پسماندهای کشاورزی و یا صنعتی با میزان کربن بالا از روش فعال‌سازی فیزیکی، شیمیایی یا ترکیبی از این دو استفاده می‌شود [6-7]. روش‌های مختلفی جهت بهبود ظرفیت و افزایش بازدهی جذب سطحی کربن فعال از جمله استفاده از پلیمرهای زیستی و نانوساختارها در مقالات پیشنهاد شده است [8]. از جمله پلیمرهای زیستی بسیار مطرح امروزه کیتوسان است که از دی استیل‌زدایی کیتین بدست می‌آید. کیتوسان یکی از ترکیبات آلی امیدوارکننده است که برای کاربردهای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. وجود گروه‌های NH_2 و OH - در ساختار مولکولی آن منجر به ایجاد مکان‌های جذب برای جذب سطحی آلاینده‌های مختلف می‌شوند. کیتوسان به دلیل مقرون به صرفه بودن، فرآیند پلیمریزاسیون و عامل‌دار شدن ساده‌تر و پایداری خوب، برای اهداف جذب از جمله اصلاح سطحی جاذبهای مطرح از جمله کربن فعال مفید است [9].

برپایه مطالعات ما و مرور کارهای پژوهشی صورت گرفته مشخص می‌شود که اگر چه در زمینه جذب DBT با کربن فعال و یا کربن فعال اصلاح شده با آهن مطالعاتی صورت گرفته است [10-11]، ولی مطالعاتی اندکی در زمینه بررسی جذب سطحی ترکیبات گوگرددار از جمله DBT با کامپوزیت کربن فعال و کیتوسان انجام شده است [12-13]. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که تاکنون مطالعات کمی در زمینه مدلسازی و تعیین ضرایب انتقال جرمی جذب سطحی ترکیبات گوگردی توسط کربن فعال صورت پذیرفته است و اغلب مطالعات در جهت تهیه این جاذب از مواد اولیه متفاوت و شناسایی عملکرد این جاذب‌ها بوده است [10-11]. هدف این پژوهش سنتز کامپوزیت کربن فعال عامل دار شده با آهن/کیتوسان و مدلسازی فرآیند انتقال جرم جذب سطحی دی‌بنزوتیوفن (DBT) از مدل سوخت مایع ایزواکتان با کربن فعال عامل دار شده با آهن (AC_1) و نانوکامپوزیت کربن فعال عامل دار شده با آهن/کیتوسان (AC_2) می‌باشد.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

پوست گردو از فروشگاه‌های خشکبار یاسوج جمع‌آوری شد و پس از شستشو با آب مقطر، به مدت 72 ساعت در دمای اتاق خشک شد. پس از خشک شدن آن را آسیاب کرده و پودر با اندازه ذرات با مش 25-30 با استفاده از تکان دهنده الک‌دار تهیه شد. پوست میگو جمع‌آوری شده با آب به طور کامل شست‌وشو داده شد. سپس به مدت یک روز در معرض نور خورشید قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. پوسته‌های خشک شده میگو با خردکن به طور کامل آسیاب شد که پودر حاصل به وسیله الک با مش 20 غربال و در نهایت 100 گرم پودر برای استخراج کیتوسان مورد استفاده قرار گرفت. ماده‌ی فعال‌ساز فسفریک اسید (درجه خلوص 85 درصد)، دی‌بنزوتیوفن، آهن (III) کلرید، اسید کلریدریک 37%، هیدروکسید سدیم، سالیسیلیک اسید و اتانول نیز استفاده شدند که همگی از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند.

2-2- تولید کربن فعال، کیتوسان و اصلاح کربن فعال

پودر پوست گردو را جهت فعال سازی با فسفریک اسید با نسبت جرمی 6 آغشته کرده و مخلوط حاصل به مدت 4 ساعت روی همزن مغناطیسی حرارتی³ در دمای 40°C هم زده شد. بعد از فیلتراسیون، پوست گردو آغشته به اسید (ماده اولیه) به مدت 72 ساعت جهت خشک شدن در آون تحت شرایط دمایی 105°C قرار گرفت. ماده اولیه خشک شده در ظرف اتوکلاو فولادی ضد زنگ ریخته شد و به مدت 1 ساعت در تماس با گاز نیتروژن جهت خروج هوا قرار گرفت. سپس فرآیند کربونیزاسیون با قرار دادن اتوکلاو در کوره الکتریکی (آذرکوره، F11L-1250) در دمای 400 درجه سلسیوس به مدت 2 ساعت انجام شد. بعد از خاموش شدن کوره و خنک شدن اتوکلاو، کربن فعال (AC) تولید شده از اتوکلاو خارج شد و با آب مقطر با دمای نزدیک به جوش مورد شستشو قرار داده شد تا زمانی که pH آب حاصل از شستشو به یک مقدار ثابت برسد و سپس در آون با دمای 105°C خشک شد. کیتوسان از پوست میگو مطابق با روش ارائه شده در مقاله شریفی فرد و همکاران تهیه شد [14].

به منظور اصلاح کربن فعال با گروه های آهنی در ابتدا 5 گرم کربن فعال را وزن کرده و به 100 میلی لیتر محلول 2 مولار آهن کلرید اضافه نموده، و مخلوط حاصل سپس به مدت 60 دقیقه در دمای محیط تحت امواج التراسونیک (التراسونیک بکر⁴، مدل vclean1-L09) قرار گرفت (در بازه های 15 دقیقه ای). سپس کربن فعال آغشته به آهن را با کاغذ صافی جدا نموده و چندین بار با آب مقطر مورد شستشو قرار داده تا pH آب حاصل از شستشو ثابت شود. سپس جاذب AC₁ به منظور خشک کردن در آون قرار داده شد.

به منظور اصلاح کربن فعال با کیتوسان و گروه های آهنی در مرحله اول 5 گرم کیتوسان را وزن نموده و در 250 میلی لیتر محلول 2 مولار آهن کلرید غوطه ور ساخته، و سپس برای ایجاد یک محلول ژل مانند به مدت 90 دقیقه (در بازه های 15 دقیقه ای) تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. در مرحله دوم، 7/5 گرم کربن فعال توزین شد و به محلول کیتوسان-آهن کلرید اضافه گردید و مخلوط حاصل در دمای محیط تحت امواج التراسونیک به مدت 90 دقیقه قرار گرفت. مخلوط ژل مانند کیتوسان-آهن کلرید-کربن فعال به صورت قطره قطره به حمام 0/7 مولار NaOH اضافه شد. دانه های کامپوزیت کربن فعال-کیتوسان-آهن حاصل با فیلتراسیون از حمام NaOH جدا شده و با آب مقطر تا رسیدن به pH ثابت مورد شستشو قرار گرفت [14]. سپس جاذب اصلاح شده AC₂ جهت خشک شدن در آون قرار داده شد.

3-2- آنالیزهای شناسایی جاذب ها

بازدهی تولید کربن فعال از طریق نسبت وزنی کربن فعال تولید شده به وزن ماده ای اولیه بدست می آید [15]. به منظور تعیین جرم حجمی توده ای از روش ارائه شده در مقاله شریفی فرد و همکاران [16] استفاده شد. میزان خاکستر نمونه کربن فعال سنتز شده مطابق با استاندارد [17] تعیین شد. جهت تعیین pH_{SUS} مقدار 0,1 گرم از جاذب در 50 سی سی آب دوبار تقطیر با pH حدود 7 اضافه شد و به مدت 24 ساعت با سرعت 180 دور بر دقیقه هم زده شد. پس از فیلتراسیون، pH نهایی اندازه گیری شد و به عنوان pH_{SUS} گزارش شد. مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و قطر متوسط حفرات کربن فعال تولید شده با استفاده از هم دماهای جذب و دفع نیتروژن در دمای 72 کلین با تئوری BET⁵ محاسبه شدند (دستگاه مورد استفاده: Quantachrome Nova 1000). به منظور

³ Heater stirrer

⁴ Backer

⁵ Brunauer-Emmett-Teller

شناسایی گروه‌های عاملی سطح کربن فعال تولید شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ($FTIR^6$) با دستگاه مدل NEXUS 670 استفاده شد. همچنین مورفولوژی سطح و تخلخل جاذب‌های سنتز شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^7) مدل TESCAN-Vega3 که مجهز به آنالیز EDX می‌باشد، مورد بررسی گرفت.

4-2- آزمایش‌های جداسازی DBT

ابتدا توانایی جذب DBT کربن فعال سنتز شده قبل و بعد از اصلاح‌های انجام شده مقایسه شد. جهت انجام این مقایسه در 3 ارلن مقدار 25 میلی لیتر محلول DBT با غلظت 100 ppm (C_{ini}) ریخته شد و سپس مقدار 0/05 گرم از سه جاذب تهیه شده به آن اضافه گردید. سپس ارلن‌ها به مدت 4 ساعت با سرعت 100 دور بر دقیقه در تکان‌دهنده⁸ در دمای $25^\circ C$ و فشار محیط هم زده شدند. در ادامه محتوی داخل ارلن‌ها به وسیله‌ی کاغذ صافی فیلتر شده و محلول زیر کاغذ صافی جهت تعیین غلظت DBT باقیمانده در محلول توده (C_b (ppm)) توسط دستگاه UV-vis (z-2000, Hitachi) استفاده شد. نتایج داده‌های حاصل نشان داد که کربن فعال سنتز شده (AC) قادر به حذف 8/80 درصد DBT از سوخت مایع است و با اصلاح با آهن (AC_1) توانایی جذب آن به 98٪ و با کیتوسان-آهن (AC_2) توانایی جذب آن به 93/2 درصد رسیده است. در ادامه آزمایش‌های سینتیکی و تعادلی با جاذب‌های AC_1 و AC_2 انجام شد.

جهت انجام آزمایش‌های تعادلی 0/025 لیتر (V) محلول DBT در غلظت‌های اولیه 50، 100، 150، 200 و 300 تهیه شد. سپس 0/05 گرم (m) از جاذب‌های AC_1 و AC_2 را به هر کدام از این محلول‌ها اضافه نموده و به مدت 24 ساعت در تکان‌دهنده با سرعت 100 دور بر دقیقه در فشار محیط هم زده شدند. سپس محلول‌ها با کاغذ صافی فیلتر شده و محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت نهایی توسط دستگاه UV-vis بررسی شد که این غلظت باقیمانده (C_b (ppm)) برای محاسبه q (مقدار DBT جذب شده بر روی سطح جاذب) استفاده شد. آزمایش‌ها در سه دمای $25^\circ C$ ، $35^\circ C$ و $45^\circ C$ انجام شدند.

$$q = \frac{V(C_{ini} - C_b)}{m} \quad (1)$$

آزمایش‌های سینتیکی جهت بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب جاذب‌ها و تعیین سینتیک واکنش و پارامترهای انتقال جرمی به شرح زیر انجام شد: 0/05 گرم جاذب به 25 میلی لیتر محلول دی‌بنزوتیوفن (با غلظت 100 میلی گرم بر لیتر) در 9 ارلن به صورت جداگانه اضافه شد. سپس این ارلن‌ها برای مدت زمان‌های 5 تا 360 دقیقه در تکان‌دهنده با سرعت 100 دور بر دقیقه در دمای $25^\circ C$ و فشار محیط قرار داده شدند. بعد از سپری شدن این زمان‌ها، محتوی ارلن‌ها فیلتر شدند و غلظت باقیمانده DBT در محلول توده با استفاده از دستگاه UV-vis تعیین شد. مقدار جذب شده توسط جاذب (q) به وسیله‌ی رابطه‌ی (1) تعیین و مورد بررسی قرار گرفت.

4-2- مدل‌سازی ریاضی فرآیند

⁶ Fourier-transform infrared spectroscopy

⁷ Scanning electron microscope

⁸ Shaker incubator

هر دو مرحله نفوذ خارجی و نفوذ داخلی جهت یک بررسی دقیق و توصیف کامل از انتقال جرم در فرآیند جذب سطحی بر روی یک ذره جاذب باید در نظر گرفته شوند. در این مطالعه، یک مدل ریاضی در برگیرنده نفوذ داخلی (نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی) و نفوذ خارجی با نام مدل نفوذ فیلم-حفره-سطح⁹ ارائه شده است. فرضیات در نظر گرفته شده عبارتند از: (1): محلول تنها حاوی یک جزء جذب‌شونده است. (2): غلظت جذب‌شونده در زمان شروع فرآیند (لحظه صفر) در داخل محلول کاملاً یکنواخت و در روی سطح ذره جاذب صفر است. (3): در داخل ذره جاذب جهت نفوذ فقط شعاعی می‌باشد (مدل یک بعدی است). (4): سیستم در شرایط هم‌دما کار می‌کند؛ چنین فرضی در مواردی که جذب سطحی از محلول رقیق انجام می‌شود، درست است. (5): ذرات جاذب کروی شکلند و همچنین این ذرات از نظر اندازه، چگالی و تخلخل همگن می‌باشند [5]. از جمله محدودیت‌های این مدل این است که ذرات جاذب باید از توزیع انداز ذره بسیار یکنواختی برخوردار باشند که شاید در ابتدای فرآیند اینگونه باشد، اما در حین فرآیند امکان خرد شدن ذرات جاذب وجود دارد که باعث کاهش یکنواختی توزیع اندازه ذرات جاذب می‌شود. رابطه‌ی موازنه جرم جهت انتقال جزء جذب‌شونده DBT در فاز توده مایع تا سطح جاذب (مرحله انتقال جرم خارجی) در رابطه 2 ارائه شده است:

$$-V \frac{dC_b}{dt} = \frac{3m}{R_p \rho_p} k_f (C_b - C_p)|_{r=R_p} \quad (2)$$

در این معادله m (kg) و V (m³) جرم جاذب و حجم محلول است، همچنین پارامترهای C_b (mg) و C_p (mg cm⁻³) به ترتیب غلظت جذب‌شونده در حفره جاذب و توده مایع می‌باشند. R_p (m) شعاع ذره جاذب و ρ_p (g cm⁻³) چگالی ذره جاذب می‌باشد. ضریب انتقال جرم نفوذ فیلمی (خارجی) با k_f نشان داده شده است. در حالت کلی، رابطه ریاضی موازنه جرم در یک نقطه از سطوح داخلی و خارجی ذره جاذب جهت جذب DBT، که در برگیرنده‌ی هر دو مقاومت نفوذ سطحی و حفره‌ای است، و همچنین به صورت موازی با هم دخالت دارند با معادله (3) بیان می‌شود:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_p \varepsilon_p r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + \frac{\rho_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s (1 - \varepsilon_p) r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3)$$

پارامترهای D_p (m² s⁻¹) و D_s (m² s⁻¹) به ترتیب ضرایب نفوذ حفره‌ای و سطحی جذب‌شونده در ذره جاذب، ρ_p (kg m⁻³) و ε_p به ترتیب چگالی و تخلخل ذره جاذب می‌باشند. پارامترهای C_p (kg m⁻³) و q (kg kg⁻¹) به ترتیب مقدار غلظت جذب‌شونده در داخل حفره‌های جاذب و مقدار جذب‌شونده روی سطح ذره جاذب هستند. شرایط اولیه و مرزی برای حل این معادله به صورت زیر بیان می‌شود:

$$@ t = 0 \quad C_p(r) = 0; \quad q(r) = 0 \quad C_b = C_{ini} \quad (4)$$

$$@ r = 0 \quad \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_t = 0 \quad (5)$$

$$@ r = R_p \quad D_p \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial r} + \rho_p D_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (C_b - C_p) \quad (6)$$

جهت تعیین مقدار پارامتر q و ارتباط آن با C_p (mg cm⁻³) می‌توان از ایزوترم تعادلی $q=f(C_p)$ استفاده کرد.

2-5-1- روش حل معادلات انتقال جرم

⁹ Film-Pore-Surface Diffusion Model (FPSDM)

برای حل عددی معادلات مدل نفوذ فیلم-حفره-سطح (معادلات 3 و 4) از روش خط MOL^{10} که توسط سیزر¹¹ ارائه شده است، استفاده شد. این روش فقط جهت حل معادلات $IBVP^{12}$ به کار برده می‌شود. در این پژوهش معادله‌های PDE تابعیت زمانی و مکانی دارند، مشتقات مکانی باز شده و مشتق زمانی به همان شکل در معادلات باقی می‌ماند. با استفاده از کدنویسی به وسیله نرم افزار MATLAB 7.12.0 (R2011.A) دستگاه معادلات ODE حاصل حل می‌شوند و تغییرات غلظت جذب‌شونده در محلول توده (C_b ($kg\ m^{-3}$)) بر حسب زمان محاسبه می‌شود [5]. در سیستم‌های ناپیوسته برای داشتن یک حدس اولیه از ضریب انتقال جرم خارجی و ضرایب نفوذ حفره‌ای و سطحی روش‌های مختلفی در مقالات ارائه شده است، که به طور معمول از شیب اولیه منحنی نزولی غلظت بر حسب زمان رابطه (7) برای ضریب انتقال جرم خارجی (k_f) و از رابطه (8) برای ضریب نفوذ حفره‌ای استفاده می‌شود [18-20].

$$\left[\frac{d(C_{bini})}{dt} \right]_{t=0} = -k_f S_s \quad (7)$$

$$D_p = \frac{D_{AB}}{\tau_p} \quad (8)$$

S_s با فرض کروی بودن ذرات جاذب، از طریق رابطه $S_s = 6M/(d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p))$ به دست می‌آید که در آن M نسبت جرم جاذب به حجم محلول جذب‌شونده ($kg\ m^{-3}$)، d_p قطر متوسط ذرات جاذب (m)، و ρ_p ($kg\ m^{-3}$) و ε_p به ترتیب چگالی و تخلخل ذره جاذب می‌باشند. در این معادله پارامتر D_{AB} ($m^2\ s^{-1}$) ضریب نفوذ مولکولی دو جزئی جذب‌شونده در ایزواکتان است که می‌توان از معادله‌ی وایلک-چانگ¹³ برای محاسبه آن استفاده کرد. τ_p ضریب پیچش¹⁴ می‌باشد که مقداری تجربی و برابر با نسبت طول مسیر واقعی نفوذ به طول مسیر مستقیم نفوذ است [5] و در این مطالعه برای محاسبه آن از رابطه پیشنهادی توسط میرس و مکی¹⁵ استفاده شده است:

$$\tau_p = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (9)$$

مطالعه مقالات مشخص کرده است که D_s ($m^2\ s^{-1}$) معمولاً 1 تا 4 مرتبه کوچکتر از D_p ($m^2\ s^{-1}$) است؛ تخمین اولیه‌ی مطلوبی از ضریب نفوذ سطحی D_s توسط رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$D_s = \frac{D_p \varepsilon_p}{(\partial q / \partial C) \rho_p} \quad (10)$$

در این مطالعه با استفاده از دستور `fminsearch` داده‌ها برازش شدند. از طریق حداقل کردن مقدار RMS^{16} بهترین منحنی منطبق شونده به عنوان تابع هدف به دست می‌آید. RMS بیانگر اختلاف بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط معادله ریاضی می‌باشد. تابع هدف کاربردی در برازش توسط رابطه (11) ارائه شده است که در این معادله N تعداد نقاط آزمایش در منحنی نزولی غلظت جزء جذب‌شونده بر حسب زمان می‌باشد.

¹⁰ Method of line

¹¹ Schiesser

¹² Initial boundary value problem

¹³ Wilke-Chang

⁵ Tortuosity Factor

⁶ Meares and Mackie

⁷ Root Mean Square

$$RMS = 100 \times \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{c_{b,t|_{cat,i}}}{c_{b,t|_{exp,i}}} \right)^2} \quad (11)$$

3- نتیجه‌ها و بحث

3-1- شناسایی مشخصات کربن فعال سنتز شده و جاذب‌های اصلاح شده

در جدول 1 بازده فرآیند تولید کربن فعال، درصد خاکستر، جرم حجمی توده‌ای جاذب و pH_{SUS} برای کربن فعال سنتز شده از پوست گردو ارائه شده است. بازدهی فرآیند تولید کربن فعال در محدوده قابل قبولی می‌باشد [21]. میزان خاکستر کربن فعال تولید شده نیز پایین است که می‌تواند بیانگر خلوص قابل قبول آن باشد [7]. مقدار pH_{SUS} بیانگر سطح اسیدی کربن فعال تولید شده است. با توجه به داده‌های تخلخل‌سنجی حاصل از آنالیز BET مشاهده می‌شود که کربن فعال سنتز شده دارای تخلخل بسیار بالای است و نمودار BJH (شکل 1، الف) بیانگر ساختار مزوحفره کربن فعال سنتز شده است. طبق داده‌های جدول 1، فرآیند اصلاح توسط آهن کلرید و کیتوسان باعث کاهش مساحت سطح ویژه کربن فعال شده است که علت این عامل را می‌توان انسداد منافذ توسط پلیمر کیتوسان و نانوساختارهای آهن تشکیل شده بر روی سطح آن دانست [22-23]. اندازه قطر متوسط حفرات نیز در محدوده مناسب برای جذب DBT (در محدوده 1nm) به دلیل اندازه مولکولی قابل مقایسه با منافذ ریز می‌باشد [10].

جدول 1- ویژگی‌های فیزیکی جاذب AC₂ و AC₁، AC

ویژگی فیزیکی جاذب AC			
229			جرم حجمی (kg m ⁻³)
46/6			بازده (%)
7			خاکستر (%)
4/632			pH _{SUS}
نتایج آنالیز BET			
AC ₂	AC ₁	AC	
950/41	1181/6	1223/6	مساحت سطح ویژه (m ² g ⁻¹)
0/615	0/857	0/8819	حجم کل حفرات (cm ³ g ⁻¹)
2/588	2/901	2/883	قطر متوسط حفرات (nm)

طیف‌های EDX جاذب‌های AC₂ و AC₁، AC در شکل 2 پ (ارائه شده در پیوست) ارائه شده است که بیانگر حضور آهن در ساختار AC₁ و حضور آهن و نیتروژن در ساختار AC₂ می‌باشد. درصد جرمی نیتروژن در کربن فعال 11/9٪ می‌باشد که بعد از اصلاح با کیتوسان به 15 درصد افزایش یافته است که بیانگر اصلاح موفق سطح کربن فعال با کیتوسان می‌باشد. طیف حاصل از آنالیز FTIR کربن فعال سنتز شده و نمونه‌های اصلاح شده در شکل 3 پ نشان داده شده است. در شکل 3 پ (الف) که طیف کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد، پیک در ناحیه 3300 حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیبات فنولی و هیدروکسی مربوط به کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه 2600 مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک در ترکیبات لاکتونی است. پیک در ناحیه 1690 مربوط به ارتعاشات کششی C=O است که به گروه‌های فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک اختصاص داده شده است. پیک در

نزدیکی ناحیه‌ی 1570 مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ یا حلقه‌ی آروماتیک در پوست گردو می‌باشد. پیک در ناحیه 1080-1180 به فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید فسفریک اختصاص دارد [24]. پیک در ناحیه 800-500 مربوط به ارتعاشات کششی $C-C$ می‌باشد. [25-26]. همچنین در شکل 3 پ (ب) پیک در ناحیه 3300 حضور گروه هیدروکسی مربوط به ترکیبات فنولی و هیدروکسی مربوط به کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه 1700 مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ است که به گروه‌های فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک اختصاص داده شده است. پیک در نزدیکی ناحیه 1580 مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ می‌باشد. پیک در ناحیه 1200-1080 مرتبط با فسفات‌های ناشی از فعال شدن ماده اولیه با اسید فسفریک است [24]، که می‌توان آن را به ارتعاشات کششی $P=O$ ، ارتعاشات کششی $C-O$ در پیوند $C-O-P$ و پیوند $P=OOH$ اختصاص داد [27]. پیک در ناحیه 500-750 را می‌توان به ارتعاشات کششی $Fe-O$ و $C-O-Fe$ اختصاص داد [14]. به دلیل اثر اصلاح شده با اجزای آهن به علت افزایش بارهای مثبت کربن فعال به واسطه‌ی Fe^+ ، بهبود جذب گوگرد انتظار می‌رود. بارهای مثبت آهن تمایل به یون‌های گوگرد با بار منفی دارند، بنابراین مقدار حذف ناخالصی افزایش می‌یابد. در شکل 3 پ (ج) در تجزیه تحلیل طیفی جاذب کربن فعال-کیتوسان-نانوساختار آهن پیک در ناحیه 3200 به ارتعاشات کششی $O-H$ و یا به ارتعاشات کششی $N-H$ مرتبط است. پیک در ناحیه 2600 مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ است که به گروه‌های فنولیک، لاکتون و کربوکسیلیک اختصاص داده شده است. پیک در ناحیه 1570-1690 ارتعاشات خمشی $N-H$ را نشان می‌دهد که به گروه‌های آمینی کیتوسان (NH_2 -) اختصاص می‌یابد. پیک در ناحیه 1190 مرتبط با فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید فسفریک است [24، 27]. همچنین پیک در ناحیه 870-470 را می‌توان به پیوندهای $C-O-Fe$ و $O-Fe$ اختصاص داد. پیک مشاهده شده در ناحیه 1690 فعل و انفعالات شیمیایی بین یون‌های آهن/گروه-های آمینی کیتوسان و گروه‌های اکسیژن‌دار کربن فعال را تأیید می‌کند [14، 28، 29].

3-2- نتایج داده‌های تعادلی فرآیند جذب

از مطالعات تعادلی جهت تعیین ظرفیت جاذب استفاده می‌شود. از این رو بررسی ایزوترم جذب تعادلی در طراحی یک فرآیند جذب سطحی پر اهمیت می‌باشد. نتایج حاصل از آزمایش‌های تعادلی با مدل‌های لانگمویر، فرنلچ و دووینین-رادوشکویچ برازش شدند¹⁷. معادلات ریاضی این مدل‌ها در رابطه‌های 12، 13 و 14 ارائه شده‌اند.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_p}{1 + K_L C_p} \quad (12)$$

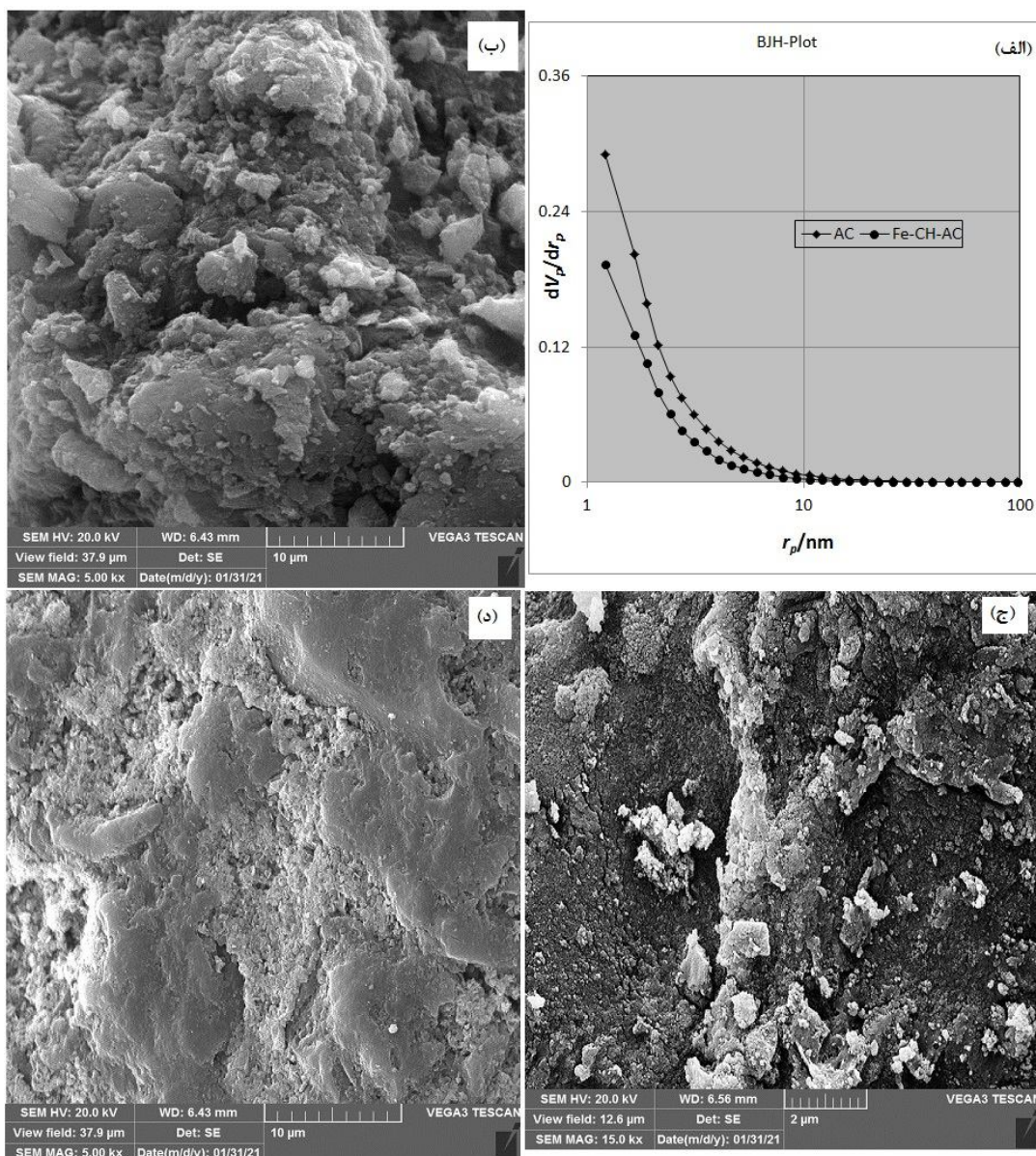
$$q_e = K_F C_p^{1/n} \quad (13)$$

$$q_e = q_{max} \exp(-B \varepsilon^2) \quad (14)$$

در این روابط q_e مقدار DBT جذب شده بر واحد جرم جاذب در لحظه تعادل (mg/g)، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب جاذب متناظر با پوشش تک لایه‌ای کامل می‌باشد، یا به عبارت دیگر ظرفیت جذب سطحی بیشینه (mg/g) می‌باشد. K_L مقدار ثابت تعادل لانگمویر و K_F مقدار ثابت تعادل فرنلچ هستند که به ترتیب بیانگر انرژی آزاد جذب و ظرفیت

¹⁷ Data Fitting

نسبی جاذب می‌باشند. پارامتر ϵ پتانسیل پلانی است که با غلظت تعادلی C_p ارتباط دارد و پارامتر B به انرژی آزاد متوسط جذب سطحی در ازای هر مولکول جذب‌شونده (E) مرتبط است.



شکل 1- (الف) نمودار BJH جاذب‌های سنتز شده؛ (ب) تصاویر SEM جاذب‌های ب: AC؛ ج: AC_1 ؛ د: AC_2

در جدول 2 اطلاعات به دست آمده از این سه مدل در دمای 25°C که شامل ثوابت و ضریب رگرسیون مربوط به این ایزوترم‌ها می‌باشد، ارائه شده‌است. با توجه به نتایج و شکل 4 پ (ارائه شده در پیوست) مدل لانگمویر با داده‌های تجربی تطابق بیشتری دارند. ایزوترم جذب لانگمویر در حقیقت برآوردی از وجود پوشش تک لایه‌ای مواد جذب‌شونده بر روی سطح خارجی مواد جاذب را ارائه می‌دهد. با استفاده از این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب ($q_{\max}$) را برای جاذب می‌توان محاسبه نمود. در حقیقت این مقدار نشان می‌دهد که در صورت فراهم بودن شرایطی از جمله زمان

کافی جهت تماس بین جاذب و جذب شونده و در نهایت به تعادل رسیدن فرآیند جذب، مقدار مواد جذب شونده بر واحد جرم جاذب می تواند به اندازه ی مقدار q_{max} جذب شود، که این مطلب نشان دهنده ی پوشش یک لایه از جذب شونده بر روی سطح جاذب می باشد. در این قسمت با بررسی این ایزوترم بیشترین مقدار جذب مشاهده شده برای جاذب AC_1 و AC_2 به ترتیب 285/71 و 178/57 میلی گرم بر گرم محاسبه شد که قابل مقایسه با حداکثر ظرفیت جذب دیگر جاذب ها از جمله MOF (Cu-BTC)/Graphene nano-composite (46/2 میلی گرم بر گرم)، کربن فعال سنتز شده از پلی استایرن و اصلاح شده با مس (90 میلی گرم بر گرم)، نانوکامپوزیت $NiFe_2O_4 - SiO_2$ (38/6 میلی گرم بر گرم)، گرافن دوپ شده با نیتروژن (73/4 میلی گرم بر گرم) و کربن فعال تهیه شده از ضایعات پلی اتیلن ترفتالات (49/56 میلی گرم بر گرم) می باشد [30-34]. برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی، آزمایش تعادلی در سه دمای مختلف انجام شد و نتایج حاصل توسط ایزوترم تعادلی لانگمویر تطبیق داده شدند و پارامترهای این مدل در هر دما تعیین شدند (شکل 5 پ و جدول 1 پ (ارائه شده در پیوست)). به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔG° (kJ mol^{-1})، ΔH° (kJ mol^{-1}) و ΔS° ($\text{KJ} (\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})$) که به ترتیب عبارتند از تغییر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، و آنتروپی از رابطه های زیر استفاده شد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (15)$$

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

جدول 2- پارامترهای مدل ایزوترم برای جذب دی بنزوتیوفن بر روی جاذب های AC_1 و AC_2 در دمای 25°C

دوبینین - رادوشکوویچ			ایزوترم فرندلیچ			ایزوترم لانگمویر			
R^2	q_m	$E (\text{kJ Mol}^{-1})$	R^2	n	$K_F (\text{L g}^{-1})$	R^2	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
0/76	0/094	10/04	0/915	1/12	9/291	0/975	285/7	0/033	AC_1
0/79	0/095	10/04	0/903	1/20	11/465	0/955	178/57	0/068	AC_2

این سه پارامتر مهم ترمودینامیکی فرآیند با در نظر گرفتن ثابت K_L مدل لانگمویر (در 3 دما) و همچنین رسم معادله ی van't Hoff (شکل 6 پ، ارائه شده در پیوست) محاسبه گردید و مقادیر آنها در جدول 3 گزارش شده است.

جدول 3- پارامترهای ترمودینامیکی جاذب AC_1 و AC_2

R^2	$\Delta S^\circ (\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$K_L (\text{mol l}^{-1})$	جاذب	دما (k)
0/979	0/09	5/484	-21/597	0/033	AC_1	298/15
			-22/470	0/035		308/15
			-23/419	0/038		318/15
0/993	0/044	-10/073	-23/381	0/068	AC_2	298/15
			-23/987	0/063		308/15
			-24/397	0/055		318/15

در این رابطه ها، پارامتر K_L ثابت تعادل ایزوترم لانگمویر می باشد. برای جذب DBT با جاذب AC_1 با افزایش دما، حداکثر ظرفیت جذب جاذب، q_{max} مقداری افزایش داشته است و ثابت لانگمویر، K_L روندی افزایشی از خود نشان می دهد. این رفتار حاکی از گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی دی بنزوتیوفن با کربن فعال اصلاح شده AC_1 است.

نتایج مشابه با نتایج به دست آمده از این آزمایش در مطالعات محققان مختلف دیده شده است [35-36]. در مورد جاذب AC₂ افزایش دما باعث کاهش جزئی q_{max} و ثابت لانگمویر K_L شده است، این امر بدان معنی است که فرآیند جذب یک فرآیند گرمازا است. منفی بودن مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس به معنی خودبخودی بودن فرآیند جذب DBT بر روی جاذبهای تولیدی می باشد.

3-3- سینتیک فرآیند

نتایج حاصل از آزمایشهای سینتیکی فرآیند در شکل 7پ (ارائه شده در پیوست) نشان داده شده است. بر اساس این نمودارها اثر زمان بر ظرفیت جذب کاملاً مشهود است، ظرفیت جذب از ابتدای فرآیند تا پایان فرآیند 360 دقیقه به طول انجامید و بعد از آن سیستم به تعادل رسیده است. با توجه به شکل 7پ در ابتدای فرآیند جذب شیب نسبتاً کند است، این مطلب نشان از جذب شیمیایی مولکولهای DBT بر سطح جاذب می باشد (در جذب فیزیکی سرعت بالا و در جذب شیمیایی سرعت پایین است). مقایسه داده های سینتیکی جذب با جاذب AC (در شکل ارائه نشده است) و جاذبهای اصلاح شده AC₁ و AC₂ نشان دهنده افزایش سرعت جذب به علت اصلاح شیمیایی و افزایش محل های فعال یا به عبارتی تشکیل گروه های عملکردی در سطح جاذب اصلاح شده توسط کیتوسان و آهن کلرید می باشد. با افزایش زمان فرآیند جذب، مواد جذب شونده با گروه های عاملی موجود در جاذب بیشتر در تماس یکدیگر بوده اند، که این مطلب باعث افزایش ظرفیت جذب می شود. همچنین در ابتدای فرآیند ساختار مزوحفره جاذب جذب مولکولهای DBT را تسهیل میکند. به مرور با کاهش تعداد مزوحفره ها، مولکولهای DBT برای نفوذ به درون ساختار جاذب باید از میکرو حفرات عبور کنند که باعث افزایش مدت زمان جذب می شود و این امر باعث کاهش سرعت جذب در انتهای فرآیند می شود [10]. در آزمایش های فوق برای جاذب های AC₁ و AC₂ پس از گذشت به ترتیب 300 و 210 دقیقه تقریباً فرآیند جذب کامل و به تعادل رسیده است، و این یعنی پس از گذشت مدت زمان گفته شده در ظرفیت جذب دی بنزوتیوفن تغییر زیادی ملاحظه نگردیده است. برازش داده های حاصل از آزمایش سینتیکی با مدل های مرتبه اول، مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای انجام شد (شکل 8پ، ارائه شده در پیوست). معادلات ریاضی این مدل ها در رابطه های 18، 19 و 20 ارائه شده اند.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{1ad}(q_e - q_t) \quad (18)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{2ad}(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

$$q_t = K_{id}(t)^{0.5} \quad (20)$$

در این معادلات q_t مقدار DBT جذب شده (mg g^{-1}) در زمان t است. K_{1ad} ثابت سرعت شبه درجه اول (min^{-1})، K_{2ad} ثابت سرعت شبه درجه دو ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) و K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای (min^{-1}) می باشند. ثوابت این مدل ها و ضریب رگرسیون (R^2) حاصل در جدول 4 نشان داده شده است. به منظور بررسی واجذب DBT آزمایش های صورت گرفته به مدت 24 ساعت ادامه داده شدند. بررسی ها نشان دادند واجذبی صورت پذیرفته است. با توجه به بررسی های انجام شده در این آزمایش مشاهده می شود که ضرایب (R^2) برای هر دو جاذب استفاده شده برای مدل سینتیکی درجه دوم بالاترین مقدار است و بیانگر تطبیق این مدل با داده های حاصل از آزمایش های صورت گرفته است. این موضوع نشان می دهد که جذب شیمیایی نسبت به جذب فیزیکی مکانیسم غالب تری است، و سرعت جذب بیشتر به

تعداد مکان‌های جذب سطحی موجود در سطح جاذب بستگی دارد. مدل نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است که برای توصیف جذب‌های چندمرحله‌ای و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌رود [37]. با توجه به صفر نبودن عرض از مبدأ برای مدل نفوذ درون ذره‌ای می‌توان حدس زد که فرآیند جذب شامل چند مرحله می‌باشد. آنالیز داده‌های سینتیکی با مدل‌های واکنشی و نفوذی نشان داد که برای جاذب‌های اصلاح شده جذب اغلب به صورت شیمیایی بوده است، و همچنین نفوذ فیلمی و درونی هر دو مراحل مهم و تاثیرگذار می‌باشند.

جدول 4- ثوابت و ضریب رگرسیون مدل‌های سینتیکی بررسی شده

مدل سینتیکی مرتبه اول				مدل سینتیکی مرتبه دوم				مدل نفوذ درون ذره ای			
نام جاذب	k_1	q_e	R^2	نام جاذب	k_2	q_e	R^2	نام جاذب	k_{id}	عرض از مبدا	R^2
AC ₁	0/012	2/183	0/9081	AC ₁	0/0203	49/543	1	AC ₁	0/124	47/129	0/958
AC ₂	0/00806	0/528	0/9692	AC ₂	0/0849	49/011	1	AC ₂	0/0351	48/412	0/903

4-3- تعیین ضرایب انتقال جرم

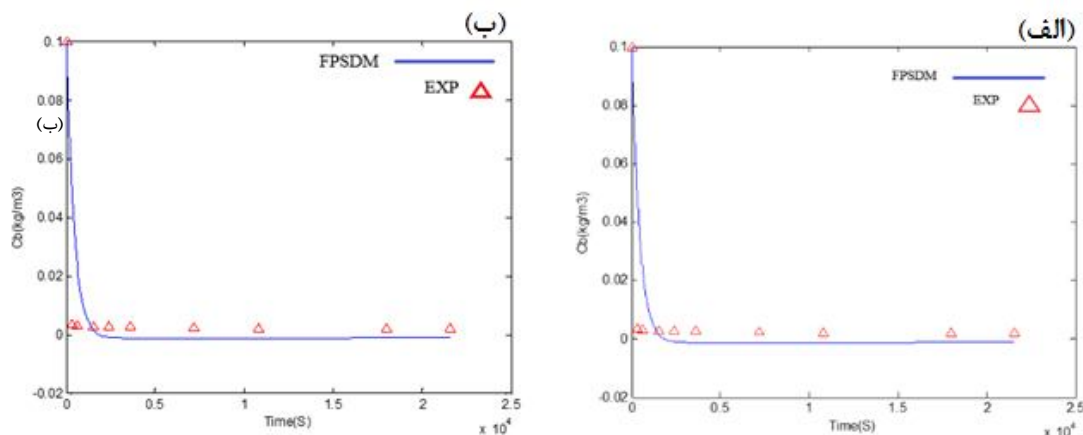
بر اساس نتایج آزمایش‌های تعادلی مدل لانگمویر بهترین مدل متناسب با مجموعه داده‌های تعادل جذب DBT در جاذب‌ها بود. بنابراین، از ایزوترم لانگمویر در دمای 25 °C برای ایجاد رابطه بین C_p و q برای مدل‌سازی میزان جذب DBT در جاذب AC₁ و AC₂ استفاده شد. جهت تعیین شعاع متوسط ذرات جاذب‌ها از الک‌های آزمایشگاهی (sieve) استفاده گردید. همچنین چگالی این جاذب‌ها با فرض همگن بودن ذرات از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و داشتن وزن یک ذره محاسبه گردید. برای محاسبه تخلخل ذره جاذب از رابطه ارائه شده توسط سیدر و هنلی¹⁸ با داشتن مساحت سطح ویژه جاذب، قطر متوسط حفرات و چگالی ذره استفاده گردید [38]. در جدول 2 پ (ارائه شده در پیوست) مشخصات فیزیکی جاذب‌ها آورده شده است. تطابق داده‌های آزمایشگاهی سیستم جذب سطحی AC₁/DBT و AC₂/DBT در دمای 25 °C با مدل جامع نفوذ فیلم-حفره-سطح بررسی شد و نتایج در شکل 2 و جدول 3 پ (ارائه شده در پیوست) ارائه شده است. مرتبه و بزرگی اعداد به دست آمده مشابه نتایج مقالات ارائه شده در این زمینه است [39-41]. شکل 2 داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم AC₁/DBT و AC₂/DBT را با منحنی‌های پیش‌بینی شده از مدل نفوذ فیلم- حفره- سطح مقایسه نموده است. مشاهده می‌شود که منحنی‌های پیش‌بینی شده توسط مدل نفوذ فیلم- حفره- سطح به خوبی قادر به توصیف داده‌های تجربی می‌باشند. از مقایسه مقادیر RMS (جدول 3 پ) به نظر می‌رسد که مدل نفوذ فیلم-حفره-سطح دقت خوبی در توصیف داده‌های آزمایشگاهی سیستم AC₁/DBT و AC₂/DBT دارند. کوچکتر بودن ضریب انتقال جرم خارجی جاذب AC₁ نسبت به جاذب AC₂ به معنای بیشتر بودن مقاومت لایه مرزی احاطه‌کننده ذره جاذب و پایین بودن سرعت اولیه جذب DBT توسط این جاذب می‌باشد. مقدار D_p بزرگتر جاذب AC₁ نسبت به AC₂ می‌تواند ناشی از مساحت سطح ویژه و تخلخل بیشتر این جاذب نسبت به AC₂ باشد. همچنین هنگام اصلاح با گروه‌های آهنی، گروه‌های عاملی آهن دار بر سطح جاذب ایجاد می‌شوند که به عنوان مرکز جذب برای جذب DBT با مکانیسم‌های جذب الکترواستاتیک اسید-باز لوئیس (یون‌های آهن با بار مثبت اسید لوئیس و گوگرد موجود در ساختار DBT باز لوئیس با بار منفی) عمل می‌کنند. هنگام اصلاح با کیتوسان و آهن، علاوه بر این مکان‌های جذب آهنی، مکان‌های جذب ناشی از گروه‌های آمینی کیتوسان نیز ایجاد می‌شوند که این

¹⁸Seader and Henley

گروه‌های آمینی نیز باز لوئیس می‌باشند و با دافعه باعث کاهش جذب DBT می‌شوند و به همین دلیل میزان جذب و ظرفیت جذب q_{max} و ضریب نفوذ سطحی برای جاذب AC_2 کمتر از جاذب AC_1 است.

4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کربن فعال از فعال‌سازی شیمیایی پوست گردو سنتز شد. جاذب سنتز شده به وسیله‌ی گروه‌های عاملی آهنی و کیتوسان (AC_2) و به صورت جداگانه توسط گروه‌های عاملی آهنی (AC_1) به منظور افزایش عملکرد اصلاح گردید. اطلاعات حاصل از آزمایش‌های سینتیکی فرآیند جذب DBT توسط جاذب‌های AC_1 و AC_2 با مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، دوم، نفوذ درون‌ذره‌ای مورد ارزیابی قرار گرفتند. با بررسی نتایج حاصل، مدل سینتیکی مرتبه دوم برای هر دو جاذب با داده‌های تجربی سازگاری داشت. از انطباق داده‌های حاصل از آزمایش‌های تعادلی جذب DBT برای جاذب‌های AC_1 و AC_2 ، با مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و دوینین رادوشکوویچ، مدل لانگمویر نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بالاتری نشان داد. بنابراین، سطح جاذب همگن و جذب تک لایه در نظر گرفته می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمویر برای جاذب AC_1 و AC_2 به ترتیب 285/71 و 270 میلی گرم DBT / بر گرم جاذب حاصل گردید که البته در شرایط واقعی در صنعت به دلیل چندجزئی بودن محلول خوراک و حضور ترکیباتی غیر گوگردی و شاید فلزات سنگین در خوراک (انواع سوخت و نفت) و ایجاد جذب رقابتی، انتظار می‌رود ظرفیت جذب برای DBT از این مقدار کمتر باشد. طبق محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته فرآیند جذب توسط جاذب AC_1 گرماگیر و فرآیند جذب توسط جاذب AC_2 گرمازا است. پارامترهای انتقال جرمی جاذب‌های AC_1 و AC_2 با مدل انتقال جرم جامع FPSDM محاسبه شد و مشخص گردید هر دو مرحله‌ی نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی حائز اهمیت می‌باشند، اما با توجه به مرتبه بزرگی این ضرایب می‌توان به اهمیت بیشتر نفوذ حفره‌ای اشاره کرد که می‌تواند ناشی از تخلخل بالای جاذب‌های استفاده شده باشد.



شکل 2- غلظت DBT در محلول توده (C_b (kg m⁻³)) بر حسب زمان، پیش‌بینی شده توسط مدل FPSDM برای جاذب AC_1 (الف) و AC_2 (ب)

5- منابع

[1] R. Fowler, L. Boock, AdVanta FCC catalyst, Grace 2002 Latin American and Caribbean Refining Seminar, 2002 .



- [2] C. O. Ania, T. J. Bandosz, "Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene", *Langmuir*, vol. 21, no. 17, pp. 7752-7759, 2005.
- [3] T. J. Bandosz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Elsevier, 2006.
- [4] Y. S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems", *Journal of hazardous materials*, vol. 136, no. 3, pp. 681-689, 2006.
- [5] H. Sharififard, M. Soleimani, "Modeling and experimental study of vanadium adsorption by iron-nanoparticle-impregnated activated carbon", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 43, no. 4, pp. 2501-2516, 2017.
- [6] M. Soleimani, T. Kaghazchi, "Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—An agricultural waste", *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 13, pp. 5374-5383, 2008.
- [7] T. Kaghazchi, N. A. Kolur, M. Soleimani, "Licorice residue and Pistachio-nut shell mixture: A promising precursor for activated carbon", *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 16, no. 3, pp. 368-374, 2010.
- [8] M. Mariana, H. P. S. Abdul Khalil, E. M. Mistar, E. B. Yahya, T. Alfatah, M. Danish, M. Amayreh, "Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 43, pp. 102221, 2021.
- [9] I. O. Saheed, W. D. Oh, F. B. M. Suah, "Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 408, pp. 124889, 2021.
- [10] M. Yaseen, S. Ullah, W. Ahmad, S. Subhan, F. Subhan, "Fabrication of Zn and Mn loaded activated carbon derived from corn cobs for the adsorptive desulfurization of model and real fuel oils", *Fuel*, vol. 284, pp. 119102, 2021.
- [11] M. O. Azeez, S. A. Ganiyu, "Review of biomass derived-activated carbon for production of clean fuels by adsorptive desulfurization: Insights into processes, modifications, properties, and performances", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, pp. 105182, 2023.
- [12] X. D. Fan, X. K. Zhang, "Simultaneous Removal of SO₂ and NO with Activated Carbon from Sewage Sludge Modified by Chitosan", *Applied Mechanics and Materials*, vol. 253-255, pp. 960-964, 2012.
- [13] H. Abo-Dief, N. A. Mostafa, E. Alzahrani, A. T. Mohamed, "An innovated method of H₂S elimination from KSA crude oil using chitosan/nano activated carbon/iron oxide composite", *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 7, pp. 2999-3007, 2016.
- [14] H. Sharififard, Z. Hashemi shahrakim E. Rezvanpanah, S. H. Rad, "A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process", *Bioresource technology*, vol. 270, pp. 562-569, 2018.
- [15] J. Sahu, J. Acharya, B. Meikap, "Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology", *Bioresource technology*, vol. 101, no. 6, pp. 1974-1982, 2010.
- [16] H. Sharififard, M. Soleimani, F. Z. Ashtiani, "Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal", *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, vol. 43, no. 5, pp. 696-703, 2012.
- [17] ASTM Standard, *Designation D2866-94, Standard test method for total ash content of activated carbon*, 2000.
- [18] R. Ocampo-Perez, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, R. M. Guerrero-Coronado, "Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models", *Journal of colloid and interface science*, vol. 364, no. 1, pp. 195-204, 2011.
- [19] G. McKay, S. J. Allen, I. F. McConvey, M. S. Otterburn, "Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 80, no. 2, pp. 323-339, 1981.



- [20] H. Spahn, E. Schlünder, "The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—I: Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests", *Chemical Engineering Science*, vol. 30, no. 5-6, pp. 529-537, 1975.
- [21] M. Gayathiri, T. Pulingam, K.T. Lee, K. Sudesh, "Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism", *Chemosphere*, vol. 294, pp. 133764, 2022.
- [22] V. Ramya, D. Murugan, C. Lajapathirai, S. Meenatchisundaram, S. Arumugam, "A composite adsorbent of superparamagnetic nanoparticles with sludge biomass derived activated carbon for the removal of chromium (VI)", *Journal of Cleaner Production*, vol. 366, no. 15, pp. 132853, 2022.
- [23] G. P. Mashile, A. Mpupa, A. Nqombolo, K. Mogolodi-Dimpe, P. N. Nomngongo, "Recyclable magnetic waste tyre activated carbon-chitosan composite as an effective adsorbent rapid and simultaneous removal of methylparaben and propylparaben from aqueous solution and wastewater", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 33, pp. 101011, 2020.
- [24] L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, G. Sekaran, "Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation", *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, no. 8, pp. 1832-1838, 2004.
- [25] A. Alsultan, A. Mijan, Y. H. Taufiq-Yap, "Preparation of activated carbon from walnut shell doped la and Ca catalyst for biodiesel production from waste cooking oil", *Materials Science Forum*, 2016, vol. 840: Trans Tech Publ, pp. 348-352 .
- [26] T. Budinova *et al.*, "Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation", *Fuel processing technology*, vol. 87, no. 10, pp. 899-905, 2006.
- [27] Y. Luo, D. Li, Y. Chen, X. Sun, Q. Cao, X. Liu, "The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue", *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 6, pp. 5008-5021, 2019.
- [28] V. K. Konaganti, R. Kota, S. Patil, G. Madras, "Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly (alkyl methacrylate) s", *Chemical engineering journal*, vol. 158, no. 3, pp. 393-401, 2010.
- [29] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, M. S. Mastuli, "Mesoporous crosslinked chitosan-activated charcoal composite for the removal of thionine cationic dye: comprehensive adsorption and mechanism study", *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, no. 3, pp. 1095-1105, 2020.
- [30] A. M. Matloob, D. R. Abd El-Hafiz, L. Saad, S. Mikhail, D. Guirguis, "Metal organic framework-graphene nano-composites for high adsorption removal of DBT as hazard material in liquid fuel", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 373, pp. 447-458, 2019.
- [31] C.O. Ania, T.J. Bandoz, "Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption", *Carbon*, vol. 44, pp. 2404-2412, 2006.
- [32] F. Vafaei, S. Mandizadeh, O. Amiri, M. Jahangiri, M. Salavati-Niasari, "Synthesis and characterization of AFe₂O₄ (A: Ni, Co, Mg)-silica nanocomposites and their application for the removal of dibenzothiophene (DBT) by an adsorption process: kinetics, isotherms and experimental design", *RSC Advances*, vol. 11, pp. 22661, 2021.
- [33] M. Khaled, "Adsorption performance of multiwall carbon nanotubes and graphene oxide for removal of thiophene and dibenzothiophene from model diesel fuel", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, pp. 9817-9833, 2015.
- [34] A.B. Fadhil, H.N. Saeed, L.I. Saeed, "Polyethylene terephthalate waste-derived activated carbon for adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from model gasoline: Kinetics and isotherms evaluation", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 16, pp. 2594, 2021.
- [35] G. Crini *et al.*, "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, no. 1-2, pp. 96-106, 2008.



- [36] M. Al-Ghouti, M. Khraisheh, M. Ahmad, S. Allen, "Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, no. 1, pp. 6-13, 2005.
- [37] P. Ramachandran, R. Vairamuthu, S. Ponnusamy, "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive Orange 16 on activated carbon derived from *Ananas comosus* (L.) carbon", *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 6, no. 11, pp. 15-26, 2011.
- [38] J. D. Seader, E. J. Henley, D. K. Roper, *Separation process principles*. Wiley New York, 1998.
- [39] M. Mahalakshmi, S.E. Saranaathan, "Film-pore diffusion modeling for the adsorption of aqueous dye solution onto acid-treated sugarcane bagasse", *Desalination and Water Treatment*, vol. 168, pp. 324-339, 2019.
- [40] V. Ponnusami, K.S. Rajan, S.N. Srivastava, "Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders", *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 3, pp. 236-242, 2010.
- [41] Y. Seida, N. Sonetaka, K. E. Noll, E. Furuya, "Determination of pore and surface diffusivities from single decay curve in CSBR based on parallel diffusion model", *Water*, vol. 14, no. 22, pp. 3629, 2022.