

مدل سازی انتقال جرم فرایند جذب سطحی کادمیوم با کربن فعال سنتز شده از تفاله انگور

حکیمه شریفی فرد⁺، زهرا هاشمی شهرکی، اصغر لشنی زادگان

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: امروزه، جداسازی آلاینده گوناگون از جمله فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی بسیار مورد توجه است. از جمله روش‌های جداسازی روش جذب سطحی می‌باشد که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در این مطالعه جداسازی فلز سمی کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از جذب سطحی بر روی کربن فعال بررسی شد و فرایند انتقال جرم توسط یک مدل ریاضی مدل‌سازی شد. کربن فعال استفاده شده از فعال‌سازی شیمیایی تفاله انگور به دست آمد و به منظور شناسایی ویژگی‌های آن، آنالیزهای شناسایی FT-IR، BET و SEM انجام شد. اثر پارامترهای عملیاتی فرایند، از جمله pH محلول، مدت زمان تماس، غلظت اولیه کادمیوم و دما بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که فرایند جذب تک لایه است و بیش‌ترین ظرفیت جذب کربن فعال تولید شده ۱۴۲ میلی‌گرم کادمیوم در هر گرم کربن می‌باشد. به منظور تعیین پارامترهای انتقال جرم، یک مدل ریاضی ارائه شد و با حل این مدل، ضریب‌های انتقال جرم برای انتقال یون‌های کادمیوم از محلول تا جذب بر روی سطح کربن فعال محاسبه شدند. آنالیز حساسیت پارامترهای انتقال جرم نشان از اهمیت بیش‌تر مرحله‌های انتقال جرم بیرونی و نفوذ روزه‌ای در جذب سطحی دارد. همچنین فرایند احیا و استفاده دوباره جذب نیز بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی؛ کربن فعال؛ تفاله انگور؛ کادمیوم؛ مدل‌سازی.

KEYWORDS: Adsorption, Activated carbon, Grape waste, Cadmium, Modeling.

مقدمه

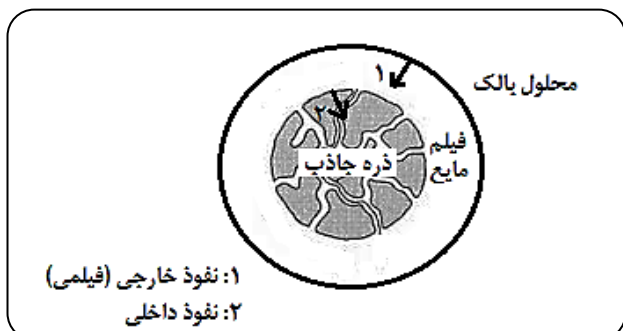
صنایع تولید باطری و پتروشیمی وجود دارد. قرار گرفتن طولانی مدت در برابر این فلز منجر به آسیب مغزی، تشنج، اختلالات رفتاری و مرگ می‌شود. بیش‌ترین سطح مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی ۰.۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر برای آب آشامیدنی می‌باشد [۱،۲].

تاکنون فرایندهای گوناگون جداسازی به منظور جداسازی این فلز و دیگر فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی پیشنهاد شده است، از جمله استخراج با حلال، روش‌های مبتنی بر غشا، ترسیب و روش جذب سطحی. امروزه روش جذب سطحی به دلیل عملکرد بالا

فلزهای سنگین موجود در پساب‌های صنعتی از جمله مهم‌ترین منابع آلاینده آب هستند. اغلب فلزهای سنگین سمی هستند و باعث ایجاد بیماری‌های برای جانداران از جمله انسان‌ها می‌شوند. شایان ذکر است که این فلزهای سنگین پایدار بوده و توسط میکرواورگانیزم‌های موجود در طبیعت تجزیه نمی‌شوند. به منظور کاهش اثرهای زیست محیطی این آلاینده‌ها، جداسازی آن‌ها از پساب‌های صنعتی، پیش از تخلیه به محیط زیست، بسیار ضروری می‌باشد. از جمله فلزهای سنگین و سمی، فلز کادمیوم است که در پساب خروجی از صنایع گوناگون از جمله

+ E-mail: Hakimeh.sharifi@gmail.com

* عهده دار مکاتبات



شکل ۱- شمای فرایند جذب سطحی ناپیوسته در اطراف ذره جاذب

هدف این مطالعه، مدل سازی فرایند انتقال جرمی جذب سطحی کادمیوم بر روی سطح کربن فعال تولید شده با فعال سازی شیمیایی تفاله انگور می باشد. کربن تولید شده به عنوان جاذب برای جداسازی فلز کادمیوم از محلول آبی استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون عملیاتی بر بازدهی فرایند بررسی شد. به منظور تعیین پارامترهای انتقال جرمی، یک مدل ریاضی ارائه شد و با حل این مدل، پارامترهای انتقال جرمی تعیین شدند. سپس به منظور تعیین مرحله های مهم و تأثیر گذار انتقال جرمی، آنالیز حساسیت انجام شد.

بخش تجربی و بخش نظری

مواد

تفاله های انگور از کارخانه آب میوه گیری در کاوه جمع آوری شد. این تفاله ها نخست با آب مقطر شستشو داده شده و سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. تفاله های خشک شده به منظور دستیابی به اندازه ذره دلخواه (اندازه مش: ۳۰-۴۰) آسیاب شدند. فسفریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم کلرید، بافر استات و کادمیوم نیترات (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) نیز در آزمایش ها استفاده شدند.

تولید کربن فعال

فرایند تولید کربن فعال در دو مرحله انجام شد: فعال سازی شیمیایی و سپس کربونیزاسیون. شرایط عملیاتی برای تولید کربن فعال پس از مطالعه مقاله های بسیار انتخاب شد [۱۱، ۱۲]. در مرحله فعال سازی شیمیایی تفاله خشک شده با محلول فسفریک اسید، با نسبت جرمی ۶، و در مجاورت هوا مخلوط شد. پس از صلف کردن، تفاله آغشته شده به اسید در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۸ ساعت خشک شد. پس از خشک شدن تفاله، ماده اولیه خشک شده در یک ظرف فلزی (فولاد ضد زنگ) (نشان داده شده در شکل (۲)) قرار داده شد. سپس به منظور خروج هوا، به مدت ۱ ساعت گاز نیتروژن در ظرف پرچ شد.

(به ویژه در غلظت های پایین آلاینده)، کنترل آسان مصرف انرژی کمتر و هزینه عملیاتی پایین تر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳-۴].

در فرایند جذب سطحی یک جذب شونده از محلول بر روی سطح جاذب سه مرحله اساسی درگیر می باشد:

- مرحله یک: انتقال جرم فیلمی (بیرونی) که در این مرحله یون ها یا مولکول های جذب شونده موجود در توده با عبور از فیلم مایع احاطه کننده ذره جاذب، به سطح جاذب می رسند. از جمله پارامتر انتقال جرمی مهم در این مرحله، ضریب نفوذ انتقال جرمی بیرونی ($k_f, m/s$) می باشد که سرعت انتقال یون ها یا مولکول ها از فیلم مایع را بیان می کند.

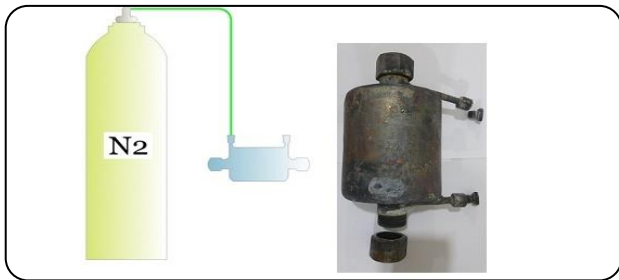
- مرحله دو: انتقال جرم درونی که در آن یون ها یا مولکول های جذب شونده موجود بر سطح جاذب به درون ساختار جاذب نفوذ می کنند تا به طور کامل از همه مرکزهای درونی جذب استفاده کنند (نفوذ درون ذره ای یا درونی). نفوذ درون ذره ای شامل دو نوع مکانیسم نفوذ روزنه ای و سطحی است و ضریب های نفوذ روزنه ای ($D_p, m^2/s$) و سطحی ($D_s, m^2/s$) از جمله پارامترهای انتقال جرمی مهم هستند.

- مرحله ۳: جذب یون ها یا مولکول ها بر روی مرکزهای جذب موجود در دیواره روزنه ها یا سطح جاذب. فرایند جذب در این مرحله می تواند به صورت جذب فیزیکی یا شیمیایی اتفاق افتد.

شکل (۱) شمای فرایند جذب سطحی ناپیوسته در اطراف ذره جاذب را نشان می دهد.

از جمله پارامترهای بسیار مهم در بازدهی فرایند جذب سطحی، نوع جاذب کاربردی می باشد. جاذب استفاده شده در این فرایند باید دارای مساحت سطح ویژه بالا، ساختار روزنه ای با توزیع یکنواخت اندازه روزنه ها و مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا باشد. از جمله جاذب های بسیار مطرح، کربن فعال می باشد. کربن فعال های تجاری موجود گران قیمت می باشند؛ به همین دلیل پژوهشگران به دنبال مواد اولیه مناسب و ارزان برای تولید کربن فعال ارزان می باشند. پسماندهای کشاورزی و صنعتی از جمله مواد اولیه مناسب و بسیار ارزان برای تولید کربن فعال می باشند. این مواد و پسماندها با دوروش فعال سازی فیزیکی، شیمیایی یا ترکیبی از این دو به کربن فعال تبدیل می شوند [۵-۷].

مروری بر کارهای پژوهشی صورت گرفته در زمینه مدل سازی ریاضی فرایند جذب سطحی و تعیین ضریب های مرحله های گوناگون انتقال جرم نشان می دهد که کارهای کمی در این زمینه صورت گرفته است و بیش تر فعالیت های صورت گرفته بر روی انواع کربن فعال تجاری و یا جاذب های طبیعی می باشند و تاکنون گزارشی در زمینه تعیین ضریب های انتقال جرم برای جذب آلاینده های فلزی از جمله کادمیوم بر روی کربن فعال سنتز شده از تفاله انگور ارائه نشده است [۸-۱۰].



شکل ۲- ظرف ساخته شده برای سنتز کربن فعال و پرچ نیتروژن

برای اندازه گیری سختی از روش wet attrition مطابق با پژوهش اساسیان کلور و همکاران استفاده شد. همچنین، میزان خاکستر و هدایت الکتریکی بر اساس روش های ارایه شده توسط ایشان اندازه گیری شدند [۷].

آزمایش های جداسازی کادمیوم

به منظور بررسی اثر pH اولیه محلول بر بازدهی فرآیند جداسازی کادمیوم از محلول آبی، مجموعه ای آزمایش های ناپیوسته در بازه pH برابر ۱ تا ۶ انجام شد. دیگر شرایط عملیاتی در این آزمایش ها عبارت بود از غلظت اولیه محلول کادمیوم ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱ g/L و مدت زمان تماس: ۴ ساعت. اختلاط محلول ها با استفاده از یک دستگاه شیکر مجهز به کنترلر دما (NB-205, N-BIOTEK) انجام شد. پس از ۴ ساعت، صاف کردن انجام شد. غلظت کادمیوم در محلول عبوری از صافی کاغذی با دستگاه پرتوسنج جذب اتمی (شرکت پرکین المر) اندازه گیری شد. درصد کادمیوم جدا شده از محلول از تفاوت غلظت آغازین و پایانی در هر pH محاسبه شد. به منظور بررسی سنتتیک واکنش و تعیین پارامترهای انتقال جرمی، آزمایش های سینتیکی به شرح زیر انجام شدند: مقدار ۰.۰۵ گرم جاذب به همراه ۵۰ میلی لیتر محلول (با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و pH برابر با ۶) در یک ارلن مایر شیشه ای ریخته شد. این ارلن مایر در بازه های زمانی مشخص (۵-۳۶۰ min) هم زده شد. سپس غلظت یون کادمیوم موجود در محلول عبوری از صافی با جذب اتمی اندازه گیری و مقدار یون کادمیوم جذب شده بر سطح ۱ گرم کربن فعال، q (mg/g) محاسبه شد. آزمایش های سینتیکی در سه دمای ۲۶، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس انجام شدند. رفتار تعادلی جذب کادمیوم بر سطح کربن فعال تولید شده با انجام و تحلیل آزمایش های تعادلی بررسی شد. مقدار ۰.۰۵ گرم جاذب به مجموعه ارلن مایرهای دارای ۵۰ میلی لیتر محلول کادمیوم با غلظت اولیه در بازه ۵-۲۵۰ mg/L افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت

و پس از بسته شدن شیرهای ورودی ظرف، ظرف فلزی دارای مواد اولیه در کوره قرار داده شد. عملیات کربونیزاسیون در یک کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱.۵ ساعت انجام شد. به منظور حذف ناخالصی های موجود بر سطح کربن فعال تولید شده و بازیابی ماده فعال ساز، این کربن فعال چندین بار با آب خیلی گرم شستشو داده شد، تا زمانی که pH آب به دست آمده از شستشو ثابت شود (در pH برابر با ۶.۵ ثابت شد). پس از خشک کردن، به منظور محاسبه بازدهی فرآیند تولید کربن فعال، کربن فعال تولید شده وزن شد و بازدهی تولید با رابطه شماره (۱) محاسبه شد:

$$(۱) \quad \text{بازدهی تولید} = \text{مقدار کربن فعال شده (گرم)} / \text{مقدار ماده اولیه (گرم)}$$

آنالیزهای شناسایی کربن فعال

مساحت سطح ویژه، حجم کل روزنه ها و قطر متوسط روزنه ها کربن فعال تولید شده با استفاده از همدماهای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با نظریه BET^۱ محاسبه شدند (دستگاه مورد استفاده: Quantachrome Nova 1000). مقدار pH نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) جاذب نیز اندازه گیری شد [۱۳]. به منظور شناسایی گروه های عاملی سطح کربن فعال تولید شده از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR^۲) با دستگاه مدل NEXUS 670 استفاده شد. همچنین تغییر ریخت شناسی سطح و تخلخل ماده اولیه و کربن فعال در اثر فعال سازی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۳) مدل TESCAN-Vega3 بررسی شد. پارامتر pH مطابق روش ارایه شده در [۱۴] تعیین شد. مقدار ۴ گرم از کربن در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر دارای ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده ریخته شد و یک شیشه ساعت بر درب آن گذاشته شد. سپس بشر بر روی یک هات پلیت گذاشته شد تا مخلوط به مدت ۵ دقیقه بجوشد و پس از سرد شدن و صاف کردن، pH محلول صاف شده اندازه گیری شد و به عنوان pH جاذب گزارش شد. تعیین pH_{ZPC} به این صورت انجام شد. مقدار ۰.۲ g جاذب به چندین ارلن مایر که دارای ۵۰ mL محلول NaCl با pH اولیه مشخص (در بازه ۲ تا ۱۰) افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۴۸ h ساعت با شیکر هم زده شد. در پایان، pH محلول ها با استفاده از دستگاه یون متر pH/Metrohm780 اندازه گیری شد. با افزودن جاذب، pH محلول به دلیل باردارشدن سطح جاذب (گروه های عاملی جاذب در این محیط بار دار می شوند) تغییر می کند. pH_{ZPC} نقطه ای است که در آن pH نهایی مخلوط با pH اولیه آن برابر باشد [۱۳].

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

(۳) Scanning Electron Microscope (SEM)

(۲) Fourier-Transform InfraRed spectroscopy

جاذب با نفوذ روزنه‌ای و سطحی را می‌توان به صورت رابطه (۳) بیان کرد:

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

پارامترهای D_p (m^2/s) و D_s (m^2/s) به ترتیب ضریب‌های نفوذ روزنه‌ای و سطحی جذب‌شونده در ذره جاذب و تخلخل ذره جاذب می‌باشند. پارامتر q (mg/g) مقدار جذب‌شونده روی سطح ذره جاذب می‌باشد. شرایط اولیه و مرزی برای حل این معادله‌ها به شرح زیر است:

$$@ t = 0 \quad C_p(r) = 0 \quad q(r) = 0, \quad C_b = C \quad (4)$$

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

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

مقدار پارامتر q از طریق هم‌دمای تعادلی $q=f(C_p)$ تعیین می‌شوند [۱۵].

روش حل معادله‌های انتقال جرم

برای حل این دسته معادلات به روش حل عددی، روش خط (MOL) به کار برده شد که در سال ۱۹۹۱ میلادی توسط سیزر^۲ ارایه شد [۱۵]. اساس محاسبه‌ها در روش خط، تبدیل معادله‌های PDE به دستگاهی از معادله‌های ODE است که می‌توان آن‌ها را با روش‌های شناخته شده‌ای از جمله رانگ‌کوتا و ... حل نمود. این روش تنها برای حل معادله‌های IBVP^۳ قابل استفاده است. متغیرهای مستقل دارای شرایط مرزی بر اساس روابط تفاضل محدود باز شده، و متغیر دارای شرایط اولیه، به عنوان متغیر مستقل معادله‌های ODE باقی می‌ماند. در کار حاضر، معادله‌های PDE حاصل تابعیت زمانی و مکانی (شعاع) دارند، مشتق‌های مکانی باز شده و مشتق زمانی به همان شکل در معادله‌ها باقی می‌ماند. دستگاه معادله‌های ODE با استفاده از کدنویسی در محیط نرم افزار (MATLAB 7.12.0 (R2011.A) در سه مرحله حل می‌شوند. در مرحله اول، با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، با توجه به رابطه‌های از پیش تعیین شده، تعدادی از پارامترهای

هم‌زدن محلول‌ها، صاف کردن انجام شد و غلظت کادمیوم باقی‌مانده در محلول خروجی از صافی اندازه‌گیری شد و برای محاسبه q استفاده شد. به منظور بررسی دقت، درستی و تکرارپذیری داده‌های ارایه شده، تمام آزمایش‌های جذب دو بار انجام شدند و مقدار متوسط نتیجه‌های دو آزمایش به عنوان نتیجه پایانی در این مقاله ارایه شده است. آزمایش‌های احیا و استفاده دوباره از جاذب به این صورت انجام شد که نخست ۰.۰۵ گرم جاذب در اثر تماس با محلول ۱۰۰ mg/L کادمیوم به مدت ۲۴ ساعت، اشباع شد. سپس فرایند دفع کادمیوم جذب شده با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار انجام شد. پس از فرایند دفع، عملیات شستشو و خشک کردن جاذب انجام شد و جاذب خشک شده دوباره در فرایند جذب کادمیوم از محلول به کار برده شد. این فرایند جذب و دفع چهار بار پشت سر هم انجام شد.

مدل‌سازی ریاضی فرایند

به‌منظور یک توصیف کامل از انتقال جرم در فرایند جذب سطحی بر روی یک ذره جاذب، باید هر دو مرحله نفوذ بیرونی و درونی در نظر گرفته شوند. در این مطالعه، یک مدل ریاضی در برگیرنده نفوذ داخلی (نفوذ روزنه‌ای و نفوذ سطحی) و نفوذ بیرونی ارایه شده است. از جمله فرضیه‌های در نظر گرفته شده در این مدل‌سازی می‌توان به موردهای زیر اشاره کرد: سامانه تک جزئی است؛ در لحظه صفر، غلظت جذب‌شونده در داخل محلول به‌طور کامل یکنواخت بوده و در روی سطح جاذب صفر می‌باشد؛ جهت نفوذ در داخل ذره جاذب تنها شعاعی می‌باشد؛ از تغییرهای دمای سامانه صرف نظر می‌شود؛ ذره‌های جاذب کروی در نظر گرفته شدند و همچنین آن‌ها از نظر اندازه، تخلخل و چگالی یکنواخت در نظر گرفته شدند [۱۵]. رابطه موازنه جرم برای انتقال یون‌های کادمیوم از توده محلول تا سطح جاذب (مرحله انتقال جرم بیرونی) عبارت است از:

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

پارامتر k_f (cm/s) ضریب انتقال جرم بیرونی، m (g) و V (cm^3) جرم جاذب و حجم محلول می‌باشند. پارامترهای C_p (mg/cm^3) و C_b (mg/cm^3) به ترتیب نشان دهنده غلظت جذب‌شونده در مایع درون روزنه‌های جاذب و محلول توده می‌باشند. R_p (cm) و ρ_p (g/cm^3) شعاع ذره و چگالی ذره جاذب می‌باشند. رابطه ریاضی برای توصیف فرایند جذب یون‌های کادمیوم بر روی سطح درونی و بیرونی

(۱) Method of line

(۳) Initial boundary value problem

(۲) Schiesser

با ضریب نفوذ روزنه‌ای استفاده کرد. نتیجه‌های آرایه شده در دیگر مقاله‌ها نشان داده است که رابطه (۱۰) می‌تواند تخمین خوبی از D_s باشد [۱۶].

$$\tau_p = (2 - \varepsilon_p)^2 / \varepsilon_p \quad (9)$$

$$D_s = D_p \varepsilon_p / (\rho_p \partial q / \partial C_p) \quad (10)$$

برای این هدف (حداقل شدن اختلاف بین مقادیرهای تجربی و مقادیرهای پیش‌بینی شده توسط مدل)، روش‌های ریاضی گوناگونی معرفی شده است؛ در این کار برای برازش داده‌ها از دستور fminsearch استفاده شد. بهترین منحنی منطبق شونده با کمینه کردن مقدار RMS، به‌عنوان تابع هدف به‌دست می‌آید. RMS بیان‌گر اختلاف بین مقادیرهای تجربی و مقادیرهای پیش‌بینی شده توسط معادله ریاضی می‌باشد که با رابطه (۱۱) آرایه شده است که N تعداد نقاط آزمایش در منحنی نزولی غلظت جزء جذب‌شونده بر حسب زمان می‌باشد [۱۵].

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

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی کربن فعال سنتز شده

نتیجه‌های به دست آمده برای بازدهی فرایند تولید، pH، pH_{ZPC} ، جذب، درصد خاکستر، سختی، هدایت الکتریکی، مساحت سطح ویژه، حجم کل روزنه‌ها و قطر متوسط روزنه‌های کربن‌فعال تولید شده در جدول (۱) آرایه شده است. همچنین درصد بازیابی ماده فعال‌ساز با عملیات شستشو، طبق رابطه آرایه شده توسط سلیمانی و کاغذچی [۵] محاسبه شد که برابر با ۹۱.۱ درصد به‌دست آمد.

مقدار پارامتر pH_{ZPC} نشان از خاصیت اسیدی کربن‌فعال تولید شده می‌دهد. نتیجه‌های آنالیز مساحت سطح نشان می‌دهد که کربن‌فعال تولید شده دارای مساحت بالای می‌باشد و احتمالاً سرعت جذب بر روی این کربن‌فعال بالا خواهد بود. شکل (۳، الف) طیف FT-IR کربن‌فعال به دست آمده را نشان می‌دهد. در این طیف پیک دیده شده در 3425 cm^{-1} نشان از ارتعاش باند O-H و پیک در 2923 cm^{-1} بیانگر کشش C-H است. پیک‌های در محدوده $1750 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر باند کربونیل (C=O) می‌باشند که در گروه‌های کربوکسیلیک اسید، کتون و آلدیدی وجود دارد. پیک‌های دیده شده در بازه $1380 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر ارتعاش C-O موجود در گروه‌های فنولی و آلکوکسی دارند.

انتقال جرمی در صورت نیاز محاسبه می‌شوند و به عنوان حدس اولیه این پارامترها در محاسبه‌های بعدی استفاده می‌شوند. در مرحله دوم، تمام اطلاعات مورد نیاز به مدل محاسبه‌کننده انتقال می‌یابد. مرحله سوم، هسته محاسبه‌ها است، که در آن دستگاه معادله‌های ODE توسط کدهای مناسب حل می‌شوند. از حل هم‌زمان معادله‌های بسط یافته، منحنی تغییرهای غلظت جذب‌شونده در توده سیال بر حسب زمان به‌دست می‌آید.

برای به‌دست آوردن مقادیرهای ضریب‌های انتقال جرم (ضریب انتقال جرم بیرونی، ضریب نفوذ روزنه‌ای و سطحی)، آن‌ها به عنوان پارامترهای تنظیمی در نظر گرفته شدند، به طوری که با تنظیم آن‌ها بهترین برازش مدل با داده‌های تجربی به‌دست آید؛ به این معنی که اختلاف بین مقادیرهای تجربی و مقادیرهای پیش‌بینی شده توسط معادله ریاضی کمینه شود. در اولین گام محاسبه‌ها، مقادیرهایی برای این ضریب‌ها حدس زده شد. روش‌های گوناگونی در مقاله‌هایی برای یک حدس و تخمین اولیه از این ضریب‌ها آرایه شده است [۱۶-۱۸]. در همه آن‌ها شیب اولیه منحنی نزولی غلظت بر حسب زمان به عنوان حدس اولیه ضریب انتقال جرم بیرونی (k_f) در نظر گرفته شده است که در رابطه (۷) آرایه شده است.

$$\left[\frac{d(C_b/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -k_f S_s \quad (7)$$

S_s با فرض کروی بودن ذره‌های جذب، با رابطه $S_s = 6M / (d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p))$ به‌دست می‌آید که پارامترهای آن در جدول علایم آرایه شده است. برای به‌دست آوردن یک حدس اولیه از ضریب نفوذ روزنه‌ای، از رابطه آن با ضریب نفوذ مولکولی جذب شونده در فاز مایع ($D_{AB} \text{ (m}^2/\text{s)}$) استفاده شده است:

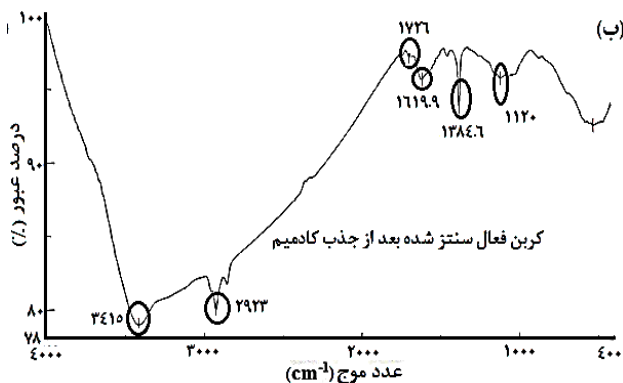
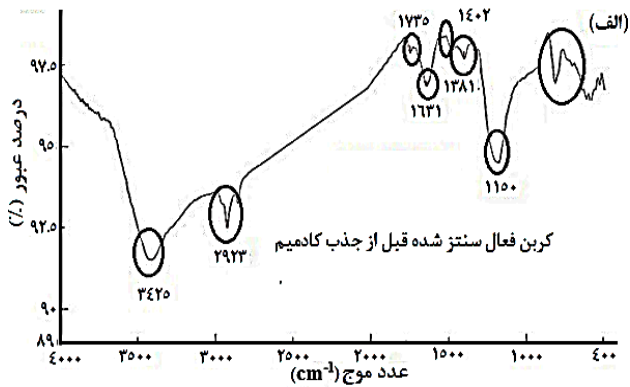
$$D_p = \frac{D_{AB}}{\tau_p} \quad (8)$$

برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی دوجزئی رابطه‌های گوناگونی وجود دارد که ساده‌ترین آن‌ها معادله وایلک چانگ^۱ است که در این پژوهش استفاده شد. در این رابطه τ_p ضریب پیچش^۲ می‌باشد، که برابر با نسبت طول مسیر واقعی نفوذ به طول مسیر مستقیم نفوذ است؛ بنابراین ضریب پیچش مقداری بزرگ‌تر از یک است. در کار حاضر از رابطه پیشنهادی توسط میرس و مکی^۳ برای محاسبه ضریب پیچش استفاده شده است (رابطه (۹)). برای یک تخمین مناسب از ضریب نفوذ سطحی نیز می‌توان از رابطه آن

(۱) Wilke-Chang

(۳) Meares and Mackie

(۲) Tortuosity Factor



شکل ۳- الف: طیف FT-IR کربن فعال تولید شده پیش از جذب،
ب: طیف FT-IR کربن فعال پس از جذب کادمیوم

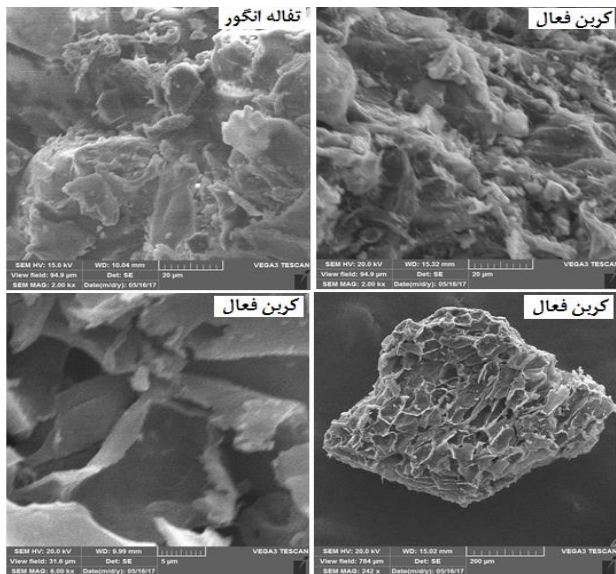
جدول (۱): مشخصه‌های شیمی - فیزیکی کربن فعال شده

ویژگی	مقدار
بازدهی فرایند (%)	۴۳.۲۷
pH _{ZPC}	۴.۱۰
pH	۲.۹
خاکستر (%)	۱.۶۷
سختی یا attrition (%)	۵.۵۱
هدایت الکتریکی (μs)	۲۲۹
مساحت سطح ویژه (m ² /g)	۸۳۴
حجم کل روزنه‌ها (cm ³ /g)	۰.۵۲۹
قطر متوسط روزنه‌ها (Å)	۲۹.۲۰

نتیجه‌های این طیف بیانگر این است که کربن فعال تولید شده دارای گروه‌های عاملی بسیاری است که می‌توانند به عنوان مرکز جذب عمل کنند و توانایی آن را برای جذب ترکیب‌های گوناگون بالا ببرند [۱۹]. طبق اطلاعات داده شده در مقاله‌ها، باند دیده شده در طول موج 1402 cm^{-1} بیانگر حضور C-P است [۲۰]. به منظور بررسی برهم‌کنش‌های گروه‌های عاملی سطح کربن فعال با یونهای کادمیوم، طیف FT-IR پس از جذب نیز در شکل (۳، ب) ارائه شده است. مقایسه این طیف با طیف کربن فعال پیش از جذب نشان می‌دهد که شدت و مکان پیک‌ها دچار تغییر شده است و این تغییرها بیانگر برهم‌کنش یون‌های کادمیوم با گروه‌های اکسیژن - کربن موجود در سطح کربن فعال می‌باشد. شکل (۴) ریخت‌شناسی سطح ماده اولیه (تفاله انگور) و کربن فعال شده را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویرهای به دست آمده نشان می‌دهد که فعال‌سازی و کربونیزاسیون باعث افزایش تخلخل ماده اولیه شده است و کربن فعال تولید شده دارای ساختاری متخلخل می‌باشد و دارای مساحت سطح ویژه بالای می‌باشد که این مهم با مساحت سطح ویژه به دست آمده نیز همخوانی دارد. همچنین این شکل نشان می‌دهد که روزنه‌ها و تخلخل‌های ایجاد شده بر روی سطح، در همه جای سطح، یکنواختی خوبی دارند.

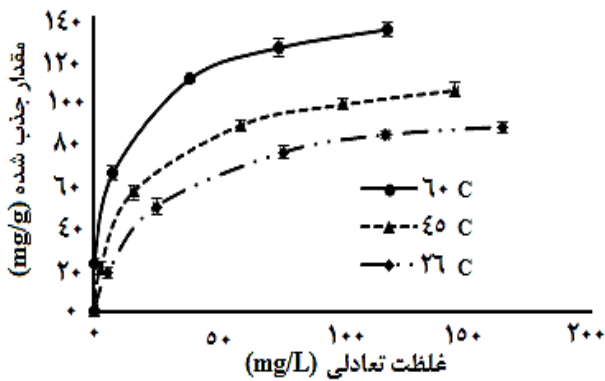
نتیجه‌های آزمایش‌های جداسازی کادمیوم اثر pH محلول

نتیجه‌های به دست آمده برای بررسی اثر pH در شکل (۵، الف) ارائه شده است. داده‌های حاصل بیانگر افزایش درصد حذف با افزایش pH می‌باشد. pH محلول بر روی بار سطحی جذب و همچنین نوع گونه‌های شیمیایی جذب شونده در محلول اثر می‌گذارد. منحنی توزیع گونه‌های یونی کادمیوم در pH های گوناگون در شکل (۵، ب) ارائه شده است که با استفاده از نرم افزار Visual MINTEQ v. 3.0 محاسبه شده است [۲۱]. در pH محلول پایین‌تر از pH_{ZPC} سطح کربن فعال دارای بار مثبت می‌باشد



شکل ۴- ریخت‌شناسی سطح تفاله انگور و کربن فعال تولید شده با استفاده از آنالیز SEM در بزرگ‌نمایی‌های گوناگون

و می‌تواند یون‌های با بار منفی را جذب نماید و در $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ دارای بار منفی است و قادر به برهم‌کنش الکترواستاتیک با یون‌های مثبت می‌باشد [۲۲].



شکل ۶- هم‌دماهای جذب کادمیوم با کربن فعال

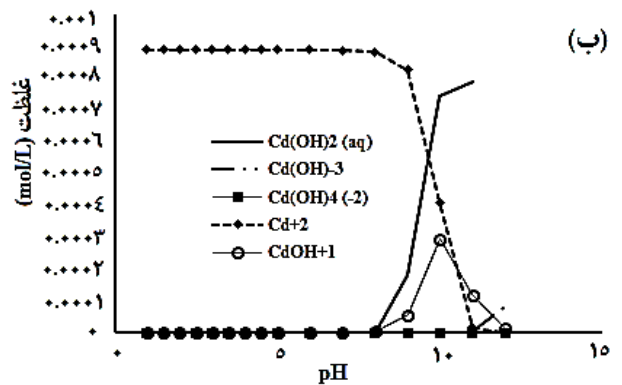
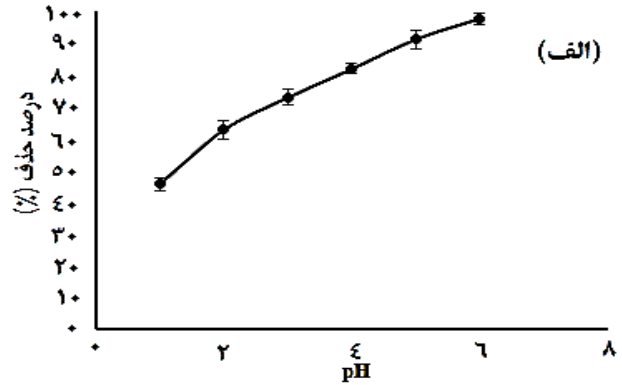
ثابت مدل‌های تعادلی کاربردی ارایه شده است. مقایسه مقدارهای ضریب برازش نشان می‌دهد که داده‌ها تطبیق بسیار خوبی با مدل تعادلی لانگمویر دارند و این نشان از جذب تک لایه یون‌های کادمیوم بر سطح منفی جاذب کربن فعال دارد. بیشینه ظرفیت جذب کربن فعال سنتز شده برای یون‌های کادمیوم برابر با ۱۴۲ میلی گرم کادمیوم بر گرم جاذب به دست آمد که قابل مقایسه با جاذب‌های ارایه شده در مقاله‌های گوناگون است [۲۳]. بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب‌های گزارش شده در جدول (۳) ارایه شده است [۲۳-۳۳]. به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔG° (kJ/mol)، ΔH° (kJ/mol) و ΔS° (kJ/mol.K) که به ترتیب عبارتند از تغییر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی، از رابطه‌های زیر استفاده شد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (14)$$

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

$$T \cdot \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ \quad (16)$$

در این رابطه‌ها، پارامتر K_L ثابت تعادل هم‌دمای لانگمویر می‌باشد. آنالیز ترمودینامیکی داده‌های تعادلی نشان داد که تغییرهای انرژی آزاد گیبس (kJ/mol) برابر است با -۲۱.۱۸۰، -۲۵.۱۵۰، -۲۹.۴۱۰. منفی بودن مقدارهای تغییر انرژی آزاد گیبس بیانگر خودبخودی بودن فرآیند جذب سطحی کادمیوم بر کربن فعال سنتز شده می‌باشد. مقدار تغییر آنتالپی فرآیند 48.678 kJ/mol می‌باشد که بیانگر گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی می‌باشد و مقدار تغییر آنتروپی فرآیند صورت گرفته نیز برابر با 0.235 kJ/mol.K به دست آمد. گرماگیر بودن فرآیند جذب صورت گرفته را می‌توان به این صورت توجیه کرد که شاید انرژی جداسازی و یا انحلال مولکول‌ها / یون‌های جذب شونده در حلال (آب) بیش‌تر از انرژی تشکیل پیوند با گروه‌های عاملی سطح جاذب (کربن فعال) می‌باشد و این امر منجر به صرف گرما برای بهبود جذب می‌شود [۳۴].



شکل ۵- الف: اثر pH محلول بر میزان حذف کادمیوم؛ ب: منحنی توزیع گونه‌های یونی کادمیوم در pH گوناگون و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

یون‌های کادمیوم در تمام محدوده pH مورد بررسی به فرم Cd^{2+} در محلول وجود دارند. در محلول‌های اسیدی ($\text{pH} < 4$) سطح جاذب مثبت است و تمایلی برای برهم‌کنش با کاتیون‌های کادمیوم ندارد ولی در pH های بالاتر، کاتیون‌های کادمیوم جذب سطحی منفی کربن فعال می‌شوند و میزان حذف افزایش می‌یابد. مکانیسم جذب الکترواستاتیک می‌باشد.

نتیجه‌های داده‌های تعادلی

شکل (۶) هم‌دماهای تعادلی حاصل برای جذب کادمیوم بر روی سطح کربن فعال را ارایه می‌دهد. این داده‌ها بیانگر افزایش میزان جذب کادمیوم با افزایش دما می‌باشند. داده‌های تعادلی به دست آمده با مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ تطبیق داده شدند. شکل ریاضی این مدل‌ها در رابطه‌های (۱۲) و (۱۳) ارایه شده است.

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

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad \text{Freundlich} \quad (13)$$

در جدول (۲) مقدار ضریب‌های برازش خطی و پارامترهای

جدول ۲- پارامترهای هم‌دماهای تعادلی در دماهای گوناگون

فرندلیچ			لانگمیر			
R^2	n	K_f	R^2	$q_{max}(mg/g)$	$K_L (L/mg)$	پارامتر
۰.۹۶	۱.۶۴	۵.۰۲	۰.۹۹	۸۹.۲۸	۰.۰۴۶	۲۶ درجه
۰.۹۴	۲.۰	۱۰.۰	۰.۹۹	۹۲.۵۹	۰.۱۳۰	۴۵ درجه
۰.۹۳	۲.۳	۲۱.۳	۰.۹۹	۱۴۲.۸۵	۰.۳۵۸	۶۰ درجه

جدول ۳: ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون برای کادمیوم

ردیف	جاذب	شرایط عملیاتی	$q_{max} (mg/g)$	مرجع
۱	کامپوزیت کیتوسان - کربن فعال	غلظت اولیه: ۱۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۴ گرم بر لیتر، pH برابر با ۶، زمان: ۲۴ ساعت	۵۲.۶۳	[۲۳]
۲	کامپوزیت بنتونیت - اکسید آهن	غلظت اولیه: ۱۰-۷۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۱ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵، زمان: ۲۴ ساعت	۶۳.۲۹	[۲۴]
۳	تفاله قهوه	غلظت اولیه: ۱۰-۷۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۹ گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، زمان: ۲۴ ساعت	۱۵.۶۵	[۲۵]
۴	نی هندی	غلظت اولیه: ۲۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۳.۳ گرم بر لیتر، pH برابر با ۸، زمان: ۲۴ ساعت	۱۲.۰۸	[۲۶]
۵	پوست سیب زمینی	غلظت اولیه: ۵۰-۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۲۰ گرم بر لیتر، pH برابر با ۶.۵، زمان: ۲۴ ساعت	۱۸	[۲۷]
۶	نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4-SO_3H$	غلظت اولیه: ۱۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۰.۶۵ گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، زمان: ۲۴ ساعت	۸۰.۹۰	[۲۸]
۷	هسته زیتون	غلظت اولیه: ۲۵-۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۳ گرم بر لیتر، pH برابر با ۲، زمان: ۲۴ ساعت	۵.۴۶	[۲۹]
۸	نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4-FePO_4$	غلظت اولیه: ۱-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۰.۴ گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، زمان: ۲۴ ساعت	۱۳.۵۱	[۳۰]
۹	خاک رس فعال شده با اسید	غلظت اولیه: ۲۰-۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۲.۵ گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، زمان: ۲۴ ساعت	۲۳.۵۹	[۳۱]
۱۰	نانوذرات روی اکسید	غلظت اولیه: ۴-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵، زمان: ۲۴ ساعت	۳۶.۰۸	[۳۲]
۱۱	کامپوزیت زئولیت - خاکستر بادی آهنی	غلظت اولیه: ۲۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۵ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵.۵، زمان: ۴۰ دقیقه	۷۸.۱۲	[۳۳]
۱۲	کربن فعال تهیه شده از تفاله انگور	غلظت اولیه: ۵-۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۱ گرم بر لیتر، pH برابر با ۶، زمان: ۲۴ ساعت	۱۴۲.۸۵	کار حاضر

سینتیک فرایند و تعیین ضریب‌های انتقال جرم

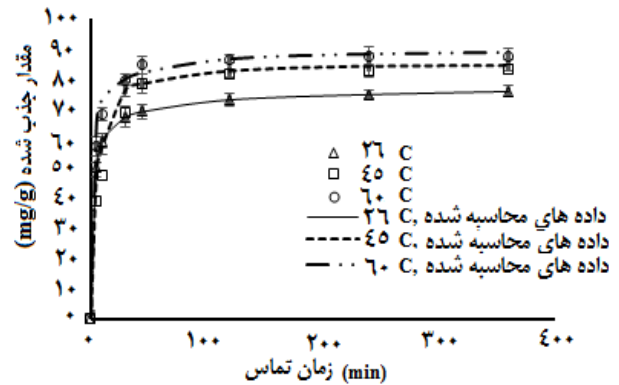
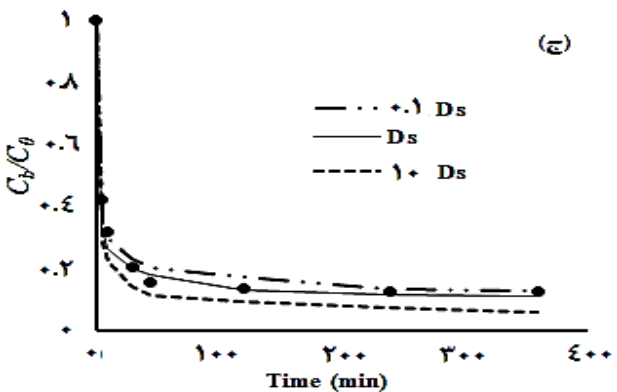
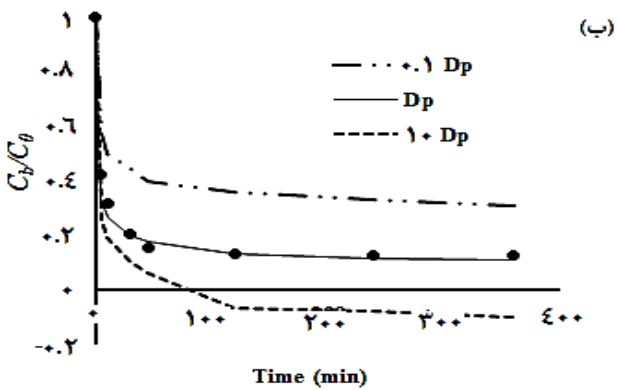
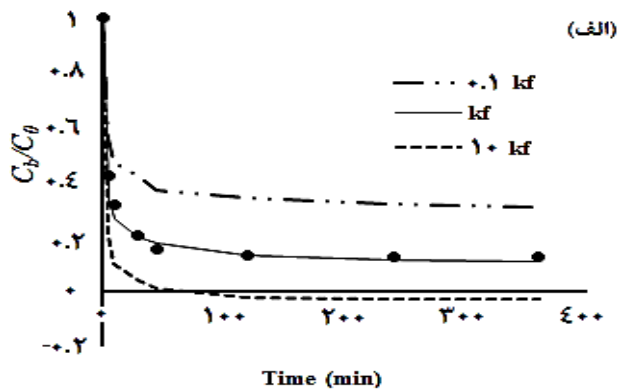
به منظور مدل‌سازی ریاضی سینتیک فرایند جذب سطحی کادمیوم بر سطح کربن فعال، باید رابطه ریاضی بین q و C_p مشخص باشد. تحلیل داده‌های تعادلی نشان داد که هم‌دما لانگمیر تطبیق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد و در نتیجه مدل تعادلی لانگمیر برای ارتباط بین q و C_p استفاده شد. هم‌چنین در مدل ارائه شده مقدار پارامترهای تخلخل ذره جاذب، دانسیته ذره جاذب و شعاع ذره جاذب

عبارتند از ۰.۲۸، 0.466 g/cm^3 و 0.0250 cm . برای تعیین شعاع متوسط ذره‌های کربن فعال از ال‌ک‌های آزمایشگاهی استفاده شد. برای تعیین چگالی نیز با فرض همگن بودن ذره‌ها از لحاظ شکل و اندازه و کروی بودن ذره‌ها و با داشتن وزن یک ذره، چگالی ذره حساب شد. برای محاسبه تخلخل ذره نیز با داشتن مساحت سطح ویژه جاذب ($834 \text{ m}^2/\text{g}$)، قطر متوسط روزنه‌ها و چگالی ذره، از رابطه ارائه شده توسط سیلبر و هنلی^۱ استفاده شد [۳۵].

(۱) Seader and Henley

جدول ۴- پارامترهای انتقال جرمی جذب سطحی کادمیوم

دما، درجه سلسیوس			پارامتر
۶۰	۴۵	۲۶	
$8/30 \times 10^{-3}$	$5/85 \times 10^{-3}$	$4/90 \times 10^{-3}$	k_f (m/s)
$6/28 \times 10^{-10}$	$5/99 \times 10^{-10}$	$5/47 \times 10^{-10}$	D_p (m ² /s)
$9/41 \times 10^{-14}$	$7/38 \times 10^{-14}$	$4/86 \times 10^{-14}$	D_s (m ² /s)
۴/۰۸۱۰	۵/۱۱۱۶	۴/۸۱۶۷	RMS



شکل ۷- اثر زمان بر میزان جذب کادمیوم با کربن فعال (نقاط: داده‌های آزمایشگاهی، خطها: نتیجه‌های به دست آمده از مدل)

$$S_g = \frac{4\varepsilon_p}{\rho_p d_p} \quad (17)$$

شکل ۷ داده‌های تجربی و به دست آمده از مدل انتقال جرمی ارائه شده، در زمان‌های گوناگون را نشان می‌دهد. بهترین مقدارهای تطبیقی ضریب‌های انتقال جرمی از جمله k_f ، D_p و D_s و مقدار RMS در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار پارامتر RMS نشان از دقت مناسب و قابل پذیرش مدل ارائه شده برای پیش بینی رفتار سامانه جذب سطحی می‌باشد. داده‌های این جدول نشان می‌دهد که مرتبه بزرگی ضریب‌های انتقال جرم بیرونی، نفوذ روزنه‌ای و سطحی به ترتیب عبارتند از 10^{-5} ، 10^{-10} و 10^{-14} که قابل پذیرش می‌باشند و با مرتبه عددهای به دست آمده در دیگر مقاله‌ها همخوانی دارند [۸، ۱۵].

با افزایش دما که منجر به افزایش سطح انرژی و جنبش یون‌ها (سرعت حرکت یون‌های جذب شونده) و مولکول‌ها در محلول می‌شود، ضریب k_f افزایش یافته است. همچنین با افزایش دمای محلول، نفوذ مولکولی و نادسن یونها به درون روزنه‌ها سطح جاذب افزایش می‌یابد و ضریب نفوذ روزنه‌ای و سطحی نیز افزایش می‌یابند. به منظور بررسی اثر و اهمیت هر یکی از مراحل گوناگون انتقال جرم (نفوذ بیرونی، نفوذ روزنه‌ای و نفوذ سطحی) آنالیز حساسیت انجام می‌شود [۱۵، ۳۶]. برای انجام آنالیز حساسیت، فرآیند جذب در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

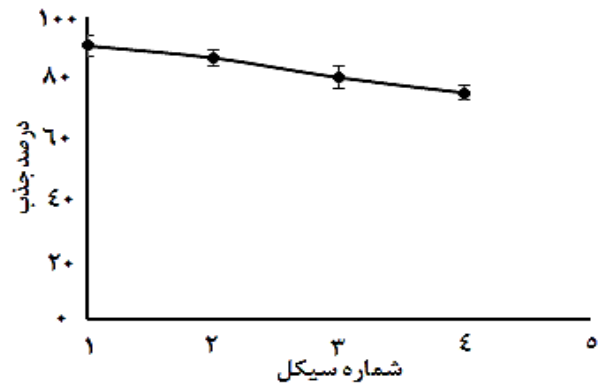
شکل ۸- آنالیز حساسیت برای جذب کادمیوم با استفاده از کربن فعال تولید شده از تفاله انگور

با مقدارهای گوناگون هر ضریب مدل‌سازی شد که نتیجه‌های به دست آمده در شکل (۸) ارائه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هر سه پارامتر مؤثر می‌باشند، زیرا نمودارهای رسم شده در مقدارهای گوناگون این ضریب‌ها باهم متفاوت هستند؛ به عبارت دیگر میزان جذب کادمیوم بر روی کربن فعال به هر سه مرحله حساس می‌باشند. البته میزان اهمیت و حساسیت سامانه به ضریب‌های انتقال جرم بیرونی و نفوذ روزنه‌ای بیشتر از نفوذ سطحی می‌باشد و این دو مرحله نقش مهم‌تری در فرآیند جذب کادمیوم بر سطح کربن فعال دارند [۱۵].

در فرایند جذب سطحی کادمیوم می‌باشد. آزمایش‌های احیای جاذب و استفاده دوباره نشان داد که کربن فعال سنتز شده دارای توانایی خوبی برای حذف کادمیوم از محیط آبی حتی پس از ۴ بار استفاده می‌باشد.

فهرست نمادها

C_b (kg/m ³)	غلظت جذب‌شونده در محلول توده پس از جذب
C_p (mg/cm ³)	مقدار غلظت جذب‌شونده در درون روزنه‌های جاذب
C_0 (mg/L)	غلظت اولیه جذب‌شونده در محلول توده
C_e (mg/L)	غلظت جذب‌شونده هنگام رسیدن سامانه به تعادل
D_p (m ² /s)	ضریب نفوذ روزنه‌ای
D_s (m ² /g)	ضریب نفوذ سطحی
D_{AB} (m ² /s)	ضریب نفوذ مولکولی جذب‌شونده در آب
d_p (m)	قطر متوسط ذرات جاذب
ΔG° (kJ/mol)	تغییر انرژی آزاد گیبس
ΔH° (kJ/mol)	تغییر آنتالپی
K_f	ثابت همدمای فرندلیچ
k_f (m/s)	ضریب انتقال جرم بیرونی
K_L (L/mg)	ثابت همدمای لانگمویر
	جرم جاذب
	نسبت جرم جاذب به حجم محلول
n	ثابت توانی همدمای فرندلیچ
q (mg/g)	مقدار جذب‌شونده روی سطح ذره جاذب
q_{max} (mg/g)	حداکثر ظرفیت جذب جاذب
q_e (mg/g)	مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل
	شعاع ذره
R (J/mol.K)	ثابت جهانی گازها
ΔS° (kJ/mol)	تغییر آنتروپی
t (min)	مدت زمان فرایند جذب
T (K)	دمای مطلق
	حجم محلول جذب
ρ_p (g/cm ³)	چگالی ذره جاذب
	تخلخل ذره جاذب
ε	
τ_p	ضریب پیچش



شکل ۹- توانایی جذب کربن فعال در سیکل‌های متوالی جذب/دفع

نتیجه‌های احیا و استفاده دوباره جاذب

به‌منظور بررسی ظرفیت و توانایی کربن‌فعال تولید شده در فرایندهای صنعتی، فرایند جذب/دفع و احیای جاذب در چهار سیکل گوناگون انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده برای چهار سیکل جذب و دفع در شکل (۹) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل نمایان است، درصد جداسازی کادمیوم از ۹۰ درصد به ۷۵ درصد بعد از چهار سیکل کاهش یافته است. به عبارت دیگر پس از چهار مرحله جذب و دفع توانایی و ظرفیت جاذب به میزان ۱۶ درصد کاهش یافته است و این نشان از توانایی و قابلیت بازیافت و استفاده دوباره بالای کربن‌فعال سنتز شده می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کربن‌فعال از فعال‌سازی شیمیایی تفاله‌های انگور سنتز شد. آنالیز FT-IR نشان داد که گروه‌های عاملی گوناگونی از جمله کربونیل، کربوکسیلیک و هیدروکسید بر سطح کربن‌فعال وجود دارند. کربن‌فعال سنتز شده دارای ساختاری متخلخل با مساحت ویژه برابر با ۸۳۴ m²/g می‌باشد. آنالیزهای شناسایی نشان داد که کربن‌فعال تولید شده می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب در فرایند جذب سطحی استفاده شود. در مرحله دوم پژوهش، کربن‌فعال تولید شده برای جذب سطحی فلز کادمیوم از محلول آبی استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون فرایند جذب بر بازدهی فرایند بررسی شد. آنالیز داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر نشان داد که این کربن‌فعال توانایی جذب ۱۴۲ میلی گرم کادمیوم در هر گرم را دارد. نتیجه‌های به دست آمده از مدل ریاضی ارائه شده نشان دهنده اهمیت هر دو مرحله نفوذ درونی و بیرونی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

مراجع

- [1] World Health Organization (WHO). "Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendations", vol. 1, 3rd ed., World Health Organisation, Geneva (2008).
- [2] Hydari S., Sharififard H., Nabavinia M., Parvizi M.R., [A Comparative Investigation on Removal Performances of Commercial Activated Carbon, Chitosan Biosorbent and Chitosan/Activated Carbon Composite for Cadmium](#), *Chem. Eng. J.*, **193-194**: 276-282 (2012)
- [3] Mehrabi N., Soleimani M., Madadi Yeganeh M., Sharififard H., [Parameter Optimization for Nitrate Removal from Water Using Activated Carbon and Composite of Activated Carbon and Fe₂O₃ Nanoparticles](#), *RSC Adv.*, **5**: 51470-51482 (2015)
- [4] Sharififard H., Soleimani M., [Performance Comparison of Activated Carbon and Ferric Oxide-Hydroxide-Activated Carbon Nanocomposite as Vanadium \(V\) Ion Adsorbents](#), *RSC Adv.*, **5**: 80650-80660 (2015)
- [5] Soleimani M., Kaghazchi T., [Adsorption of Gold Ions from Industrial Wastewater Using Activated Carbon Derived from Hard Shell of Apricot Stones – An agricultural Waste](#), *Bioresource Technol.*, **99**: 5374-5383 (2008)
- [6] Adebisi G.A., Chowdhury Z.Z., Alaba P.A., [Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Lead Ion and Zinc Ion Adsorption from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Palm Oil Mill Effluent](#), *J. Clean. Prod.*, **148**: 958-968 (2017)
- [7] Kaghazchi T., Asasian Kolor N., Soleimani M., [Licorice Residue and Pistachio-Nut Shell Mixture: A promising Precursor for Activated Carbon](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**: 368-374 (2010)
- [8] Choong T.S.Y., Wong T.N., Chuah T.G., Azni I., [Film-Pore-Concentration-Dependent Surface Diffusion Model for the Adsorption of Dye onto Palm Kernel Shell Activated Carbon](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **301**: 436-440 (2006)
- [9] Kavand M., Asasian N., Soleimani M., Kaghazchi T., Bardestani R., [Film-Pore-\[Concentration-Dependent\] Surface Diffusion Model for Heavy Metal Ions Adsorption: Single and Multi-Component Systems](#), *Process Saf. Environ.*, **107**: 486-497 (2017)
- [10] Ponnusami V., Rajan K.S., Srivastava S.N., [Application of Film-Pore Diffusion Model for Methylene Blue Adsorption onto Plant Leaf Powders](#), *Chem. Eng. J.*, **163**: 236-242 (2010)
- [11] Tawalbeh M., Allawzi M.A., Kandah M.I., [Production of Activated Carbon from Jojoba Seed Residue by Chemical Activation Using A Static Bed Reactor](#), *J. Appl. Sci.*, **5**: 482-487 (2005)
- [12] Erdogan S., Basar C.A., Onal Y., [Particle Size Effect of Raw Material on the Pore Structure of Carbon Support And Its Adsorption Capability](#), *Particul. Sci. Technol.*, **35**: 330-337 (2017)
- [13] Sharififard H., Soleimani M., Zokaee Ashtiani F., [Evaluation of Activated Carbon and Bio-polymer Modified Activated Carbon Performance for Palladium and Platinum Removal](#), *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **43**: 696-703 (2012)

- [14] European Council of Chemical Manufacturers Federations, "Test Methods for Activated Carbon", Berlin, Germany (1986)
- [15] Sharififard H., Soleimani M., [Modeling and Experimental Study of Vanadium Adsorption by Iron-nanoparticle-Impregnated Activated Carbon](#), *Res. Chem. Intermediat.*, **43**: 2501-2516 (2017)
- [۱۶] حکیمه شریفی فرد، "جذب و واجذب وانادیم از محلول آبی با استفاده از جاذب کربنی اصلاح شده با ذرات نانو آهن"، رساله دکتری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پاییز ۱۳۹۵.
- [17] Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R.M., [Adsorption Rate of Phenol from Aqueous Solution onto Organobentonite: Surface Diffusion and Kinetic Models](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **364** (1): 195-204 (2011).
- [18] McKay G., Allen S.J., McConvey I.F., Otterburn M.S., [Transport Process in the Sorption of Colored Ions by Peat Particles](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **80**: 323-339 (1981).
- [19] Moretti M.M.D.S., Bocchini-Martins D.A., Nunes C.D.C.C., Villena M.A., Perrone O.M., Silva R.D., Boscolo M., Gomes E., [Pre-treatment of Sugarcane Bagasse with Microwaves Irradiation and Its Effects on the Structure and on Enzymatic Hydrolysis](#), *Appl. Energ.*, **122**: 189-195 (2014)
- [20] Alzaydien S.A., [Physical, Chemical and Adsorptive Characteristics of Local Oak Sawdust Based Activated Carbons](#), *Asian J. Sci. Res.*, **9**: 45-56 (2016)
- [21] Sharififard H., Pepe F., Aprea P., Gennaro B., [Chemical Modification of Activated Carbon Surface with Iron Functional Groups for Efficient Separation of Vanadium: Batch and Column Study](#), *Res. Chem. Intermediate.*, **43**: 6553-6570 (2017)
- [22] Prabhu S.M., Meenakshi S., [Synthesis of Surface Coated Hydroxyapatite Powders for Fluoride Removal from Aqueous Solution](#), *Powder Technol.*, **268**: 306-315 (2014)
- [23] Sharifi H., Nabavinia M., Soleimani M., [Evaluation of Adsorption Efficiency of Activated Carbon/Chitosan Composite for Removal of Cr \(VI\) and Cd \(II\) from Single and Bi-solute Dilute Solution](#), *Adv. Environ. Technol.*, **4**: 215-227 (2016).
- [24] Orolí'nova Z., Mockovč'iakova A.R., Kvarla J.S., [Sorption of Cadmium \(II\) from Aqueous Solution by Magnetic Clay Composite](#), *Desalin. Water Treat.*, **24**: 284-292 (2010)
- [25] Azouaoua N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H., [Adsorption of Cadmium from Aqueous Solution onto Untreated Coffee Grounds: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics](#), *J. Hazard. Mater.*, **184**: 126-134 (2010)
- [26] Wang F.Y., Wang H., Ma J.W., [Adsorption of Cadmium \(II\) Ions from Aqueous Solution by a New Low-Cost Adsorbent--Bamboo Charcoal](#), *J. Hazard. Mater.*, **177**: 300-306 (2010)
- [27] Asuquo D.E., Martin D.A., [Sorption of Cadmium \(II\) Ion from Aqueous Solution onto Sweet Potato \(Ipomoea batatas L.\) Peel Adsorbent: Characterization, Kinetic and Isotherm Studies](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**: 4207-4228 (2016)
- [28] Chen K., He J., Li Y., Cai X., Zhang K., Liu T., Hu Y., Lin D., Kong L., Liu J., [Removal of Cadmium and Lead Ions from Water by Sulfonated Magnetic Nanoparticle Adsorbents](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **494**: 307-316 (2017)

- [29] Rouibaha K., Meniai A.H., Deffouza L., Bencheikh Lehocine M., [Chromium VI and Cadmium II Removal from Aqueous Solutions by Olive Stones](#), *Desalin. Water Treat.*, **16**: 393-401 (2010)
- [30] Zhang X., Sun C., Zhang L., Liu H., Cao B., Liu L., Gong W., [Adsorption Studies of Cadmium onto Magnetic Fe₃O₄@FePO₄ and Its Pre-concentration with Detection by Electro-Thermal Atomic Absorption Spectrometry](#), *Talanta*, **181**: 352-358 (2018)
- [31] Bel-hadjltaief H., Sdiri A., Ltaief W., Da-costa P., Galvez M.E., Zina B., [Efficient Removal of Cadmium and 2-chlorophenol in Aqueous Systems by Natural Clay: Adsorption and Photo-Fenton Degradation Processes](#), *C. R. Chim.*, **21**: 253-262 (2018)
- [۳۲] حمیدی، عباس؛ خزاغلی، الهه؛ خضعلی، فریدون، مطالعه ترمودینامیک و هم‌دمای جذب سطحی کادمیوم (II) بر روی نانوذره‌های روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۴: ۳۰ تا ۳۹ (۱۳۹۴)
- [۳۳] اهالی‌آباد، زهرا؛ ایران‌نژاد، مهدی، بررسی مدل‌های سینتیکی و هم‌دمایی حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی-آهنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۵: ۹۹ تا ۱۱۱ (۱۳۹۵)
- [34] Hill C.G., Root T.W., "Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2014)
- [35] Seader J.D., Henley E.J., "Separation Process Principles", John Wiley & Sons Inc., New York (2006)
- [36] Lv L., Zhang Y., Wang K., Ray A.K., Zhao X.S., [Modeling of the Adsorption Breakthrough Behaviors of Pb²⁺ in a Fixed Bed of ETS-10 Adsorbent](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **325**: 57-63 (2008)