

حذف استرانسیوم (II) از محلول آبی بروش جذب سطحی توسط آگزرول حاصل از

TEOS: بررسی سیستم ناپوسته و ستونی با بستر ثابت

مژگان شمس الدین^۱، مسعود نصیری زرنندی^۲، مصطفی فضلی^{۱*}، کمال الدین حق بین^۳

^۱گروه شیمی کاربردی- دانشکده شیمی- دانشگاه سمنان- سمنان
^۲گروه مهندسی شیمی- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دانشگاه سمنان- سمنان
^۳گروه بیوشیمی- بیوفیزیک- پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری- تهران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۰۲ تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۰۲

چکیده:

در این بررسی آگزرول تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS) حاصل از فرآیند سل- ژل به عنوان جاذبی برای حذف کاتیون استرانسیوم در شرایط تعادلی و سیستم پیوسته در ستونی با بستر ثابت، در $pH = 6$ و دمای $T = 295^0 K$ مورد بررسی قرار گرفت. رفتار تعادلی سیستم جذبی یون استرانسیوم (II) روی آگزرول TEOS، توسط مدل های لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پترسون، بررسی شد. نتایج نشان دادند مدل لانگمویر با آنالیز غیر خطی تطابق بهتری با داده های آزمایشگاهی دارد. برای حذف استرانسیوم تحت جریان پیوسته، از ستونی شیشه ای به ارتفاع ۲۰ سانتی متر با قطر داخلی یک سانتی متر، به عنوان راکتور بستر ثابت استفاده شد. اطلاعات منحنی شکست در یک ستون بستر ثابت با بررسی عواملی چون ارتفاع ستون جاذب، دبی جریان ورودی و غلظت اولیه کاتیون فلزی ورودی، مطالعه شدند. آزمایشات در غلظت های ورودی ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ارتفاع ستون ۳، ۶ و ۹ سانتی متر و دبی جریان ۶ و ۱۲ میلی لیتر بر دقیقه در دمای اتاق انجام گردید. نتایج اینطور نشان داد که با افزایش دبی و غلظت اولیه کاتیون فلزی ورودی، ستون جاذب زودتر اشباع می شود در حالیکه با افزایش میزان ارتفاع ستون جاذب، اشباع ستون دیرتر اتفاق می افتد. داده های بدست آمده با سه مدل توماس، یان و کلارک با آنالیز غیر خطی تطابق داده شدند که از تطابق نسبتاً خوبی با داده های آزمایشگاهی برخوردار است.

واژه های کلیدی: حذف استرانسیوم (II)، آگزرول TEOS، مطالعه رفتار تعادلی، ستون بستر ثابت

۱- مقدمه:

فلزات سنگین به علت غیر قابل تجزیه بودن می توانند در بافت های زنده انباشته شوند، بنابراین با تجمع در سرتاسر زنجیره غذایی به سهولت در بدن انسان جذب می شوند. حتی غلظت های خیلی کم از آنها می تواند موجب بحران فیزیولوژیکی یا آسیب های عصبی شود [۱]. یکی از مشکلات مدیریت زباله های هسته ای رهایی از فاضلاب های رادیواکتیو نیروگاه های

هسته ای است. مهمترین ایزوتوپ های موجود در فاضلاب های رادیواکتیو شامل استرانسیوم، سزیم، پلوتونیوم، آمرکیوم و تکنسیوم می باشد. استرانسیوم ۹۰ یکی از محصولات حاصل از فرایند نفوذ هسته ای در خروجی های فاضلاب های رادیواکتیو در نتیجه باز فرآوری سوخت های هسته ای است [۲].

استرانسیوم کاربردهای صنعتی مختلفی دارد. این عنصر در مواد نوری خاص و همچنین برای تولید رنگ قرمز شعله در وسایل آتش بازی مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل طول عمر، انحلال پذیری زیاد و سمیت زیستی استرانسیوم، جداسازی و بازیابی این یون فلزی از پساب ها مسئله مورد توجهی است. در سال های اخیر روش های متعددی برای این منظور بکار گرفته شده است مانند رسوب گیری شیمیایی و منعقد شدن [۳]، رسوب گیری فسفاتی [۴]، تبادل یونی [۵-۷]، فرآیند های غشایی [۸-۱۰]، روش های تثبیت کردن [۱۱] و جذب سطحی [۱۲].

در میان روش های مختلف، جذب سطحی، بدلیل ساده گی، باصرفه بودن از نظر اقتصادی و مؤثر بودن برای حذف فلزات سنگین، بیشتر مورد توجه واقع شده اند. در این روش ها از جاذب مناسب برای حذف آلاینده ها استفاده می شود. جاذب هایی مانند زئولیت های طبیعی و سنتزی [۱۳]، خزه بعنوان جاذب طبیعی [۱۴]، کامپوزیت نانولوله های کربنی/اکسید آهن [۱۵]، کربن فعال [۱۶]، کامپوزیت ذرات مغناطیسی [۱۷]، کائولینیت [۱۸].

در این مطالعه اگزروژل بدست آمده طی فرایند پلیمریزاسیون سل-ژل تترائیل اورتوسیلیکات در شرایط هیدرولیز اسیدی، بعنوان جاذبی برای حذف استرانسیوم (II) مورد استفاده قرار گرفته است. سطح این جاذب به علت جهت گیری اتم های اکسیژن موجود در ساختمان جاذب به سمت بیرون دارای بار منفی است و به همین خاطر توانایی خوبی برای حذف فلزات کاتیونی از خود نشان می دهد. از مزیت اگزروژل ها بعنوان جاذب، قابلیت سنتز آنها در دمای پایین و تغییر گروههای عاملی در ساختمان مولکولی آن، به هنگام پلیمریزاسیون است [۱۹].

۲- مواد و روش ها:

تمامی مواد شیمیایی بکار رفته در این تحقیق خریداری شده از شرکت مرک و دارای خلوص بالا و تجزیه ای بوده اند. برای تهیه محلول های استاندارد استرانسیوم با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم برلیتر مقدار مناسبی از نمک استرانسیوم نترات^۱ در آب مقطر حل گردیده و سپس محلول های با غلظت پایین تر، از محلول استاندارد تهیه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی اتمی شیمادزو مدل AA-680، برای اندازه گیری غلظت یون فلزی موجود در محلول و pH سنج مدل AZ8685 برای تعیین pH مورد استفاده واقع شدند.

^۱Sr(NO₃)₂

۲-۱- آماده سازی جاذب:

تهیه اگزروژل حاصل از TEOS در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، محلول همگنی از هیدرولیز پیش ماده آلکوکسی سیلان در محیط اسیدی بدست آمد. برای انجام این فرایند، مقادیر لازم از سیلان، آب و اسید کلریدریک به ترتیب با نسبت مولی ۱ : ۴ : ۰/۰۰۱۵ به یکدیگر اضافه نموده بعد از ۳ ساعت قرار دادن روی همزن، اجازه می دهیم تا مخلوط تک فازی حاصل شود. این مخلوط تک فازی سل نامیده می شود. در مرحله دوم، واکنش های تراکمی سریع سیلانول ها و تولید سل-ژل در pH خنثی صورت می پذیرد. استفاده از بافر سبب می شود که pH مخلوط در حد خنثی باقی بماند. در این حالت واکنش تراکمی سیلانول ها با سرعت انجام شده و سل-ژل حاصل می شود. در انتها پس از حذف آب و الکل ماده شیشه ماندی باقی می ماند که همان اگزروژل TEOS می باشد [۱۹].

در نهایت پس از خشک شدن اگزروژل در دمای اتاق، برای تهیه بستر ستون جداسازی، آنرا در اندازه های مناسب با میانگین اندازه ذرات با مش ۳۵ آماده می نماییم.

۲-۲- بررسی تعادلی:

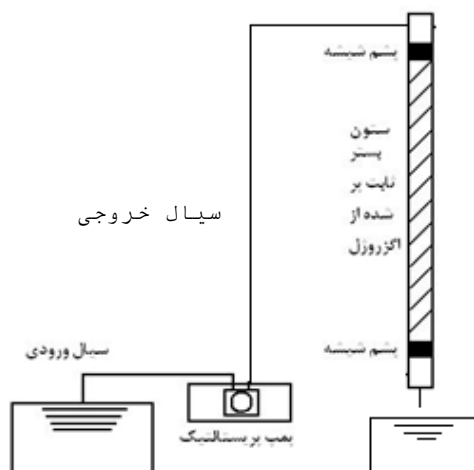
بررسی رفتار تعادلی جذب یون فلزی استرانسیوم روی اگزروژل TEOS بطور ناپیوسته به این صورت است که محلول هایی با غلظت های مختلف از ۲۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آماده کرده، ۰/۰۲ گرم از جاذب مورد نظر به مدت ۶۰ دقیقه در تماس با ۵ میلی لیتر محلول استرانسیوم قرار گرفت. سپس مخلوط صاف شده و مقدار فلز موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین و ظرفیت جذب تعادلی از رابطه (۱) بدست می آید.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (1)$$

که در این معادله، C_i و C_f به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و نهایی یون فلزی برحسب میلی گرم بر لیتر، q مقدار یون جذب شده برحسب میلی گرم بر گرم، m جرم جاذب برحسب گرم و V حجم محلول برحسب لیتر است.

۲-۳- بررسی های ستونی:

ستون بستر ثابت از جنس شیشه است با قطر داخلی ۱ سانتی متر و ارتفاع ۲۰ سانتی متر، که توسط مقدار مشخصی از اگزروژل برای انجام آزمایشات ستونی پر و آماده شد. محلول استرانسیوم (II) توسط پمپ به پایین ستون پمپاژ شد (شکل ۱). نمونه جمع آوری شده از انتهای فوقانی ستون در بازه های زمانی مختلف توسط دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. اثر ارتفاع بستر جاذب درمقادیر ۳، ۶ و ۹ سانتی متر در جریان ورودی ثابت ۶ میلی لیتر بر دقیقه و غلظت اولیه ۷۰ میلی گرم برلیتر، اثر غلظت اولیه یون استرانسیوم (II) با مقادیر ورودی یون فلزی ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع بستر جاذب و جریان ورودی به ترتیب ۳ سانتی متر و ۶ میلی لیتر بر دقیقه و همچنین اثر جریان ورودی در اندازه های ۶ و ۱۲ میلی لیتر بر دقیقه در غلظت اولیه و ارتفاع بستر جاذب به ترتیب ۷۰ میلی گرم بر لیتر و ۳ سانتی متر بررسی شدند.



شکل ۱- نمودار شماتیک از ستون بستر ثابت

رفتار ستون مورد نظر برای جذب استرانسیوم (II) بصورت رسم C_t/C_0 (غلظت یون خروجی از ستون C_t و غلظت اولیه یون فلزی C_0) بر اساس تابعی از زمان یا حجم خروجی از ستون در شرایط مورد نظر بیان می شود و با توجه به آن منحنی شکست^۱ مربوطه ترسیم می گردد [۲۰]. زمان شکست^۲ و شکل منحنی شکست ستون، فاکتورهای موثر و عمده برای تعیین میزان کارآمدی ستون جذب هستند. سرعت و مکانیسم واقعی فرایند جذب سطحی، طبیعت تعادل در جذب سطحی، سرعت سیال و غلظت حل شونده در شکل منحنی یک ستون بستر ثابت، دخالت دارند. معمولاً زمان نقطه شکست با کاهش ارتفاع بستر، افزایش اندازه ذرات جاذب، افزایش شدت جریان سیال در بستر و افزایش غلظت اولیه حل شونده در خوراک کاهش می یابد.

مجموع مقدار یونهای جذب شده $q_{tot}(mg)$ در ستون برای غلظت ورودی $C_0(mg/L)$ و دبی جریان $Q(mL/min)$ با استفاده از انتگرال گیری از ناحیه زیر منحنی شکست طبق رابطه (۲) بدست می آید [۲۰]:

$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_{tot}} C_{ads} dt = \frac{q}{1000} \int_0^{t_{tot}} (C_0 - C_t) dt \quad (2)$$

مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون x (mg) از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$x = \frac{C_0 V_{eff}}{1000} \quad (3)$$

در این روابط C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه یون فلزی و غلظت جذب شده در زمان t و C_{ads} برابر است با $C_0 - C_t$ و V_{eff} حجم خروجی از ستون می باشند.

²Breakthrough curve

³ Breakthrough time

ظرفیت جذب تعادل q (mg) از مقدار یون های استرانسیوم جذب شده در واحد گرم جاذب از رابطه (۴) محاسبه می شود.

$$q_{e(\text{exp})} = \frac{q_{\text{tot}}}{M} \quad (4)$$

M گرم جاذب مورد استفاده در ستون بستر ثابت است. پارامترهای مورد نظر در جدول (۱) ذکر شده اند.

جدول ۱- پارامترهای ستون بستر ثابت برای جذب استرانسیوم روی اگزروزول TEOS با توجه به شرایط عملیاتی ستون.

$q_{e(\text{exp})}(\text{mg g}^{-1})$	$x(\text{mg})$	$q_{\text{tot}}(\text{mg})$	Bed height(cm)	$Q(\text{mL min}^{-1})$	$C_0(\text{mg L}^{-1})$
۸/۷	۵۸/۸	۱۱/۰	۳	۶	۷۰
۹/۹	۱۰۵/۰	۲۲/۳	۶	۶	۷۰
۱۱/۸	۱۷۴/۴	۴۶/۴	۹	۶	۷۰
۵/۲	۷۵/۶	۶/۶	۳	۱۲	۷۰
۶/۱	۳۸/۴	۷/۷	۳	۶	۴۰
۸/۸	۶۶/۰	۱۱/۰	۳	۶	۱۰۰

۳- بحث و نتیجه گیری:

۳-۱- مطالعات سیستم ناپیوسته:

فرایند جذب سطحی وابسته به عوامل موثری از ۱- طبیعت جاذب و جذب شونده، ۲- مساحت سطح جاذب، ۳- فعالیت سطح جاذب و ۴- شرایط آزمایشگاهی از قبیل فشار و دماست. از اینرو بمنظور شناسایی ویژگی‌های عمل جذب یون استرانسیوم (II) بر روی اگزروزول سیلانی، رفتار تعادلی جذب کاتیون فلزی روی جاذب TEOS بررسی شد. نتایج آزمایشگاهی بدست آمده با مدل های ایزوترم جذبی لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پترسون مورد بررسی قرار گرفت. روابط غیرخطی مربوط به مدل های ذکر شده در جدول ۲ بیان شده است. شکل ۲ داده های آزمایشگاهی را بهمراه مدل های ذکر شده نشان داده و جدول ۳ نیز نمایانگر پارامترهای موجود در فرمول این مدل ها است.

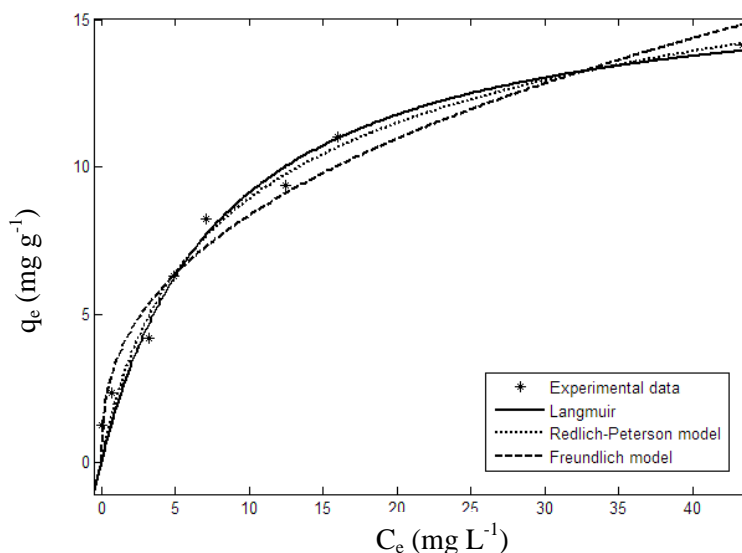
وقتی که فرایندی روی یک سطح رخ می دهد، مقدار مساحت سطح نسبت به وزن جاذب، میزانی از موثر بودن فرایند جذب را نشان میدهد. بر اساس مقادیر ثابت‌های لانگمویر حاصل از برازش داده ها، $Q_{\text{max}} = 16/57 \text{ mg/g}$ و $K_L = 0/1231 \text{ L/mg}$ بدست می آیند. بنا بر فرضیات مدل لانگمویر [۲۱]، فرایند جذب Sr^{2+} روی جاذب TEOS تک لایه ای و دارای انرژی سطحی همگن در زمان جذب است. با توجه به اینکه جاذب سیلانی دارای بار منفی در روی سطح خود است (زیرا بیشتر نمکهای کاتیونهای فلزی در ساختار بلوری خود اکسیژنهای رو به بیرون را دارند). بنابر این میتواند یک جذب الکترواستاتیک تک لایه ای تشکیل دهد. همچنین بعلت ماهیت الکترواستاتیک، بیشتر مواضع جذبی از دانسیته بار به سطح یکسانی برخوردار بوده که سبب همگنی فرایند جذب می گردد. اساسی ترین سیمای ایزوترم لانگمویر می تواند بر حسب پارامتر تعادلی R_L که یک

کمیت بدون بعد است، بیان شود. این کمیت را عامل جداسازی معرفی کرده که نشان دهنده پارامتر تعادلی است و از رابطه زیر بدست می آید [۲۲].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

به ازای غلظت اولیه های 100 و 70 و $C_0=40$ و $K_L = 0.1231$ L/mg مقادیر 0.169 و 0.104 و 0.075 به ترتیب بدست می آیند. مقدار این پارامتر نشان دهنده طبیعت جذب است. براین اساس هنگامی که $R_L > 1$ فرایند جذب نامناسب (Unfavourable)، خطی (Linear) اگر $R_L = 1$ مناسب وقتی $0 < R_L < 1$ یا برگشت ناپذیر (Irreversible) هنگامیکه $R_L = 0$ باشد [۲۳]. لذا با توجه به مقادیر بدست آمده در می یابیم فرایند جذب یون استرانسیوم (II) روی جاذب TEOS یک فرایند مطلوب است.

بر اساس مدل فروند لیچ [۲۴]، مقادیر $K_F = 3/411$ L/g و $1/n = 0/39$ در اثر برازش نقاط تجربی بدست می آید. K_F و $1/n$ پارامترهایی هستند که ویژگی های سیستم جاذب- جذب شونده را نشان می دهند. $1/n$ تابعی از قدرت جذب در فرایند جذب است که اگر کمتر از یک باشد نشان دهنده جذب نرمال یا مناسب و اگر بزرگتر از یک باشد، جذب کمک شده از سایر عوامل (از قبیل اندرکنش جذب شونده - جذب شونده) حاصل می شود. این نتیجه در توافق کامل با مقدار پارامتر R_L در مدل لانگمویر است.



شکل ۲- مقایسه داده های آزمایشگاهی و ایزوترم های تعادلی (0.20 گرم جاذب، 5 میلی لیتر محلول فلز سنگین، مدت زمان 60 دقیقه)

جدول ۲- معادلات مربوط به ایزوترم ها

مدل ایزوترمی	فرم غیر خطی
لانگمویر [۲۲]	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
فروندلیچ [۲۵]	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
ردلیچ- پترسون [۲۶]	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b}$

جدول ۳- پارامترهای مدلسازی غیر خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پترسون برای جذب یون Sr(II) توسط جاذب TEOS

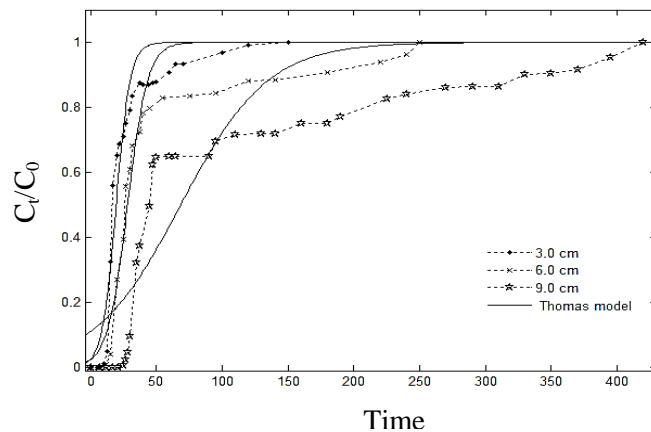
مدل ایزوترمی	ثابت‌ها
لانگمویر	$Q_{max} (mg g^{-1})$
	$K_L (L mg^{-1})$
	R^2
فروندلیچ	$K_f (L g^{-1})$
	n
	R^2
ردلیچ - پترسون	$K_R (L g^{-1})$
	$a_R (L mol^{-1})$
	b
	R^2

مدل ردلیچ- پترسون هم تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی را از خود نشان می دهد. این مدل، ایزوترمی سه پارامتری و ترکیبی از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ می باشد [۲۵]. در این معادله غیر خطی، K_R ، a_R و b از برازش نقاط تجربی با معادله این مدل بدست می آیند. پارامتری که در توان آمده است مقداری بین صفر تا یک را دارد که در صورتیکه $b = 0$ باشد معادله ردلیچ - پترسون تبدیل به قانون هنری و وقتی که $b = 1$ باشد معادله تبدیل به ایزوترم لانگمویر می شود.

۳-۲- مطالعات ستونی :

۳-۲-۱- اثر ارتفاع بستر جاذب:

در این بخش منحنی های شکست جذب یون فلزی استرانسیوم روی ستون جاذب در ارتفاعات مختلف ستون جاذب (۳،۶،۹ سانتی متر) برای دبی ثابت ۶ میلی لیتر بر دقیقه و غلظت اولیه یون فلزی ۷۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۳ نشان داده شده است.



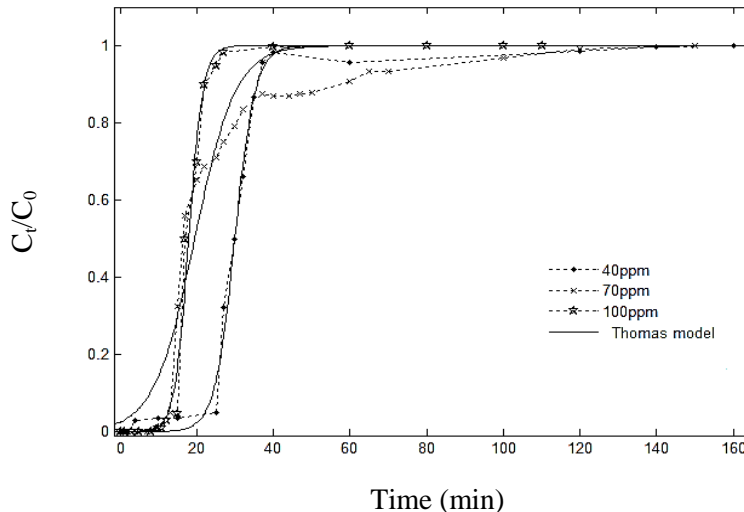
شکل ۳- منحنی شکست برای بررسی تأثیر عمق بستر جاذب به همراه مقایسه مدل توماس و داده های آزمایشگاهی. دبی جریان ورودی ۶ میلی لیتر بر دقیقه، غلظت اولیه ۷۰ میلی گرم بر لیتر.

با توجه به شکل ۳ نتایج نشان می دهد با افزایش ارتفاع ستون زمان شکست افزایش پیدا می کند. با توجه به این مسئله ظرفیت جذب ستون با افزایش ارتفاع، زیاد می شود. واضح است که با افزایش ارتفاع ستون جاذب مواضع بیشتری برای جذب یون های فلزی روی جاذب فراهم می شود. با توجه به اینکه نشان داده شده است که جذب یون فلزی روی جاذب آگروژلی تک لایه ای است، بنابراین مواضع فعال به مساحت در دسترس بستگی پیدا می کند لذا افزایش ظرفیت جذب به ازای افزایش ارتفاع ستون جاذب قابل انتظار است.

۳-۲-۲- اثر غلظت یون فلزی ورودی به ستون:

عملکرد ستون جذب برای غلظت های ورودی مختلف از یون فلزی (۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) در دبی جریان ۶ میلی لیتر بر دقیقه و ارتفاع بستر ۳ سانتی متر مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج نشان می دهد با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، زمان شکست کاهش می یابد (شکل ۴). این نتیجه به این دلیل است که غلظت بالای یون فلزی سریع تر ستون جذب را اشباع می کند. چون ذرات جاذب در معرض میلی گرم های بیشتری از جذب شونده قرار می گیرند. با افزایش غلظت یون فلزی منحنی های شکست تیزتری بدست می آید که نشان دهنده ناحیه انتقال جرم کوچکتر و سرعت جذب بالاتر می باشد. غلظت کمتر از یون ورودی موجب به تاخیر افتادگی در منحنی می شود به این علت که در غلظت پایین تر تفاوت غلظت برای انتقال یون استرانسیوم کاهش می یابد. نیروی محرکه برای جذب، تفاوت غلظت حل شونده روی جاذب و حل شونده در محلول می باشد. اختلاف غلظت بالاتر پتانسیل شیمیایی بزرگتری را فراهم می کند که مطلوب فرایند جذب می باشد. دیده می شود که تغییرات غلظت روی سرعت اشباع شدن ستون و زمان شکست هم موثر است [۲۶].



شکل ۴- منحنی شکست برای بررسی تأثیر غلظت ورودی به همراه مقایسه مدل توماس و داده های آزمایشگاهی. ارتفاع بستر جاذب ۳ سانتی متر، دبی جریان ورودی ۶ میلی لیتر بر دقیقه.

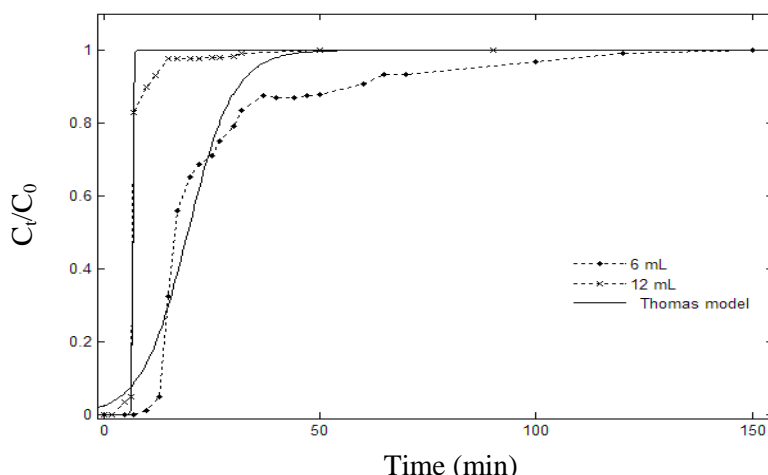
در مطالعات ناپیوسته برای جذب کاتیون های فلزی روی اگزروزل ها [۲۷]، نتایج نشان داده شده از مدل سینتیکی جذب

شبه درجه دوم [۲۸] $(\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_0} - \frac{t}{q_0})$ پیروی می کند، در این رابطه دیده می شود هنگامیکه ظرفیت جذب زیاد می شود

جذب یون در زمان کمتری اتفاق می افتد. درجه دوم بودن سرعت جذب به مفهوم این است که فرایند جذب هم به غلظت جذب شونده و هم غلظت جاذب بستگی دارد. در اینصورت چون مقدار جاذب در ستون ثابت می ماند پس تغییر در غلظت جذب شونده می تواند کنترل کننده سرعت در فرایند جذب باشد.

۳-۲-۳- اثر دبی جریان ورودی:

اثر دبی جریان ورودی یون فلزی به ستون، بر فرایند جذب، در دبی های ۱۲ و ۶ میلی لیتر بر دقیقه برای غلظت اولیه ۷۰ میلی گرم بر لیتر و عمق بستر ۳ سانتی متر انجام شد. نتایج و رسم منحنی های شکست در شکل ۵ نشان می دهد با افزایش میزان جریان ورودی زمان شکست کاهش می یابد بعبارت دیگرستون جاذب زودتر اشباع می شود به این دلیل که با افزایش دبی جریان، زمان تماس یون ها با بستر جاذب کمتر می شود به عبارتی فرصت برای نفوذ محلول در ذرات جاذب کمتر است و محلول خروجی از ستون در زمان کوتاه تری به نقطه شکست می رسد. می توان گفت جایگاه های برهمکنش به علت کوتاه شدن زمان تماس ناشی از افزایش دبی جریان، کمتر در دسترس هستند. برای دبی های بزرگ تر منحنی شکست تیزتری بدست می آید چون سرعت عبور بیشتر و شکل جریان درستون به حالت ایده آل نزدیک تر می شود [۲۹]. بنابراین دبی جریان پایین تر برای حذف یون فلزی استرانسیوم در حالت ستونی موثرتر می باشد.



شکل ۵- منحنی شکست برای بررسی تأثیر دبی ورودی به همراه مقایسه مدل توماس و داده های آزمایشگاهی. ارتفاع بستر جاذب ۳ سانتی متر، غلظت اولیه ۷۰ میلی گرم بر لیتر.

۴- مدل سازی داده های ستون جذب:

نتایج حاصل از آزمایشات در مقیاس پایلوت یا نیمه صنعتی به عنوان اطلاعات پایه ای در طراحی ستون در مقیاس واقعی مورد استفاده قرار می گیرد. مدل های سینتیکی مختلفی به منظور طراحی ستون های جذب ارائه شده است که در اینجا به بررسی سه مدل از رایج ترین آنها می پردازیم.

مدل توماس^۱: مدل توماس مدلی است که به طور گسترده جهت بررسی عملکرد ستون های جذب به کار می رود [۳۰]. این مدل از معادله بقای جرم در یک سیستم جریانی بدست آمده است. به علاوه فرض مدل این است که سینتیک واکنش مرتبه دوم برگشت پذیر است و تعادل جذب سطحی از مدل لانگمویر با شرط عدم پراکندگی محوری تبعیت کند. به علاوه، این مدل از هر دو مقاومت انتقال جرم درون ذره ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم پوشی می کند بنابراین جذب حل شونده روی جاذب بصورت مستقیم صورت می گیرد، به این معنی که سرعت جذب توسط واکنش سطحی بین جذب شونده و ظرفیت خالی جاذب کنترل می شود [۳۱، ۳۲]. شکل ریاضی این مدل به صورت رابطه ۶ است [۳۳].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq_0K_{Th}}{Q} - \frac{C_0K_{Th}t}{1000}\right)} \quad (6)$$

C و C_0 غلظت یون فلز به ترتیب در جریان خروجی و ورودی (mg/L) می باشند. K_{Th} ثابت سرعت توماس (L/gr min)، Q شدت جریان (mL/min)، q_0 حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، M جرم جاذب خشک (g)، t زمان (min) می باشد.

⁴ Thomas model

بر اساس این مدل K_{Th} ثابت توماس ($L/(g.min)$) و q_0 ماکسیمم ظرفیت جذب (mg/g) به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ از رابطه غیر خطی آن محاسبه شد.

مدل یان^۵ [۳۴]: یکی دیگر از مدل های مورد استفاده برای بررسی عملکرد ستون جذب مدل یان می باشد. استفاده از این مدل خطاهای حاصل از مدل توماس را کاهش می دهد. به خصوص در بازه های زمانی پایین تر و یا بالاتر از منحنی شکست. تابع ریاضی مدل یان به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q}{b}t\right)^a} \quad (7)$$

در این رابطه C ، C_0 ، Q و t همان تعاریف قبلی و a و b هم پارامترهای تجربی یان می باشند. با استفاده از پارامتر b مقدار q_0 از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$q_0 = \frac{bC_0}{M} \quad (8)$$

که در این رابطه، M جرم جاذب خشک بر حسب (g) می باشد.

مدل کلارک^۶: این مدل بر پایه انتقال جرم به همراه ایزوترم فروندلیچ می باشد. سرعت جذب در این مدل توسط مرحله انتقال جرم خارجی تخمین زده می شود [۳۵] برای بیان این مدل از معادله (۹) استفاده می شود که در آن n ، پارامتر ایزوترم فروندلیچ می باشد. مدل کلارک معادله انتقال جرم را با کمک پارامتر n بدست آمده از ایزوترم فروندلیچ، اصلاح می کند.

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (9)$$

مقادیر A و r (min^{-1}) ثابت مدل کلارک هستند. این مقادیر برای محاسبه ضریب سرعت جذب (k ($L/mg \min$)) با استفاده از معادله (۱۰) بکار می روند [۳۶].

$$r = kC_0 \quad (10)$$

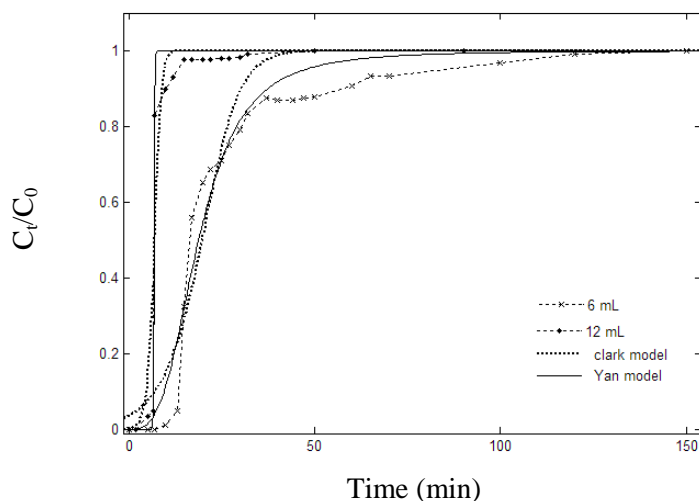
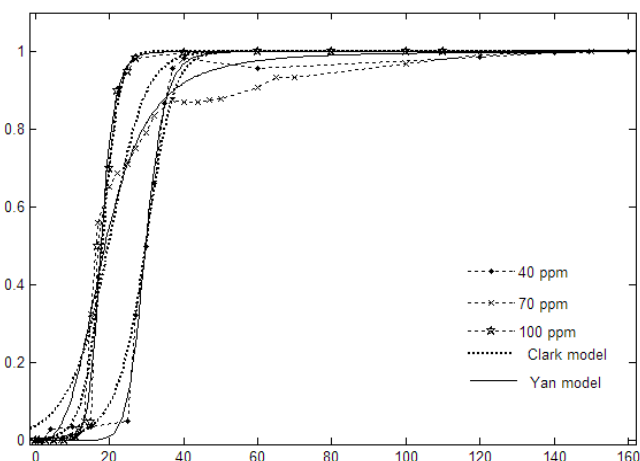
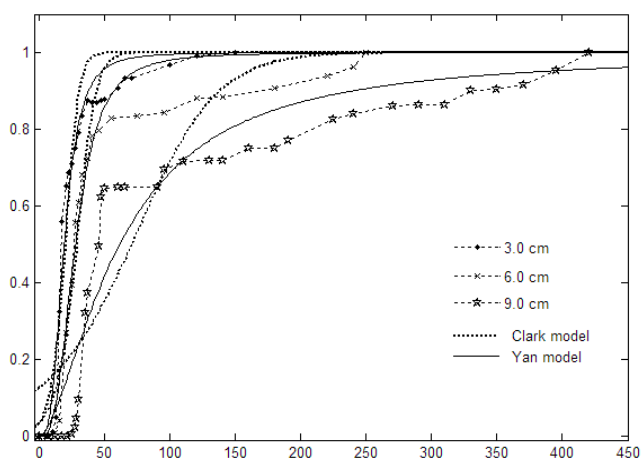
۵- ارزیابی منحنی های شکست:

مدل توماس برای بررسی داده های سیستم ستونی مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس این مدل K_{Th} ثابت سرعت توماس ($L/(g.min)$) و q_0 بیشینه ظرفیت جذب (mg/g) به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ از رابطه غیر خطی آن محاسبه شد. نتایج در جدول ۴ آمده است.

⁵ Yan model

⁶ Clark model

با توجه به جدول ۴ مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در محدوده ۰/۹۲۹ تا ۰/۹۹۴ می باشد. مقادیر ثابت سرعت توماس با افزایش دبی جریان، زیاد می شود. هنگامیکه مقادیر q_0 با افزایش غلظت زیاد شود در این حالت فرایند جذب با نیروی محرکه بیشتری (پتانسیل شیمیایی) در اثر اختلاف غلظت یون استرانسیوم جذب شده روی جاذب و غلظت آن در محلول روبرو است، نتیجتاً افزایش پتانسیل شیمیایی در این حالت فرایند جذب را مطلوب می گرداند. با افزایش بستر جاذب مقادیر ثابت سرعت توماس کوچکتر می شود و دیده می شود که روند تغییرات بسوی مقدار حجم کمتر به ازای میلی گرم معینی از جذب شونده به ازای زمان معین، پیش می رود و مقادیر q_0 افزایش می یابد. زمان شکست و زمان اشباع شدن با افزایش ارتفاع بستر جاذب افزایش می یابد و بنابراین زمان بیشتری برای اشباع ستون مورد نظر نیاز است. دبی جریان بالاتر و غلظت ورودی یون فلزی پایین تر، نقطه ضعفی برای جذب یون فلزی استرانسیوم روی اگزروزل TEOS هستند.



ارتفاع بر جاذب ۳ سانتی متر، غلظت اولیه ۷۰ میلی گرم بر لیتر

شکل ۶- مقایسه داده های آزمایشگاهی و مدل سازی غیر خطی مدل یان در شرایط مختلف ستون

شکل های ۳، ۴ و ۵ مقایسه بین منحنی های شکست حاصل از داده های آزمایشگاهی و مدل توماس را تحت شرایط مورد بررسی نشان می دهند. مدل توماس برای فرایندهای جذبی که نفوذ داخلی و خارجی مراحل محدود کننده سرعت نیستند مناسب است [۲۶].

جدول ۴- پارامترهای مدل سازی غیرخطی توماس در شرایط عملیاتی مختلف ستون.

R^2	q_0 (mg gr ⁻¹)	K_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	Bed height (cm)	Q (mL min ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)
۰/۹۲۹۹	۶/۴۷۹	۲/۷	۳	۶	۷۰
۰/۹۳۲۶	۵/۲۵۶	۱/۸۸۵	۶	۶	۷۰
۰/۷۹۴۷	۷/۲۹۹	۰/۴۳۴۸	۹	۶	۷۰
۰/۹۹۲۹	۴/۵۴۹	۱۲۹/۴۲۸	۳	۱۲	۷۰
۰/۹۹۴۱	۵/۷۰۹	۹/۴۸۵	۳	۶	۴۰
۰/۹۹۱۳	۸/۵۴۲	۵/۴۳۷	۳	۶	۱۰۰

ثوابت مدل یان (a, b) و مقادیر q_0 با استفاده از فرم غیر خطی در جدول ۵ محاسبه شده است، مقادیر q_0 محاسبه شده توسط این مدل و مدل توماس مشابه هم هستند و از مقادیر $q_{0(exp)}$ محاسبه شده در جدول ۱ کوچکتر می باشند. در این مدل مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در مقایسه با مدل توماس بزرگتر شده است که نشان دهنده ی تطابق بهتر این مدل با داده های آزمایشگاهی است. با توجه به این مدل درحالیکه دبی جریان ورودی از ۶ به ۱۲ میلی لیتر بر دقیقه افزایش می یابد مقادیر a و b افزایش داشته و مقدار q_0 کاهش می یابد.

مقایسه داده های آزمایشگاهی و منحنی مربوط به مدل یان در شرایط مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. لازم به ذکر است کنترل شرایط ستونی برای دستیابی به ماکسیمم مقدار ظرفیت جذب به خاطر عواملی چون ناآرامی جریان، اثرات کانالی و گرفتگی مشکل است.

جدول ۵- پارامترهای مدل سازی غیرخطی مدل یان در شرایط عملیاتی مختلف ستون

R^2	q_0 (mg gr ⁻¹)	b (mL)	a	Bed height (cm)	Q (mL min ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)
۰/۹۶۳	۶/۲۶۹۱	۱۱۲/۸۴	۳/۱۹۸	۳	۶	۷۰
۰/۹۵۹۵	۵/۰۹۸۴	۱۶۴/۳۸	۳	۶	۶	۷۰
۰/۹۰۷۴	۶/۵۱۹۲	۳۶۸/۰۹	۱/۶۱۳	۹	۶	۷۰
۰/۹۹۲۹	۴/۵۴۹	۸۱/۸۵	۶۱/۱۲	۳	۱۲	۷۰
۰/۹۹۴۱	۵/۶۷۹	۱۷۸/۸۹	۱۱/۴۸	۳	۶	۴۰
۰/۹۹۲۹	۸/۴۶۸	۱۰۶/۷	۹/۷۸۲	۳	۶	۱۰۰

در مدل کلارک، مقدار n که با استفاده از ایزوترم فروندلیچ از آزمایشات ناپیوسته محاسبه شد، برای محاسبه پارامترهای این مدل مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر A و r که با استفاده از معادله غیر خطی مدل کلارک و مقدار ضریب سرعت جذب (k) که با استفاده از رابطه (۱۰) محاسبه شدند در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به جدول ۶ با افزایش ارتفاع ستون جاذب مقدار r کاهش و با افزایش غلظت و دبی جریان این مقدار افزایش می‌یابد. منحنی شکست مربوط به این مدل از رسم C/C_0 برحسب زمان در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی و از مقایسه داده های آزمایشگاهی با منحنی های مربوط به مدل کلارک می‌توان گفت این مدل نسبت به دومدل توماس و یان، تطابق کمتری با داده های آزمایشگاهی دارد.

جدول ۶- پارامتر های مدل سازی غیرخطی مدل کلارک در شرایط عملیاتی مختلف ستون.

R^2	$k(L\ mg^{-1}\ min^{-1})$	$r(min^{-1})$	A	Bed height (cm)	Q (mL min ⁻¹)	$C_0 (mg\ L^{-1})$
۰/۹۱۶۳	۰/۰۰۳۲۱	۰/۲۲۷۴	۱۷۲/۶	۳	۶	۷۰
۰/۹۲۴۴	۰/۰۰۲۲۷	۰/۱۵۹۲	۱۸۱/۱	۶	۶	۷۰
۰/۷۷۸۲	$۵/۰۸۷*۱۰^{-۴}$	۰/۰۳۵۶۱	۲۴/۰۶	۹	۶	۷۰
۰/۹۱۳۷	۰/۰۱۷۹	۱/۲۵۳	$۱/۱۹۶*۱۰^{-۴}$	۳	۱۲	۷۰
۰/۹۸۳۵	۰/۰۰۷۶۴	۰/۳۰۵۸	$۱/۷۷۴*۱۰^{-۴}$	۳	۶	۴۰
۰/۹۸۶۲	۰/۰۰۵۰۴۲	۰/۵۰۴۲	$۱/۷۸۲*۱۰^{-۴}$	۳	۶	۱۰۰

۶- نتیجه گیری:

رفتار تعادلی جذب استرانسیوم (II) روی اگزروژل TEOS توسط مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پترسون توضیح داده شد. نتایج نشان دادند داده های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر تطابق بیشتری دارند و ماکسیمم ظرفیت جذب توسط این مدل ۱۶/۵۷ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. این به این معنی است که ظرفیت سیستم ستونی در این مطالعه پایین تر از سیستم ناپیوسته می باشد.

بررسی ستونی جذب استرانسیوم (II) روی اگزروژل TEOS نیز انجام شد. منحنی های شکست تحت تاثیر عواملی چون غلظت اولیه یون استرانسیوم (II)، ارتفاع بستر جاذب و دبی جریان ورودی بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل با افزایش ارتفاع ستون رسیدن به زمان شکست بیشتر می شود و ستون در زمان بیشتری اشباع می شود. با افزایش دبی جریان ورودی، ستون جاذب زودتر به نقطه اشباع می رسد که می‌توان علت را کاهش زمان تماس محلول با جاذب دانست و با افزایش غلظت یون فلزی ورودی به ستون جاذب، جاذب زودتر اشباع می شود.

اطلاعات ستونی توسط مدل های توماس، یان و مدل کلارک بررسی شد. نتایج نشان داد که پارامتر q_0 حاصل از دو مدل توماس و یان مشابه یکدیگر هستند. ضریب همبستگی و مقایسه داده های آزمایشگاهی و منحنی های مربوط به این دو مدل

نشان دهنده این است که هردو مدل تطابق نسبتاً خوبی با داده های آزمایشگاهی بخصوص در محدوده غلظت های ابتدایی و میانی در عمق بستر کوچکتر (۳ سانتی متر) را دارند. برای عمق بستر بزرگتر بعلت افزایش پدیده پخش محوری رفتار ستون از حالت ایده آل فاصله می گیرد بهمین علت تطابق داده های آزمایشگاهی و مدل های مورد نظر کم می شود. مدل کلارک نسبت به دو مدل دیگر تطابق کمتری با داده های آزمایشگاهی دارد.

۷- منابع:

- [1] H. I. Ceribasis, U. Yetis, *Water. SA*, **27** (2001) 15.
- [2] H. Isnard, M. Aubert, P. Blanchet, *Spectrochim. Acta Part B*, **61** (2006) 150.
- [3] T. K. Rout, D. K. Sengupta, G. Kaur, S. Kumar, *Int. J. Miner. Process.* **80** (2006) 215.
- [4] V. A. Volkovich, T. R. Griffiths, R. C. Thied, *J. Nucl. Mater.* **323** (2003) 49.
- [5] S. P. Mishra, D. Tiwary, *Appl. Radiat. Isot.* **51** (1999) 359.
- [6] Y. Cho, S. Komarneni, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 15.
- [7] M. Adabbo, D. Caputo, B. de Gennaro, M. Pansini, C. Colella, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 315.
- [8] E. D. Hwang, K. W. Lee, K. H. Choo, S. J. Choi, S. H. Kim, C. H. Yoon, C. H. Lee, *Desalination*, **147** (2002) 289.
- [9] N. Rawat, P. K. Mohapatra, D. S. Lakshmi, A. Bhattacharyya, V. K. Manchanda, *J. Membr. Sci.* **275** (2006) 82.
- [10] A. G. Pervov, E. V. Dudkin, O. A. Sidorenko, V. V. Antipov, S. i, A. Khakhanov, R. I. Makarov, *Desalination*, **132** (2000) 315.
- [11] A. M. El-Kamash, M. R. El-Naggar, M. I. El-Dessouky, *J. Hazard. Mater. B*, **136** (2006) 310.
- [12] H. Omar, H. Arida, A. Daifullah, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 21.
- [13] D. V. Marinin, G. N. Brown, *Waste Manage.* **20** (2000) 545.
- [14] M. V. Balarama Krishna, S. V. Raoa, J. Arunachalam, M. S. Murali, S. Kumarc, V. K. *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 149.
- [15] C. Chen, J. Hu, D. Shao, J. Li, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 923.
- [16] S. Chegrouche, A. Mellah, M. Barkat, *Desalination*, **235** (2009) 306.
- [17] X. Yea, T. Liua, Q. Li, H. Liua, Z. Wu, *Colloids Surf. A*, **330** (2008) 21.
- [18] E. Bascetin, G. Atun, *Appl. Radiat. Isot.*, **64** (2006) 957.
- [19] K. Haghbeen, R. L. Legge, *Chem. Eng. J.*, **150** (2009) 1.
- [20] E. Guibal, R. Lorenzelli, T. Vincent, P. L. Cloirec, *Environ Technol.*, **16** (1995) 101.
- [21] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916) 2221.
- [22] T. N. Webber, R. K. Chakravarti, *J. AM. Inst. Chem. Eng.*, **20** (1974) 228.
- [23] M. Dharmendirakumar, G. Vijayakumar R. Tamilarasan, *J. Mater. Environ. Sci.*, **3** (2012) 157.
- [24] H. M. F. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, **57** (1906) 385.
- [25] O. Redlich, D. L. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 1024.

- [26] Z. Aksu, F. Gönen, *Process Biochem.*, **39** (2004) 599.
- [27] م. صفرپور، بررسی اثر جذب یون های کادمیوم، روی و نیکل بر روی زروژل های TEOS & TOMS، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سمنان، دانشکده علوم پایه، ۱۳۹۰
- [28] O. Aksakal, H. Ucun, *J. Hazard. Mater.*, **181** (2010) 666.
- [29] Z. Yaneva, B. Koumanova, V. Meshko, *Water Sci. Technol.*, **62** (2010) 883.
- [30] H. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944) 1664.
- [31] Z. Zulfadhly, M. D. Mashitah, S. Bhatia, *Environ Pollut*, **112** (2001) 463.
- [32] D. C. K. Ko, J. F. Porter, G. McKay, *Chem. Eng. Sci.*, **55** (2000) 5819.
- [33] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, ion exchange and catalysis*. Elsevier, Amsterdam (2007).
- [34] G Yan, T Viraraghavan, M. Chen, *Adsorpt Sci Technol*, **19** (2001) 25.
- [35] Y. S. Shen, Y. Ku, M. H. Wu, *Sep. Sci. Technol.*, **38** (2003) 3513.
- [36] F. A. Batzias, D. K. Sidiras, *J. Hazard. Mater.*, **B114** (2004) 167.