

استفاده از نانوهیدروکسی آپاتیت گرانوله جهت جذب کادمیم از محلول‌های آبی در راکتور بستر ثابت

یادداشت پژوهشی

ایمان مباحشرپور^{*۱}، اسماعیل صلاحی^۱^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، البرز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۴/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۴/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۵/۳

چکیده در این پژوهش امکان ارزیابی حذف یون Cd^{2+} از محلول‌های آبی به وسیله گرانول‌های نانوهیدروکسی آپاتیت در سیستم راکتور بستر ثابت بررسی شد. همچنین تاثیر عامل‌های فرآیند جذب مانند غلظت اولیه یون کادمیم، ارتفاع ستون جذب و سرعت جریان در راکتور بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در راکتور بستر ثابت، افزایش سرعت جریان خطی شدیدتر از حجم تحت عملیات قرار گرفته، تا نقطه شکافت می‌کاهد و در نتیجه باعث کاهش عملکرد بستر می‌شود. همچنین با افزایش عمق بستر، جذب افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش میزان جاذب در بسترهای بزرگتر بوده که باعث ایجاد مکان‌های جذب بیشتری می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه فلز سرعت جذب در بستر را افزایش می‌دهد و ظرفیت جذب بستر را بالا می‌برد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مدل‌های توماس و یون-نیلسون از تطابق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است. ظرفیت جذب به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۲۴۲۵/۹۵، ۲۶۷۹/۱۴ و ۴۲۶۵/۵۱ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب است. همچنین با توجه به مدل یون-نیلسون زمان مورد نیاز برای شکافت به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۱۸/۳۳، ۱۵/۱۸ و ۱۹/۳۳ دقیقه است.

کلمات کلیدی: نانو هیدروکسی آپاتیت، جذب، کادمیم، راکتور بستر ثابت.

Using of Granulated Nano-Hydroxyapatite to Absorb Cadmium from Aqueous Solutions in a fixed Bed Reactor

Iman Mobasherpour^{*1}, Esmail Salahi¹¹Materials & Energy Research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.

Abstract The objective of this study is to assess the uptake of Cd^{2+} from aqueous solution by nano hydroxyapatite granular in fixed bed reactor system was investigated. The study also investigates the effects of parameters such as initial concentration ion, bed depth, and flow rate. The breakthrough time and exhaustion time decreased with increasing initial Cd^{2+} concentration, decreasing bed depth and increasing flow rate. The Thomas model and Yoon-Nelson model were applied to the experimental results for measurement adsorption capacity. Thomas and Yoon-Nelson model predictions were in good agreement with the experimental data. Adsorption capacity and time required for 50% adsorbate breakthrough obtained for initial concentrations of 300, 400 and 500 mg/L of divalent cadmium ions are 2425.95, 2679.14, 4265.51 mg/g of adsorbent, and 18.33, 15.18 and 19.33 min, respectively.

Keywords: Nano hydroxyapatite, Adsorption, Cadmium, Fixed bed reactor.

۱- مقدمه

فاضلاب صنعتی و شهری، اغلب دارای کاتیون‌های فلزی است که می‌توانند برای زندگی جانداران آبی و سلامت بشر مفید باشند، اما مقدار بیشتر برخی از آن‌ها، همواره اثر مخرب و جبران ناپذیری بر محیط زیست و جانداران وارد می‌کند. روش‌های رایج برای تصفیه چنین فاضلاب‌هایی، روش‌های شیمیایی و زیستی است که هر روش، مزایا و محدودیت‌های خود را دارد. امروزه فرآیند جذب سطحی، به‌ویژه با استفاده از کربن فعال، مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته، زیرا برای حذف مقادیر جزئی فلزات سنگین موثر است. اما این فرآیند به دلیل هزینه بالا، به‌طور گسترده به‌کار نمی‌رود به‌همین دلیل، اهمیت استفاده از سایر مواد جاذب که ظرفیت جذب بالاتری داشته و ارزان قیمت نیز باشند، برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها، احساس می‌شود [۱].

یون کادمیم به‌شدت سمی است، دوز کشنده آن در حدود یک گرم می‌باشد. انسان در برابر تماس طولانی با سطوح کم کادمیم توسط پروتئین متالوتیونین که غنی از گوگرد بوده و نقش معمولی آن تنظیم سوخت و ساز روی است، محافظت می‌شود. از آنجا که این پروتئین گروه‌های سولفو هیدریل زیادی دارد، متالوتیونین می‌تواند تقریباً تمام Cd^{2+} جذب شده را به‌صورت کمپلکس درآورد و این کمپلکس متعاقباً از راه ادرار دفع می‌شود. چنانچه مقدار کادمیم جذب شده توسط بدن از ظرفیت متالوتیونین برای کمپلکس کردن آن تجاوز کند، این فلز در کبد و کلیه‌ها ذخیره می‌شود. در واقع، شواهدی در دست است که تماس طولانی با کادمیم در نهایت به افزایش احتمال بیماری‌های کلیوی منتهی می‌شود [۲].

از اوایل دهه نود پژوهش‌های نسبتاً جدی بر روی خاصیت جذب فلزات سنگین به وسیله بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت آغاز شده و مقالات چاپ شده در زمینه استفاده از هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان جاذب رو به گسترش بوده است.

در پژوهش انجام شده توسط آقای دیموویچ^۱ و همکارانش حذف کبالت از محلول‌های آبی به‌کمک هیدروکسی آپاتیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عامل‌های جذب مانند غلظت اولیه فلز سنگین، pH محلول و زمان رسیدن به

تعادل جذب در فرآیند بررسی شد. با استفاده از مدل‌های تک‌دما جذب لانگمیر و DKR فرآیند جذب به‌صورت کمی بررسی و ظرفیت جذب برابر $20/92 \text{ mg/g}$ اندازه‌گیری گردید [۳]. در تحقیقات دیگری که توسط آقای سیسروان^۲ و همکارانش صورت گرفت، پودرهای جاذب کلسیت و هیدروکسی‌آپاتیت تهیه شده و ویژگی‌هایی مانند مورفولوژی، اندازه ذرات و نوع فازهای موجود در آن‌ها تعیین شد. در ادامه فرآیند جذب سه عنصر سنگین Zn, Cd, Co به‌صورت کمی و کیفی مورد بررسی قرار گرفت. سازوکار جذب برای کلسیت، سازوکار تعویض یونی (Me/Ca) و برای هیدروکسی‌آپاتیت یک سازوکار تعویض یونی (Me/Ca) به همراه سازوکار جذب مخصوص (PO_4O-Me) ارایه شد [۴]. در پژوهشی دیگر بررسی سرعت جذب فلزات سنگین از خاک اصلاح شده با خاک برگ و هیدروکسی آپاتیت به‌صورت درجا توسط آقای میسرا^۳ و همکارانش صورت گرفت. تک‌دما جذب لانگمیر استفاده شده برای مطالعه جذب نشان داد که مقدار فلز سنگین جذب شده بر روی خاک اصلاح شده به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

$Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. اطلاعات سرعت جذب برخی از پژوهشگران نشان داد که مدل مرتبه دوم مناسب‌تر از مدل مرتبه اول است [۵]. در تلاش علمی دیگری حذف سرب از محلول‌های آبی با غلظت اولیه صفر تا 800 mg/L برای سه نوع مختلف پودر هیدروکسی‌آپاتیت توسط نیزه‌پور^۴ و همکارانش بررسی گردید [۶].

هدف از اجرای این پژوهش، طراحی یک نمونه راکتور بستر ثابت جذب فلز کادمیم در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی امکان استفاده از فیلتر سرامیکی هیدروکسی آپاتیت، به‌عنوان یک ماده جاذب برای حذف فلز کادمیم از محلول‌های آبی است.

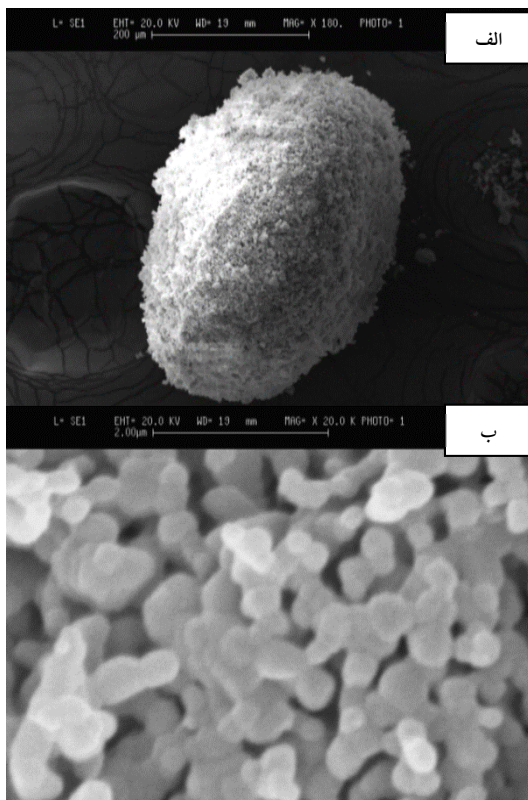
۲- روش تحقیق

۲-۱- هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به‌عنوان جاذب

پودر هیدروکسی آپاتیت تجاری تحت عنوان Merck BP, E ۳۴۱ از شرکت برهان پویا شیمی خریداری شد. جهت اطمینان از ماهیت این ماده، در ابتدا این پودر بدون انجام

³ Misra⁴ Nzihou¹ Dimovic² Cicerone

آب، پودر به مدت ۴ ساعت درون آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا آب افزوده شده و رطوبت جذب شده توسط پودر، کاملاً تبخیر گردد. سپس پودر از الک‌های با مش ۲۰۰، ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ عبور داده شد و در نهایت پودرهای روی الک‌های با مش ۲۳۰، ۲۷۰ و ۳۲۵ برای فرایند جذب در راکتور بستر ثابت جمع‌آوری گردید. شکل (۲) مورفولوژی پودر هیدروکسی آپاتیت نانو بعد از فرایند گرانول سازی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲) الف و ب دیده می‌شود، یک گرانول که قابلیت استفاده در فرایند راکتور بستر ثابت را دارد از تعداد زیادی ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت نانو تشکیل شده است.

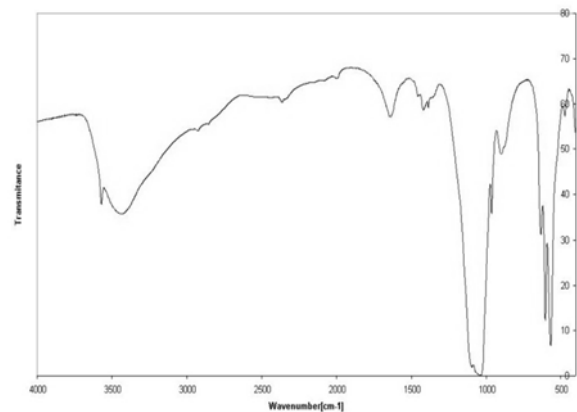


شکل ۲. مورفولوژی پودر هیدروکسی آپاتیت نانو بعد از فرایند گرانول‌سازی (الف) بزرگنمایی ۱۸۰ برابر (ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر.

۲-۲- فرآیند جذب کادمیم در راکتور بستر ثابت

برای ساخت محلول‌های آبی دارای یون دو ظرفیتی کادمیم، از سولفات کادمیم ۸ آبه ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) از شرکت Merck Art No. ۲۰۲۶ استفاده شد. برای آماده سازی محلول جذب شونده، غلظت مشخصی از نمک این عنصر، در آب مقطر

هیچ‌گونه عملیات حرارتی یا اعمال هرگونه تغییر شرایط دیگر مورد آنالیز FT-IR قرار گرفت. نتایج بررسی FT-IR این پودر در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به منحنی به دست آمده می‌توان گفت که این پودر دارای ساختاری آپاتیته است، زیرا حضور باندهای جذبی در محدوده 630 و 3500cm^{-1} معرف حضور OH^- و وجود باندهای جذبی در محدوده $560-600\text{cm}^{-1}$ و $1050-1100\text{cm}^{-1}$ نشان دهنده وجود عامل PO_4^{3-} می‌باشد که این امر وجود ساختاری آپاتیته را توجیه می‌کند اما باید به باند جذبی در حدود 880cm^{-1} توجه داشت که می‌تواند نشانه بارزی از وجود HPO_4^{2-} در ساختار باشد. همچنین باندهای بسیار ضعیفی در محدوده‌ای حدود 1420 و 1000

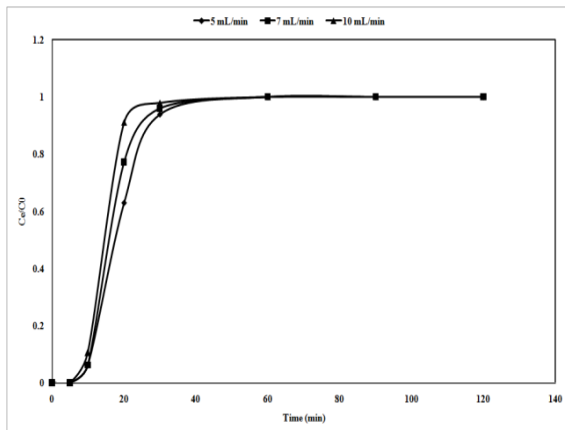


1650cm^{-1} وجود دارند که می‌توانند با توجه به فرآیند تولید پودر هیدروکسی آپاتیت، مربوط به حضور عامل‌های خاص مواد اولیه در ساختار باشند.

شکل ۱. طیف FT-IR پودر هیدروکسی آپاتیت Merck BP,E ۳۴۱ قبل از کلسینه کردن.

پودر هیدروکسی آپاتیت نانو تهیه شده به دلیل عدم استفاده در راکتور بستر ثابت به دلیل اندازه ذرات ریز تحت عملیات گرانول‌سازی قرار گرفت. ابتدا محلول ده درصد وزنی این محلول، به مقدار پنج درصد وزنی به پودر هیدروکسی آپاتیت نانو افزوده شد و برای اطمینان از همگن شدن، مخلوط حاصل در بشر ریخته و آب مقطر به اندازه‌ای که یک دوغاب از پودر هیدروکسی آپاتیت نانو و محلول پنج درصد CMC به دست آید، به بشر اضافه گردید. سپس دوغاب به دست آمده روی دستگاه همزن گرمایشی قرار گرفت تا علاوه بر همگن شدن در حین اختلاط، آب افزوده شده تبخیر گردد. پس از تبخیر اولیه

شکافت، منجر به کاهش ظرفیت جذب بستر می‌گردد.



شکل ۳. تاثیر سرعت جریان بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم با ارتفاع ۱۰ میلی‌متر.

هنگامی که سرعت جریان خطی در ستون کمتر باشد، زمان تماس طولانی‌تر است و نفوذ بین ذره‌ای موثرتر خواهد بود. در این صورت یون‌های فلزی زمان بیشتری را برای نفوذ به درون ذرات خواهند داشت و ظرفیت جذب بهتری به دست خواهد آمد. در سرعت‌های جریان خطی بیشتر، جاذب به سرعت اشباع می‌شود که این امر به دلیل زمان تماس کمتر، میزان یون‌های جذب شده بر روی جاذب بیشتر و توزیع ضعیف مایع در ستون است که منجر به کاهش قابلیت نفوذ آلاینده به درون ذرات جاذب می‌شود.

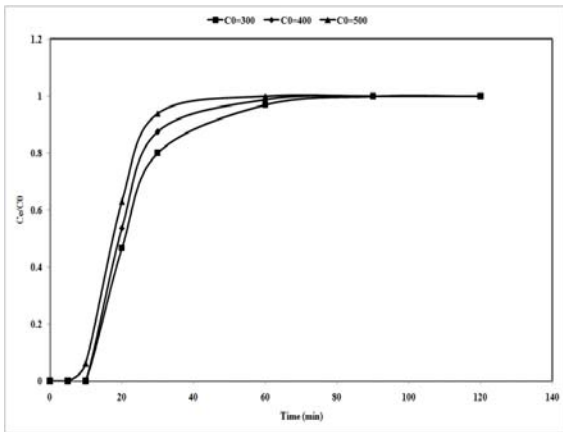
شکل (۴) تاثیر ارتفاع یا همان عمق بستر را بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم با سرعت جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان می‌دهد. نمودارهای شکافت در حالت ایده‌آل باید به شکل "S" باشند. نتایج نشان می‌دهد که حجم شکافت با تغییر عمق بستر تغییر می‌کند. با توجه به نمودارهای شکل (۴) زمان شکافت به ترتیب برای عمق بستر ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متر برابر با ۱۲، ۱۴ و ۱۸ دقیقه به دست آمده است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش عمق بستر نمودارهای شکافت در حجم‌های بیشتری نمایان می‌گردند که این امر می‌تواند به واسطه پدیده‌های انتقال جرمی که در این فرآیند اتفاق می‌افتد توضیح داده شود. هنگامی که عمق بستر کاهش می‌یابد، پدیده پخش محوری

حل و با توجه به غلظت مشخص این نمک، میزان عنصر سنگین اولیه در محلول تعیین گردید. باید توجه کرد که برای بررسی میزان فرایند جذب توسط ماده جاذب، غلظت‌های اولیه گوناگونی از یون فلزی به ترتیب برابر با ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر در سیستم راکتور بستر ثابت در نظر گرفته شد. برای بررسی پدیده جذب در سیستم راکتور بستر ثابت، یک لیتر از محلول با غلظت‌های اولیه اشاره شده در بالا با سرعت‌های جریان ۵، ۷ و ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در درون یک راکتور بستر ثابت از جنس شیشه پیرکس با جاذب‌هایی از جنس گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت با ارتفاع ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متر در دما و pH=۶/۵ عبور داده شد. برای اندازه‌گیری میزان غلظت کادمیم باقی‌مانده از محلول خروجی، در زمان‌های مشخص ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، نمونه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری غلظت، از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مدل ۹۳۲plus AAS:GBC استفاده شد. اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه Metrohm ۶۹۱ صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب

با توجه به این که سطح مقطع ستون در همه طول ستون یکسان است، سرعت جریان خطی گذرنده از بستر مستقیماً با سرعت جریان حجمی کلی گذرنده از ستون بستر ثابت متناسب است. شکل (۳) تاثیر سرعت جریان بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم با ارتفاع ۱۰ میلی‌متر را نشان می‌دهد. بررسی اثر سرعت جریان خطی گذرنده از عمق بستر، نشان می‌دهد که با افزایش این پارامتر، جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب کاهش می‌یابد. زمان شکافت از حدود ۱۲ دقیقه برای سرعت جریان ۵ میلی‌لیتر به دقیقه به ۴ دقیقه برای سرعت جریان ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه کاهش یافته است. افزایش سرعت جریان خطی به شدت از حجم تحت عملیات قرار گرفته تا نقطه شکافت را می‌کاهد و در نتیجه باعث کاهش عملکرد بستر می‌شود. این امر به دلیل کاهش زمان تماس بین یون‌های فلزی و جاذب در سرعت‌های جریان بالاتر است. از آنجایی که سرعت جذب به وسیله نفوذ بین ذره‌ای کنترل می‌شود، رخ دادن سریع پدیده



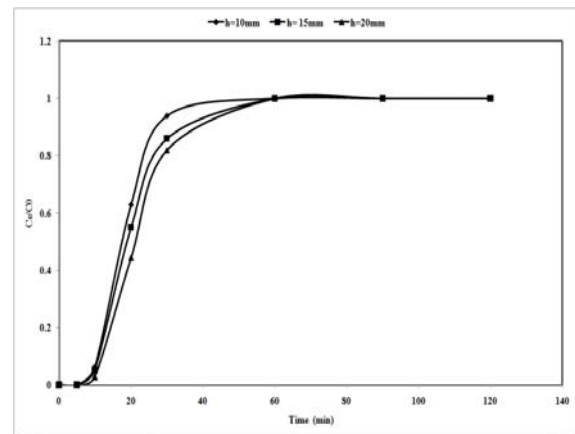
شکل ۵. تاثیر غلظت اولیه یون دو ظرفیتی فلز کادمیم بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در ارتفاع بستر ۱۰ میلی‌متر با سرعت جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه

با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که زمان شکافت از ۱۲ دقیقه برای غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم به ۱۶/۵ دقیقه برای غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم افزایش یافته است. همچنین نتایج تحقیقات صورت گرفته نشان می‌دهد که افزایش غلظت فلز سرعت جذب در بستر را افزایش داده و ظرفیت جذب بستر را بالا می‌برد، بنابراین فرآیند نفوذ به غلظت ورودی بستگی دارد. با این حال اشباع جاذب زمان بیشتری را می‌طلبد، اما پیش از این که همه مکان‌های فعال جاذب به وسیله یون‌های فلزی اشغال شوند شکافت فرا می‌رسد. در حقیقت نوعی اشباع ناکامل و سریع در جاذب اتفاق می‌افتد که باعث فرارسیدن شکافت می‌گردد [۷].

۳-۲- مدل‌های پیش‌بینی مورد استفاده در سیستم‌های ستونی

طراحی موفق یک فرآیند جذب ستونی نیازمند پیش‌بینی نمودار غلظت-زمان یا نمودار شکافت و تخمین ظرفیت جذب برای آب یا پساب تحت عملیات تصفیه است. گسترش مدلی برای تشریح دقیق رفتار دینامیکی جذب سطحی در سیستم بستر ثابت به دلیل ماهیت پیچیده چنین سیستم‌هایی امری مشکل است، چرا که در این سیستم‌ها، پروفایل غلظت آلاینده موجود در فازهای مایع و جامد هم با زمان و هم با حجم به طور مداوم در حال تغییر هستند. راه حل‌هایی برای حالت‌های بسیار محدود گزارش شده‌اند، اما در مجموع جواب‌های تحلیلی برای مدل‌هایی که به واسطه مکانیزم‌های پیشنهادی و بر پایه معادلات

پدیده غالب در انتقال جرم است و نفوذ یون‌های فلزی کاهش می‌یابد. آلاینده (یون‌های فلزی دو ظرفیتی کادمیم) زمان کافی برای نفوذ به کل حجم جاذب را پیدا نمی‌کنند. بنابراین زمانی که عمق بستر کاهش می‌یابد شاهد کاهش قابل توجه حجم محلول تحت عملیات قرار گرفته می‌باشیم. علاوه بر این با افزایش عمق بستر ظرفیت جذب بستر (q_b) در نقطه شکست افزایش می‌یابد [۷]. این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش سطح ویژه جاذب باشد که باعث فراهم شدن مکان‌های پیوندی بیشتری می‌گردد. این امر سبب تاخیر در شکافت آلاینده شده و منجر به افزایش حجم محلول تحت عملیات قرار گرفته می‌شود.



شکل ۴. تاثیر ارتفاع بستر را بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های

هیدروکسی آپاتیت در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عنصر کادمیم با سرعت جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه.

همچنین با افزایش عمق بستر، جذب افزایش می‌یابد که

این امر به دلیل افزایش میزان جاذب در بسترهای بزرگتر است که باعث ایجاد مکان‌های جذب (مساحت عملکردی) بیشتری می‌شود.

افزایش غلظت فلز ورودی باعث کاهش در میزان حجم تحت عملیات قرار گرفته پیش از اشباع شدن بستر می‌گردد. غلظت فلزی بالا ممکن است جاذب را سریع‌تر اشباع سازد که در نتیجه آن زمان شکافت کاهش می‌یابد. شکل (۵) تاثیر غلظت اولیه یون دو ظرفیتی فلز کادمیم را بر روی رفتار ستون جذب گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در ارتفاع بستر ۱۰ میلی‌متر با سرعت جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان می‌دهد.

(BDST) نامیده می‌شود که از رابطه بوهارت - آدامز^۴ مشتق شده و به وسیله رابطه زیر تشریح می‌گردد [۹]:

$$t = \frac{N_0}{C_0 F} H - \frac{1}{KC_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (۱) \text{ معادله}$$

که در آن N_0 میزان یون فلزی جذب شده در میزان واحد بستر جاذب (mg/L)، C_0 غلظت ورودی یون فلزی اولیه (mg/L)، C غلظت خروجی یون‌های فلزی (mg/L)، F سرعت جریان یابی که براساس Q (mL/min) و حجم بستر (L) محاسبه می‌شود، H عمق بستر ستون (m)، K ثابت جذب ستون (L/mg.h) و t زمان سرویس برحسب ساعت (h) است.

صورت خطی شده معادله بالا را می‌توان با رسم t بر حسب H به صورت زیر نشان داد:

$$t = aH + b \quad (۲) \text{ معادله}$$

که در آن a شیب خط و برابر جمله $\frac{N_0}{C_0 F}$ و b عرض از مبدا است و برابر جمله $-\frac{1}{KC_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$ در معادله بالا می‌باشد. H برابر عمق بستر ستون در لحظه $t = 0$ و به آن عمق بستر بحرانی (CBD^۵) نیز گفته می‌شود.

بررسی نتایج فرآیند جذب بستر ثابت به وسیله مدل BDST با رسم نمودار زمان عملکرد نسبت به عمق بستر صورت می‌گیرد. برای این منظور باید زمان‌های شکافت را در چند غلظت فلز ورودی مختلف برای هر عمق بستر به دست آورد و سپس روند تغییرات زمانی نسبت به عمق بسترهای متفاوت را برای یک غلظت ثابت به صورت نمودار خطی رسم نمود.

۳-۲-۲- مدل توماس

مدل توماس یکی از اصلی‌ترین و پر استفاده‌ترین مدل‌های استفاده شده برای تشریح عملکرد تئوری فرآیند جذب در ستون بستر ثابت است. شکل خطی شده این مدل را می‌توان به وسیله رابطه زیر بیان کرد [۹]:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{TH} q_0 m}{Q} - k_{TH} C_0 t \quad (۳) \text{ معادله}$$

دیفرانسیل بنا شده، وجود ندارد. اما اگر هدف مدل‌سازی دقیق رفتار شکافت یک ستون جاذب باشد، استفاده از مدل‌های ساده‌تر که نیاز به جواب‌های عددی ندارند، مناسب‌تر و منطقی‌تر است و می‌تواند منافع کاربردی بسیار زیادی داشته باشد.

جذب درون یک ستون بستر متراکم فرآیندی است که در آن یک انتقال جرم پیوسته بین دو فاز (فاز متحرک شامل آلاینده حل شده و فاز جامد در بستر متراکم) اتفاق می‌افتد. غلظت آلاینده در هر دو فاز تابعی از زمان تماس و عمق ناحیه جذب می‌باشد. معمولاً از یک مدل ریاضی که بر انتقال جرم استوار است برای تشریح پدیده جذب و یافتن متغیرهای مشخصه فرآیند استفاده می‌شود. از چندین مدل برای این کار می‌توان استفاده نمود. طی سال‌های متمادی، چندین مدل ریاضی ساده برای توصیف و آنالیز کردن ستون‌های جذب مقیاس آزمایشگاهی توسعه یافته‌اند. از جمله این مدل‌ها می‌توان به مدل زمان عملکرد عمق بستر، مدل توماس، مدل یون- نیلسون، مدل آدامز - بوهارت^۱، مدل توماس - یون^۲ و مدل کلارک اشاره کرد که به منظور شناسایی بهترین مدل برای پیش‌بینی رفتار دینامیکی ستون توسعه یافته‌اند. این مدل‌ها علاوه بر پیش‌بینی نمودار شکافت برای سیال، قادر به تخمین مقادیر ظرفیت جذب جاذب نیز هستند [۸].

۳-۲-۱ مدل زمان عملکرد عمق بستر (BDST^۳)

مدل BDST رابطه بین زمان عملکرد ستون و ستون بستر متراکم را شرح می‌دهد. اولین کارها بر روی مدل BDST به وسیله بوهارت و آدامز و بر روی جذب کلرین در یک سیستم دینامیک حاوی زغال فعال شده و همچنین توسط توماس در زمینه جذب یون‌ها به وسیله زئولیت‌ها انجام شد.

با انجام کارهای بیشتر بر روی این مدل، نویسندگان این فرضیه را مطرح نمودند که نفوذ بین ذره‌ای و مقاومت جرمی خارجی قابل چشم‌پوشی هستند و سینتیک جذب به وسیله واکنش شیمیایی سطحی میان آلاینده حل شده در محلول و جاذب کنترل می‌شود. رابطه خطی مابین عمق بستر و زمان عملکرد (زمان خستگی جاذب)، مدل زمان عملکرد عمق بستر

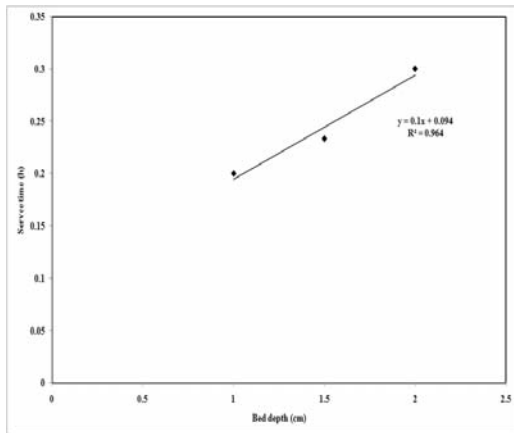
^۴ Bohart-Adams

^۵ Critical bed depth

^۱ Adams-Bohart

^۲ Thomas-Yoon

^۳ Bed depth service time



شکل ۶. نمودار معادله خطی مدل زمان عملکرد عمق بستر برای حذف یون کادمیم دو ظرفیتی توسط گرانولهای هیدروکسی آپاتیت.

جدول ۱. پارامترهای به دست آمده از مدل زمان عملکرد عمق بستر

N (mg /L)	K _a (L/mg h)	R ²
۲۵۰	۰/۰۵۹	۰/۹۶۴

شکل (۶) نمودار خطی زمان سرویس یا همان زمان شکافت (زمانی که نسبت غلظت خروجی ستون به غلظت اولیه برابر با ۰/۰۵ است) بر حسب ارتفاع ستون بستر در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی گرم در لیتر از عنصر کادمیم را نشان می دهد. با توجه به این شکل ضریب همبستگی به دست آمده برای این نمودار $R^2 = 0.964$ به دست آمد. ظرفیت جذب و ثابت سرعت به دست آمده از مدل زمان عملکرد عمق بستر در جدول (۱) ارائه شده است. با توجه به این جدول ظرفیت جذب ستون برابر با ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و ثابت سرعت برابر با ۰/۰۵۹ لیتر بر میلی گرم ساعت به دست آمده است. مقدار ثابت سرعت مشخص کننده سرعت انتقال از فاز سیال به فاز جامد می باشد. اگر ثابت سرعت بزرگ باشد حتی یک عمق بستر کوتاه از پدیده اشباع جلوگیری می کند اما با کاهش ثابت سرعت برای جلوگیری از پدیده اشباع نیاز است که عمق بستر به تدریج افزایش یابد.

جدول ۲. پارامترهای به دست آمده از مدل توماس برای غلظت های اولیه از کادمیم.

The Thomas model parameters			
C ₀ (mg/L)	q ₀ (mg/g)	K _{th} (L/mg.h)	R ²
۳۰۰	۲۴۲۵/۹۵	۰/۰۰۰۲۸	۰/۹۶۴
۴۰۰	۲۶۷۹/۱۴	۰/۰۰۰۲۵	۰/۹۶۲
۵۰۰	۴۲۶۵/۵۱	۰/۰۰۰۵۵	۰/۹۸۸

که در آن k_{TH} ثابت مدل توماس (MI/min.mg)، q_0 ظرفیت جذب (mg/g)، و t زمان کل جریان یابی سیال در ستون (min) است. مقادیر k_{TH} و q_0 را می توان از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln(C_t/C_0)$ در مقابل t به دست آورد. زمانی که مدل توماس برای یک فرایند جذب انطباق خوبی داشته باشد، نفوذهای خارجی و داخلی گام های محدود کننده نیستند.

۳-۲-۳- مدل یون - نیلسون

یون و نیلسون مدلی را برای بررسی رفتار شکافت گازهای جذب شونده بر روی زغال فعال توسعه دادند. مدل یون - نیلسون بر این فرض استوار است که نرخ کاهش احتمال جذب برای هر مولکول جذب شونده با احتمال جذب و احتمال شکافت جذب شونده بر روی جاذب متناسب است. شکل خطی شده مدل یون - نیلسون برای یک سیستم جزیبی می تواند به صورت زیر بیان شود [۹]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad \text{معادله (۴)}$$

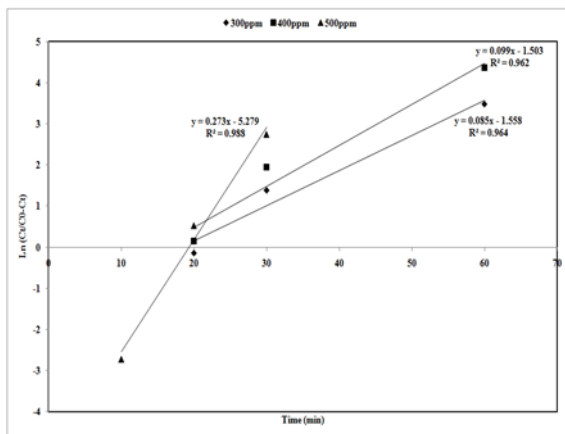
که در آن k_{YN} ثابت سرعت یون - نیلسون (1/min) و τ زمان مورد نیاز برای شکافت ۵۰٪ جذب شونده بر حسب دقیقه است. مقادیر ثابت سرعت و τ را می توان از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln[C_t/(C_0 - C_t)]$ بر حسب t به دست آورد.

۳-۳ نتایج مدل زمان عملکرد عمق بستر (BDST)، مدل

توماس و یون- نیلسون

همان طور که گفته شد اساس کار مدل زمان عملکرد عمق بستر اندازه گیری فیزیکی ظرفیت ستون جذب در زمان های شکست متفاوت در ارتفاع های مختلف از ستون جذب است. این مدل می تواند بدون نیاز به آزمایش های بیشتر پیش بینی از رفتار جذب با تغییر متغیرهایی نظیر سرعت جریان و غلظت داشته باشد. براساس این مدل سرعت جذب به وسیله واکنش سطحی بین ماده جذب شده و ظرفیت استفاده نشده از جاذب کنترل می شود. با استفاده از رسم نمودار خطی عمق بستر بر حسب زمان شکافت هر بستر می توان با کمک شیب خط ظرفیت جذب بستر و با استفاده از عرض از مبدا ثابت سرعت مدل زمان عملکرد عمق بستر را به دست آورد.

τ را می‌توان از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln[C_t/(C_0-C_t)]$ بر حسب t به دست آورد. جدول ۳ و شکل ۸ پارامترهای به دست آمده از این مدل برای غلظت‌های اولیه متفاوت از عنصر کادمیم را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که مدل یون-نیلسون از تطابق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است به نحوی که به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۴۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر ضرایب همبستگی برابر با $R^2=0/964$ ، $R^2=0/962$ و $R^2=0/988$ به دست آمد. زمان مورد نیاز برای شکافت به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۴۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۱۸/۳۳، ۱۵/۱۸ و ۱۹/۳۳ دقیقه است.



شکل ۸ نمودار معادله خطی مدل یون-نیلسون برای حذف یون کادمیم دو ظرفیتی توسط گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در غلظت‌های اولیه مختلف.

جدول ۳. پارامترهای به دست آمده از مدل یون-نیلسون برای غلظت‌های اولیه از کادمیم.

The Yoon-Nelson model parameters			
C_0 (mg/L)	τ (min)	K_{YN} (min^{-1})	R^2
۳۰۰	۱۸/۳۳	۰/۰۸۵	۰/۹۶۴
۴۰۰	۱۵/۱۸	۰/۰۹۹	۰/۹۶۲
۵۰۰	۱۹/۳۳	۰/۲۷۳	۰/۹۸۸

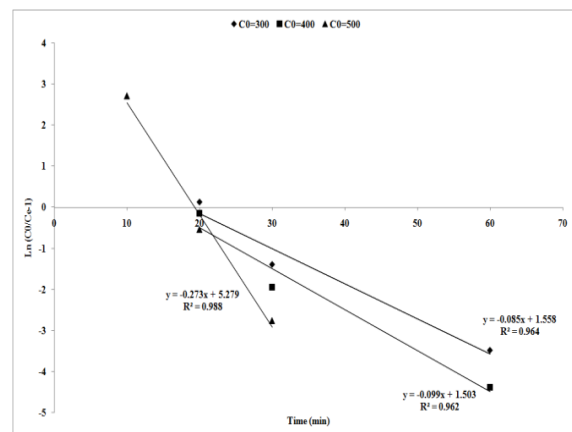
۴- نتیجه گیری

بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر نشان داد که:

۱- با توجه به نتایج به دست آمده برای راکتور بستر ثابت می‌توان گفت گرانول‌های نانوهیدروکسی آپاتیت از توانایی مناسبی برای حذف یون دو ظرفیتی فلز سنگین کادمیم در سیستم بستر ثابت برخوردار است.

طراحی موفق فرآیند جذب بستر ثابت نیازمند یک تعریف از رفتار دینامیکی جذب شونده در ستون بستر ثابت است. مدل‌های ریاضی ساده متفاوتی برای توصیف و پیشگویی رفتار دینامیکی ستون جذب بستر ثابت وجود دارد. مدل توماس یکی از مهمترین و پرکاربردترین مدل‌های مورد استفاده در جذب بستر ثابت است. با توجه به رابطه ۳ با رسم منحنی خطی $\ln(C_t/C_0)$ بر حسب t به کمک شیب خط می‌توان ثابت سرعت مدل توماس و با استفاده از عرض از مبدا ظرفیت جذب را اندازه‌گیری و محاسبه نمود.

جدول (۲) و شکل (۷) پارامترهای به دست آمده از این مدل را برای غلظت‌های اولیه متفاوت از عنصر کادمیم نشان می‌دهد. نتایج بیان می‌کند که مدل توماس از تطابق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است به نحوی که به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۴۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر ضرایب همبستگی برابر با $R^2=0/964$ ، $R^2=0/962$ و $R^2=0/988$ به دست آمد.



شکل ۷. نمودار معادله خطی مدل توماس برای حذف یون کادمیم دو ظرفیتی توسط گرانول‌های هیدروکسی آپاتیت در غلظت‌های اولیه مختلف.

ظرفیت جذب به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۲۴۲۵/۹۵، ۲۶۷۹/۱۴ و ۴۲۶۵/۵۱ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب است.

مدل یون - نیلسون بر این فرض استوار است که نرخ کاهش احتمال جذب برای هر مولکول جذب شونده با احتمال جذب، جذب شونده و احتمال شکافت جذب شونده بر روی جاذب متناسب است. با توجه به رابطه ۴ مقادیر ثابت سرعت و

8. Aksu, Z., Çağatay, S.S., and Gönen, F., 'Continuous Fixed Bed Biosorption of Reactive Dyes by Dried Rhizopus Arrhizus: Determination of Column Capacity', *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143, 362-71.
9. Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X., and Fu, K., 'Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study', *Bioresource Technology*, 2012, 113, p.114-20.

۲- نتایج متغیرهای راکتور بستر ثابت نشان داد که با افزایش سرعت جریان خطی شدیداً از حجم تحت عملیات قرار گرفته تا نقطه شکافت می‌کاهد و در نتیجه باعث کاهش عملکرد بستر می‌شود. همچنین با افزایش عمق بستر، جذب افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش میزان جاذب در بسترهای بزرگتر بوده و باعث ایجاد مکان‌های جذب بیشتری می‌شود. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت اولیه فلز سرعت جذب در بستر را افزایش می‌دهد و ظرفیت جذب بستر را بالا می‌برد.

۳- جهت تعیین ظرفیت جذب و بررسی سینتیک جذب در سیستم راکتور بستر ثابت از مدل‌های زمان عملکرد عمق بستر، مدل توماس، و مدل یون- نیلسون استفاده شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مدل توماس و یون- نیلسون از تطابق مناسبی با داده‌های تجربی برخوردار است. ظرفیت جذب به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۲۴۲۵/۹۵، ۲۶۷۹/۱۴ و ۴۲۶۵/۵۱ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب است. همچنین با توجه به مدل یون- نیلسون زمان مورد نیاز برای شکافت به دست آمده برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم دو ظرفیتی به ترتیب برابر با ۱۸/۳۳، ۱۵/۱۸ و ۱۹/۳۳ دقیقه است.

مراجع

1. Dwivedi, C. P., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., Raj Mohan, B., and Meikap, B. C., 'Column Performance of Granular Activated Carbon Packed Bed for Pb(II) Removal', *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156, 596-603.
2. Baird, C. "Environmental Chemistry" W.H.Freeman and Company, McGraw Hill, New York, (1995).
3. Smiciklas, I., Dimovic, S. Plecas, I. Mitric, M. " Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite", *Water Research*, 2006, 40, 2267 – 2274.
4. Gomez del Rio, J.A., Morandoa, P.J., Cicerone, D.S., " Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments", *J. Environ Manage*, 2004, 71, 169–177.
5. Chaturvedi, P. K., Shekhar Seth, C., Misra, V., " Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite)", *Chemosphere*, 2006, 64, 1109–1114.
6. Baille, S., Nzihou, A. Bernache-Assolant, D., Champion, E., Sharrock, P., " Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes", *J. Hazard Mater*, 2007, A139, 443–446.
7. Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Li, M., Chen, R., Sugiura, N., Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud, *Desalination*, 2011, 268, p.76-82.