

1297P-NWWCE

بررسی ایزوترم جذب نیکل از محلول های آبی با استفاده از کربن پوست پرتقال

فاطمه صغری یحیی زاده^۱، حسین قنادزاده گیلانی^۲، سینا شکارسرائی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت

۲- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت

yahyazade87@gmail.com

خلاصه

نیکل یکی از آلاینده های مهم موجود در پساب صنایع بوده که برای محیط زیست و سلامت انسان خطرناک می باشد. فرآیند جذب سطحی با جاذب های ارزان و در دسترس با قدرت حذف بالا روشی مؤثر برای تصفیه آن به کار می رود. در این تحقیق، جذب یون نیکل از محلول آبی توسط کربن فعال سنتز شده از پوست پرتقال و اثر غلظت محلول در راندمان حذف بررسی شد. آزمایشات در حالت ناپیوسته و دمای ثابت ۲۵ °C انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت فلز درصد جذب کاهش، اما میزان جذب به ازای واحد وزن جاذب افزایش می یابد. داده های همدمای جذب با استفاده از چهار مدل همدمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دویینین رادوشکویچ برازش شد و مشخص شد فرآیند جذب یون نیکل از مدل همدمای لانگمویر با حداکثر بازدهی جذب ۸۳/۳۳ میلی گرم بر گرم پیروی کرد.

کلمات کلیدی: نیکل، جذب سطحی، جاذب، کربن پوست پرتقال، همدمای

۱. مقدمه

حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی و آب های آلوده یکی از مشکلات نگران کننده محیط زیستی است که جامعه مدرن با آن رو به روست [۱]. نیکل یکی از فلزات سنگین سمی است که عمدتاً در صنایع باتری سازی، آبکاری و تولید آلیاژها بکار می رود. سمیت شدید نیکل برای انسان و محیط زیست به خوبی شناخته شده است و غلظت بالای نیکل سبب افزایش شیوع سینوس های بینی و سرطان ریه می گردد [۲]. بنابراین حذف نیکل از آب های آلوده صنعتی قبل از انتقال به منابع طبیعی آب امری ضروری است. روش های مختلفی برای حذف یون های فلزی از محلول های آبی وجود دارد. این روش ها تعویض یونی، احیای شیمیایی، ترسیب، اسمز معکوس و الکترو دیالیز معمولاً هزینه بر هستند و معایب خاص خود را دارند [۳]. جذب با استفاده از کربن فعال یکی از شناخته شده ترین روش ها برای حذف فلزات سنگین است اما هزینه بالای آن مانع استفاده از آن در مقیاس صنعتی می شود [۴]. استفاده از ضایعات کشاورزی نظیر پوست بادام زمینی و گردو، سیوس برنج، تفاله چای، و هسته زیتون به دلیل داشتن مواد لینگوسولوزی به عنوان جاذب ارزان و مناسب است [۵ و ۶]. پوست پرتقال نیز یکی از زائدات فراوان و در دسترس کشاورزی است. هدف از مطالعه حاضر، بررسی قابلیت کربن پوست پرتقال برای حذف نیکل از محلول های آبی در یک سیستم ناپیوسته بود. تأثیر غلظت اولیه نیکل روی میزان جذب و هم چنین مدل های همدمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دویینین رادوشکویچ مطالعه شد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. آماده سازی جاذب

پوست پرتقال ابتدا با آب شهری و در نهایت توسط آب دیونیزه چندین بار شسته شد. سپس درون آون به دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. بعد از آن درون کوره به دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا کربن بدست آید. کربن بدست آمده در دمای محیط سرد شد و با استفاده از هاون چینی خرد شد و به دنبال آن از الک شماره ۵۰ عبور داده شد. به منظور جلوگیری از نفوذ رطوبت در بطری های شیشه ای در بسته درون دسیکاتور نگهداری شد.

۲-۲. آماده سازی محلول فلزی

کلیه مواد مصرفی در این آزمایش از شرکت مرک آلمان خریداری شد. مقدار ۲/۰۳ گرم نمک کلرید نیکل شش آبه توزین و در یک لیتر آب دو بار تقطیر حل شد تا محلول استوک ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. غلظت های مورد نیاز با رقیق سازی محلول استوک ساخته شد.

۲-۳. فرآیند جذب

آزمایش جذب ناپیوسته یون نیکل در محلول های آبی برای تعیین تأثیر غلظت اولیه محلول بر راندمان جذب انجام شد. درون ۵ ارلن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲۵ میلی لیتر محلول نیکل به غلظت های ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر با رقیق سازی محلول استوک ساخته شد. بر طبق نتایج قبلی pH این محلول ها با استفاده از ۱M HCl و NaOH روی ۶ تنظیم و مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب به هر کدام از این ارلن ها اضافه شد. سپس روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه گذاشته شد. بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه محلول ها از روی شیکر برداشته شد و بعد از جدا کردن ماده جامد از محلول، غلظت نیکل باقیمانده در محلول اندازه گیری شد. ظرفیت جذب و درصد حذف نیکل توسط معادلات (۱) و (۲) تعیین می شود [۷ و ۸]:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (1)$$

$$\% \text{Removal} = 100 (C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی یون نیکل در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g)، q_e مقدار نیکل جذب شده در زمان تعادل (mg/g)، $\% \text{Removal}$ درصد جذب است.

همدماهای جذب برای طراحی سیستم های جذب بسیار مفید بوده و نوع آن اطلاعاتی درباره همگن یا غیرهمگن بودن سطح جاذب در اختیار قرار می دهد [۹]. به منظور تعیین همدماهای جذب، از شکل خطی مدل های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دویینین رادوشکویچ استفاده شد. در مدل لانگمویر فرض بر این است که هیچ برهم کنشی بین مولکول های جذب شونده وجود ندارد و جذب به صورت تک لایه انجام می شود [۱۰]. شکل خطی مدل لانگمویر با استفاده از معادله ۳ بیان می شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_1 q_m} \quad (3)$$

q_m (mg/g) و k_1 (L/mg) ثوابت لانگمویر هستند که به ترتیب به حداکثر میزان جذب تک لایه و انرژی جذب مرتبط می باشند. q_e (mg/L) و C_e (mg/g) به ترتیب نشان دهنده میزان جذب تعادلی و غلظت تعادلی جزء جذب شونده هستند. با رسم C_e/q_e نسبت به C_e خط راستی بدست می آید که دارای شیب $1/q_m$ و عرض از مبدأ $1/k_1 q_m$ است.

برای بررسی مطلوب بودن فرآیند جذب، پارامتر بدون بعد R_L مطابق رابطه ۴ تعریف می شود که به آن پارامتر تعادلی می گویند [۱۱]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 C_0} \quad (4)$$

$0 < R_1 < 1$ نشان دهنده عمل جذب مطلوب است.

ایزوترم فروندلیچ جذب بر روی سطوح ناهمگن را توصیف می کند. در این مدل فرض بر این است که سطح جاذب دارای مراکز فعال با میزان تمایل متفاوت است. شکل خطی معادله فروندلیچ نیز با استفاده از معادله ۵ بیان می شود [۱۲]:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(c_e) \quad (5)$$

که در آن k_f و n ثابت های فروندلیچ می باشند که به ترتیب میزان و شدت جذب را نشان می دهند. اگر در ایزوترم فروندلیچ مقدار n در محدوده یک تا ۱۰ باشد نشان دهنده این است که جذب از نظر فیزیکی مطلوب است. طبق رابطه شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ ، ثابت های ایزوترم فروندلیچ را بدست می دهد. معادله همدمای ایزوترم تمکین به صورت زیر می باشد:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (6)$$

در رابطه R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/molK)، T دمای مطلق برحسب کلوین و A_T و b_T ثوابت ایزوترم تمکین می باشند که به ترتیب به حداکثر انرژی پیوند و گرمای جذب مربوط هستند [۱۳]. ایزوترم دوینین رادوشکویچ می تواند برای توصیف جذب سطحی در هر دو سطح همگن و ناهمگن مورد استفاده قرار گیرد. فرم خطی این ایزوترم به شکل زیر است [۱۴]:

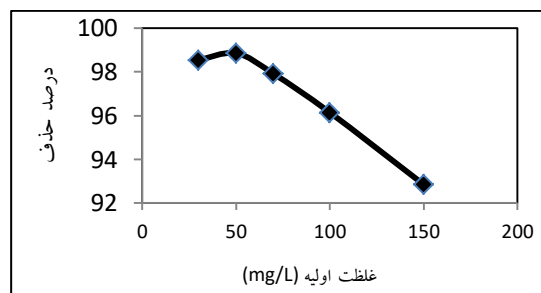
$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - \beta R^2 T^2 \left(\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (7)$$

که در آن q_{DR} و β ثابت های مدل دوینین رادوشکویچ هستند و براساس شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رگرسیون خطی داده ها تعیین می شوند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت اولیه بر میزان حذف نیکل

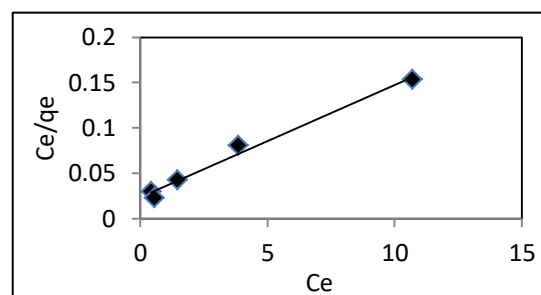
غلظت اولیه یون فلزی یکی از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند جذب سطحی است. نتایج حاصل از بررسی حذف نیکل با استفاده از کربن پوست پرتقال در محدوده غلظت های ۳۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر تحت شرایط بهینه در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، کارایی حذف نیکل با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد. به طوریکه وقتی غلظت اولیه نیکل از ۳۰ به ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر افزایش پیدا کرد، کارایی حذف نیکل از ۹۸/۵۳ به ۹۲/۸۵ درصد کاهش یافت. کاهش درصد حذف با افزایش غلظت اولیه می تواند به این علت باشد که در غلظت های بالاتر، جایگاه های فعال موجود روی سطح جاذب اشباع می شوند و درصد حذف کاهش می یابد.



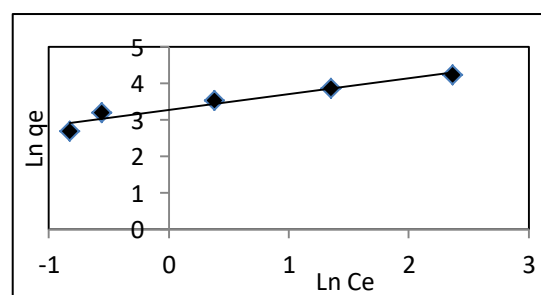
شکل ۱- اثر غلظت اولیه بر درصد حذف نیکل

۳-۲- تعیین ایزوترم جذب نیکل بر روی کربن پوست پرتقال

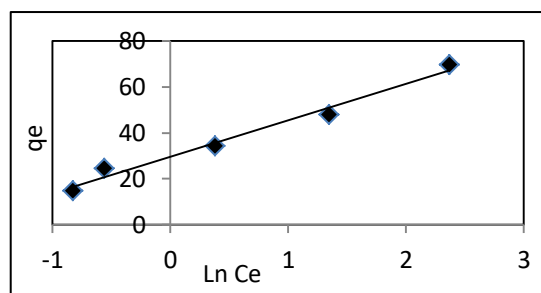
نتایج حاصل از ترسیم ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ در شکل‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است. هم‌چنین ضرایب ایزوترم‌های مربوطه در جدول ۱ آورده شده است. بررسی ضرایب همبستگی چهار مدل جذب نشان می‌دهد جذب نیکل بر روی کربن پوست پرتقال از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. بنابراین جذب یون‌های نیکل به صورت تک‌لایه بوده است. مطابق با همدمای لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب برابر با $83/33$ میلی گرم بر گرم می‌باشد که نشان‌دهنده ظرفیت جذبی بالایی است. براساس نتایج مقدار R_L برابر $0/0369$ نشان‌دهنده جذب مطلوب است. ضریب n به دست آمده از مدل فروندلیچ $2/304$ نشان‌دهنده این است جذب از نظر فیزیکی مناسب است.



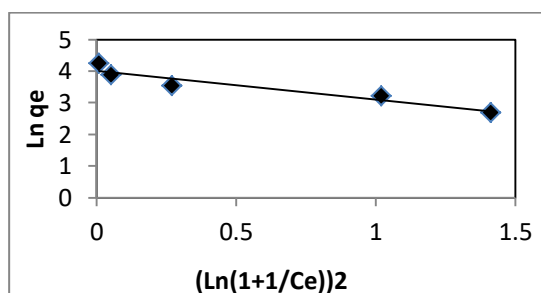
شکل ۲- ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب نیکل



شکل ۳- ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب نیکل



شکل ۴- ایزوترم خطی تمکین برای جذب نیکل



شکل ۵- ایزوترم خطی دوینین رادوشکویج برای جذب نیکل

جدول ۱- مقادیر پارامترهای به دست آمده برای ۴ ایزوترم مورد بررسی

مقدار	پارامترهای ایزوترم	نوع ایزوترم
۸۳/۳۳	q_m (mg/g)	لانگمویر
۰/۵۲	k_L (L/mg)	
۰/۹۸۷	R^2	
۲۶/۴۲	K_f	فروندلیچ
۲/۳۰۴	n	
۰/۹۳۵	R^2	
۱۵۵/۷۲	b_T (J/mol)	تمکین
۶/۴۵	A_T (L/gr)	
۰/۹۸۰	R^2	
۵۵/۱۵	q_{DR} (mg/g)	دوینین رادوشکویج
۰/۰۰۰۰۰۰۱۵	β_{DR} (mol ² /J ²)	
۰/۹۰۵	R^2	

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، جذب سطحی نیکل با استفاده از کربن پوست پرتقال بررسی شد. نتایج نشان داد غلظت محلول فلزی روی درصد حذف تأثیر بسیاری دارد. بیشترین درصد حذف در غلظت‌های پایین نیکل به دست آمد و با افزایش غلظت، درصد حذف کاهش پیدا کرد. پارامترهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین رادوشکویج اندازه‌گیری شد. مقایسه داده‌های تعادلی نشان داد که مدل لانگمویر به دلیل ضریب همبستگی بالا جذب نیکل بر روی کربن پوست پرتقال را بهتر توجیه می‌کند.

1. Hfaiedh, N., Allagui, M.S., Mbarka, H., Ei Feki, A., Zourgui, L., Croute, F., (2008). Protective effect of cactus (*Opuntia ficus indica*) cladode extract upon nickel-induced toxicity in rats, *Food Chem. Toxicol.*, 46(12), pp.3759-3763.
2. Haber, L.T., Erdriecht, L., Diamond, G.L., Maier A.M., Ratney, R., Zhao, Q., Dourson, M.L., (2000). Hazard Identification and Dose Response of Inhaled Nickel-Soluble Salts. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 31(2), pp.210-230.
3. Yetis, U., Dolek, A., Dilek, F.B., Ozcengizet, G., (2000). The removal of pb(II) by phanerochaete chrysosporium. *Water Research*, 34, pp.4090-4100.
4. Demirbas, E., Kobya, M., Oncel, S., Sencan, S., (2002). Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studie. *Bioresource Technology*, 84, pp.291-293.
5. Huang, X., Gao, N-y., Zhang, Q-L., (2007). Thermodynamics and kinetics of Cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. *Environmental Sciences*, 19, pp.1287-1292.
6. Shafey, E.E., Cox, M., Pichugin, A.A., Appleton, Q., (2002). Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, pp. 429-436.
7. Yadav, A.K., Abbassi, R., Gupta, A., Dadashzadeh, M., (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecologic- al Engineering*, 52, pp.211-218.
8. Feng, N., Gua, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, pp.49-54.
9. Huang, L., Sun, Y.Y., Yang, T., Li, L., (2011). Adsorption behavior of Ni(II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation. *Desalination*, 268, pp.12-19.
10. Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., Xia, Y., (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177pp.876-880.
11. Alkan, M., Dogan, M., (2001). Adsorption of copper(II) onto perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, pp.280-291.
12. Torab Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, pp.295-302.
13. Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2010). *Chemical Engineering Journal*, 156, pp.2-10.
14. Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., (1947). Sorption and structure of active carbons, I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21pp.1351-1362.