

مطالعات جذب و سینتیک حذف کبالت با رزین کی لیت ساز دی اتیلن تری آمین از محیط های آبی

محمد رضا الماسیان^۱، حسین سیدکلال^{۱*}، حمید راشدی^۲، سعید کاکائی^۲، محمد تقی اف^۱

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران
۲. دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۳. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

چکیده

توسعه و افزایش فعالیت های صنعتی باعث پراکنده شدن فلزات سمی به محیط زیست گردیده و انسان ها در معرض خطرات ناشی از این فلزات قرار می گیرند. در این مطالعه استفاده از جاذب XAD-4-DETA برای حذف کبالت از پسمان های مایع بررسی شده است. شرایط موثر برای رسیدن به حداکثر میزان جذب کبالت بهینه شده و نتایج نشان داده که pH بهینه برابر با ۸ و مقدار جاذب بهینه ۰/۰۴ گرم بوده اند. از میان مدل های مختلف مورد بررسی ایزوترم دوبین رادوشکویچ برای جذب کبالت توسط جاذب XAD-4-DETA دارای مناسبترین رگرسیون خطی بود و بیشینه مقدار ظرفیت جذب توسط دوبین ۱/۷۳ میلی گرم بر گرم در دمای محیط بود. مدل سینتیک جذب از نوع شبه مرتبه دوم بود و همچنین نوع نفوذ در حفرات جاذب توسط هر دو مکانیسم مقاومت فیلمی و نفوذ درون ذره ای کنترل می شد. جذب جاذب گرماگیر بوده و با افزایش دما میزان ظرفیت جذب افزایش می یافت. افزایش قدرت یونی محلول به دلیل کاهش فعالیت فلز در محلول و تشکیل کمپلکس با آنیون های موجود سبب کاهش میزان جذب می شد و در نمونه های حقیقی به دلیل اینکه خود این نمونه ها شامل یون های فلزی دیگری بودند درصد جذب برای جاذب نیز کاهش حدود ۲۰٪ نشان می داد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۲۲ مهر ۱۴۰۰
دریافت پس از اصلاح: ۱۵ دی ۱۴۰۰
پذیرش نهایی: ۶ اسفند ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

یون کبالت، آمبرلیت XAD-4، ایزوترم جذب و دی اتیلن تری آمین

* عهده دار مکاتبات

hsidkhalal@aeoi.org.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

غلظت ۵ مولار جهت استفاده در مرحله واجدبی و انتخاب شوینده مناسب استفاده شدند. همه مواد ساخت شرکت مرک آلمان بودند. جزئیات کامل سنتز و تفسیر مشخص یابی Amberlite-XAD4 اصلاح شده با دی اتیلن تری آمین (DETA)، به عنوان جاذب در کارهای قبلی نویسنده آمده است [۱۳].

۲-۱- روش آزمایش های ناپیوسته

تمامی آزمایش های ناپیوسته در داخل ظروف پلی اتیلنی با گنجایش ۱۰۰CC انجام گرفت. این ظروف برای نگهداری محلول و پودر جاذبها به کار گرفته شدند که در دمای کنترل شده در داخل شیکر با سرعت ثابت ۱۵۰rpm تکان داده شدند. در طی این آزمایشها با بررسی فاکتورهای مانند pH، مقدار جاذب، زمان تعادل، قدرت یونی، دما و غلظت اولیه به مطالعات سینتیکی، ترمودینامیکی و ایزوترم های تعادلی پرداخته می شود.

۳- نتایج و تحلیل یافته ها

۳-۱- اثر pH

برای بررسی و یافتن pH بهینه نمونه های ۱۰ میلی لیتری از محلول با غلظت اولیه ۴ میلی گرم بر لیتر از یون کبالت و با pH در محدوده ۳ تا ۸ آماده شدند. این نمونه ها در داخل ظروف پلی اتیلنی و در تماس با مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب به مدت ۴ ساعت در درون شیکر با دمای محیط (C ۲۵^o) و شدت دور ۱۵۰rpm قرار گرفتند. بعد از آنالیز تمامی نمونه ها میزان جذب یون کبالت در هر یک از pH ها به دست آمدند. نتایج جذب در pH های مختلف برای جاذب (XAD-4-DETA) در شکل ۱ آمده است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش pH بر درصد جذب افزوده می شود. با بالا رفتن pH بار سطحی جاذب از مثبت در pH های پایین به منفی در pH های بالا تغییر یافته و در pH=۸ بالاترین درصد های جذب یعنی ۸۳/۹٪ برای (XAD-4-DETA) حاصل گردید.

۳-۲- اثر مقدار جاذب

در این مرحله از آزمایشها به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب کبالت، نمونه هایی با غلظت اولیه ۴ میلی گرم بر لیتر و حجم ۱۰CC در مقدار جاذب ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۶ گرم از جاذب (XAD-4-DETA) در pH=۸

کبالت یک عنصر طبیعی با عدد اتمی ۲۷ است که خواص مشابه آهن و نیکل دارد. همه ایزوتوپ های کبالت رفتار شیمیایی مشابهی در طبیعت و اثرات مشابهی بر روی بدن انسان دارند که از بین آنها یک ایزوتوپ کبالت پایدار وجود دارد که عدد جرمی آن ۵۹ است. مهم ترین ایزوتوپ های ناپایدار آن که به لحاظ صنعتی و تجاری اهمیت دارند، کبالت-۶۰ و کبالت-۵۷ هستند که دارای خواص رادیو اکتیوی متفاوتی، مانند نیمه عمر و ماهیت پرتوزایی هستند [۱-۳]. جداسازی فلزات سنگین از محلولها به طور سنتی توسط روش ترسیب شیمیایی به دلیل سادگی و هزینه سرمایه گذاری پایین آن انجام می شود. تبادل یونی به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب بکار می رود. روش فیلتراسیون غشایی می تواند با بازدهی بالا برای جداسازی یون های فلزی سنگین استفاده شود. جذب سطحی یک روش تایید شده برای خارج کردن فلزات سنگین از فاضلاب با غلظت کم است چون طراحی مناسب فرایند جذب سطحی، خروجی تصفیه شده با کیفیت بالا را تولید می کند. استفاده از این فرایند بخصوص چنانچه جاذب گران قیمت نبوده و نیاز به مرحله آماده سازی قبل از به کارگیری آن نباشد، برتری قابل توجهی را از نظر فاکتورهای هزینه اولیه، انعطاف پذیری و سادگی طراحی، سهولت عملکرد و عدم حساسیت به آلودگی های سمی برای این روش ایجاد می کند. همچنین جذب سطحی منجر به تشکیل مواد مضر نمی شود [۴]. باید توجه داشت که انتخاب مناسب ترین روش تصفیه پسابها از فلزات سنگین، وابسته به غلظت اولیه فلز در محلول، ترکیب پساب، هزینه عملیاتی و سرمایه گذاری، انعطاف پذیری واحد صنعتی و اهمیت محیطی است [۵-۱۲]. در این مقاله استفاده از جاذب XAD-4-DETA برای حذف یون کبالت از پسمان های مایع مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر میزان جذب همراه با مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی فرایند جذب مطالعه و گزارش شده اند.

۲- مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

از پودر نمک نترات کبالت شش آب (Co(NO₃)₂.6H₂O) با درصد خلوص ۹۹٪ برای آزمون های جذب سطحی ۴ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شده است. دی اتیلن تری آمین، اسید نیتریک، سدیم هیدروکسید مصرف شده برای تنظیم pH محلولها در دو غلظت ۱ و ۰/۱ مولار تهیه شدند، هم چنین اسید هیدروکلریک و آمونیوم نترات با

مطالعات جذب و سینتیک حذف کبالت با رزین کی لیت ساز دی اتیلن تری آمین از محیط های آبی

آماده شدند. این نمونه‌ها در دمای ۲۵°C به مدت ۴ ساعت در داخل شیکر با دور ۱۵۰rpm قرار داده شدند. با توجه به شکل (B) که درصد جذب جاذب برحسب مقدار آن می‌باشد، حداکثر مقدار (XAD-4-DETA) ، ۰/۰۴ گرم بوده که بعد از این مقدار ثابت مانده است.

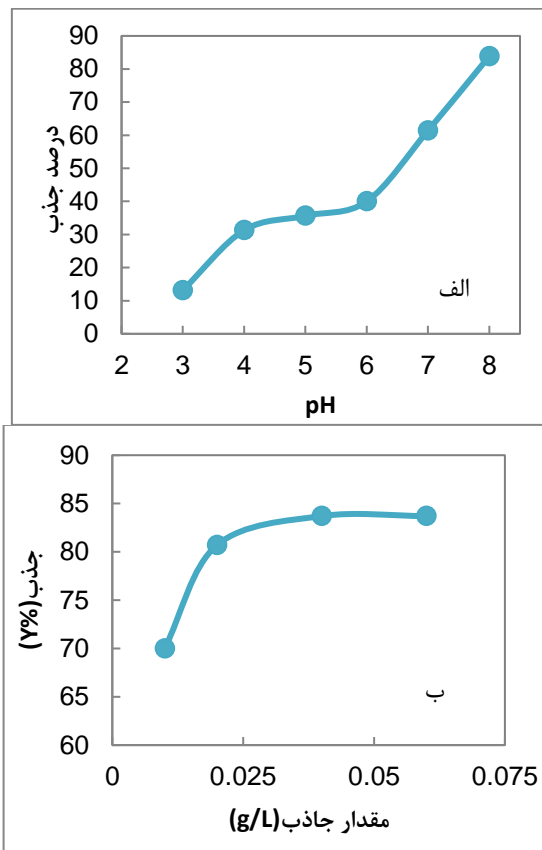
۳-۳- اثر دما و غلظت اولیه

هدف از بررسی اثر دما تعیین گرماگیر یا گرماده بودن جذب و به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی آن می‌باشد. به این منظور، برای جاذب (XAD-4-DETA) در هر یک از سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C، ۱۰ ظرف هرکدام حاوی ۲ گرم بر لیتر جاذب در pH=۸ با غلظت‌های اولیه ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر آماده شدند. این ظروف در درون شیکر به مدت ۴ ساعت با دور ۱۵۰rpm قرار داده شدند. نتایج عددی حاصل شده در جدول ۱ گرد هم آمده‌اند.

با توجه به داده‌های این جدول با افزایش دما ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. در واقع فرایند جذب آن‌ها گرماگیر می‌باشد. همچنین طبیعی است که با زیاد شدن غلظت اولیه ظرفیت جذب افزایش یابد. چراکه در غلظت اولیه‌های بالاتر، اختلاف غلظت بین سایت‌های جذب و محلول بالا بوده و نیروی محرکه انتقال جرم بیشتر است. بنابراین شدت جذب بیشتر خواهد بود.

۳-۳- سینتیک جذب

برای مطالعات سینتیکی جذب در دهه های گذشته، مدل‌های ریاضی متفاوتی ارائه شده است که تمامی آن‌ها در دودسته اساسی تقسیم بندی شده اند. مدل های واکنشی جذب و مدل های نفوذی جذب که در زیر به توضیح آن‌ها پرداخته می شود.



شکل (۱) درصد جذب یون کبالت برحسب pH محلول (الف) و درصد جذب کبالت برحسب مقدار غلظت جاذب (ب) ، نسبت جاذب به حجم محلول ۴ گرم بر لیتر ، دما ۲۵ °C و دور همزن (۱۵۰rpm)

جدول (۱) تغییرات ظرفیت جذب تعادلی در اثر تغییر دما و غلظت‌های اولیه برای جاذب (XAD-4-DETA)

Co(mg/L)	T=۲۹۸k			T=۳۰۸k			T=۳۱۸k		
	Ce(mg/L)	Kd(L/g)	q(mg/g)	Ce(mg/L)	Kd(L/g)	q(mg/g)	Ce(mg/L)	Kd(L/g)	q(mg/g)
۲	۰/۱۸	۲/۴۸	۰/۴۵	۰/۱۴	۳/۴۳	۰/۴۷	۰/۱۳	۳/۴۸	۰/۴۷
۴	۰/۶۷	۱/۲۴	۰/۸۳	۰/۴۷	۱/۸۷	۰/۸۸	۰/۳۷	۲/۴۴	۰/۹۱
۶	۱/۵۵	۰/۷۲	۱/۱۱	۰/۵۶	۲/۴۴	۱/۳۶	۰/۴۲	۳/۳۴	۱/۴
۸	۲/۸۹	۰/۴۴	۱/۲۸	۰/۷۵	۲/۴۲	۱/۸۱	۰/۵۶	۳/۳	۱/۸۶
۱۰	۴/۶۸	۰/۲۸	۱/۳۳	۲/۱۳	۰/۹۲	۱/۹۷	۱/۵۵	۱/۳۶	۲/۱۱
۱۲	۴/۹۲	۰/۳۶	۱/۷۷	۲/۹۹	۰/۷۵	۲/۲۵	۲/۱۱	۱/۱۷	۲/۴۷
۱۵	۷/۸	۰/۲۳	۱/۸	۳/۴۳	۰/۸۴	۲/۸۹	۲/۸۵	۱/۰۷	۳/۰۴

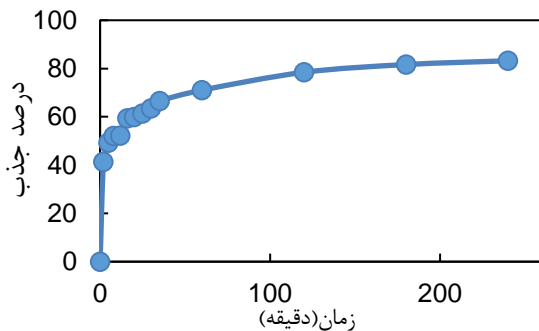
۳-۳-۱- تعیین ثوابت مدل های سینتیکی

جذب

به منظور تعیین ثوابت مدل های سینتیکی، ۱۲ محلول هر کدام به حجم ۱۰ cc با غلظت اولیه ۴ میلی گرم بر لیتر کبات در pH=۸ در تماس با ۰/۰۴ گرم جاذب (XAD-4-DETA) آماده شدند. تمامی نمونه ها در درون شیکر با دور ۱۵۰ rpm و دمای ۲۵ °C قرار داده شدند. در زمان های ۲، ۵، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه هر بار یکی از نمونه ها برای تعیین میزان جذب برداشته شدند. با توجه به نتایج حاصل که در نمودار شکل (۲) نشان داده شده، می توان گفت فرایند جذب جاذب بعد از ۴ ساعت به تعادل می رسد.

شکل (۲) داده های درصد جذب در زمان های مختلف برای جذب کبات

بیش از ۷۰٪ از جذب در همان ۶۰ دقیقه ابتدایی فرایند



انجام می گیرد و با گذشت زمان از شدت جذب کاسته می شود تا سرانجام پس از ۴ ساعت تماس، فرایند جذب به تعادل می رسد. در دقایق ابتدایی فرایند، سایت های خالی جذب بیشتری در دسترس بوده و اختلاف پتانسیل شیمیایی زیادی بین جاذب و جذب شونده وجود دارد. بنابراین نیروی محرکه انتقال جرم بالا بوده و فرایند جذب با شدت بیشتری انجام می گیرد تا اینکه به مرور و بعد از پر شدن این سایت ها تمایل برای جذب کاهش یافته و سرانجام فرایند به تعادل می رسد.

با استفاده از رگرسیون خطی داده های تجربی حاصل، ثوابت مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم و نفوذ درون ذره ای به دست آمدند. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، برای رگرسیون خطی مدل های بالا، به ترتیب نمودار $\ln(q_e - q_t)$ - بر حسب t برای شبه درجه اول، نمودار $1/q_e - q_t$ بر حسب t برای شبه درجه دوم و نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ برای مدل نفوذ درون ذره ای رسم می شود.

برای به دست آوردن مدل های نفوذ فیلمی از دو ضریب می توان استفاده کرد. نیروی محرکه نفوذ را خطی فرض کرده و از ضریب انتقال جرم استفاده کرد (معادله ۱) و یا ضریب نفوذ جزء جذب شونده در لایه فیلمی مایع را بکار برد (معادله ۲). معادلات هر دو روش با استفاده از موازنه جرم و بر اساس تساوی مقدار تجمع جزء جذب شونده در داخل ذرات جذب شونده با مقدار کل انتقال جرم آن جزء در لایه فیلمی نوشته می شوند.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f S_0 (C - C_i) \quad (1)$$

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -R^2 t \quad (2)$$

که در معادله اول \bar{q} متوسط غلظت جز در ذرات جاذب است. k_f ضریب انتقال جرم در لایه مایع و S_0 سطح جاذب به ازای حجم آن است. C غلظت در بالک مایع و C_i غلظت در سطح تماس بین جاذب و مایع است. در معادله دوم q_t و q_e ترتیب مقدار تعادلی جذب و مقدار جذب در زمان t است و R ثابت نفوذ در مایع است که بر اساس ضریب نفوذ به دست آمده است [۷]. نفوذ درون ذره ای: مدل رایج جذب نفوذی است که در آن جاذب ها به صورت یک ذره کروی همگن و آمورف فرض شده اند و بر اساس موازنه شدت نفوذ در داخل ذره و مقدار تجمع در آن نوشته می شود (معادله ۳).

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (3)$$

که در این مدل k_{int} ثابت نفوذ درون ذره ای با واحد $(mg/gr.min^{0.5})$ و C ثابت ضخامت لایه مرزی با واحد (میلی گرم بر گرم) می باشد. معادله (۴) شبه درجه اول و معادله (۵) شبه درجه دوم که به عنوان مدل های واکنشی جذب معروف هستند عبارتند از

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} (q_e - q_t) \quad (4)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جاذب در لحظه تعادل و زمان t است و k_{p1} ثابت معادله شبه درجه اول است. در این معادله ثابت معادله شبه درجه دوم است. همچنین در هر دو معادله شبه درجه اول و دوم در لحظه $t = 0$ برابر ۰ می باشد [۱۴].

$$(5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} (q_e - q_t)^2$$

مطالعات جذب و سینتیک حذف کبالت با رزین کی لیت ساز دی اتیلن تری آمین از محیط های آبی

هر چقدر همبستگی داده ها بیشتر باشد، χ^2 و $\text{ARE}\%$ اعداد کوچکتری خواهند بود.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}{q_e^{\text{cal}}} \quad (7)$$

$$\text{A.R.E \%} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}}|}{q_e^{\text{cal}}} \times 100 \quad (8)$$

جدول (۲) ثوابت مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای جاذب (XAD-4-DETA)

ثوابت مدل	q_e	k_1	R^2	$\text{ARE}\%$	χ^2
شبه درجه اول	۰/۳۴۲	۰/۰۱۳	۰/۹۸۳	۴/۷۹۸	۰/۰۳۰
شبه درجه دوم	۱/۰۲۵	۰/۱۴۴	۰/۹۵۹	۱/۰۲۴	۲/۳۹۹

جدول (۳) ثوابت مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای برای جاذب- (XAD-4-DETA)

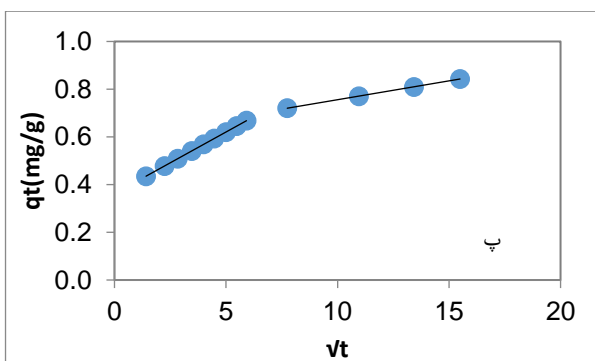
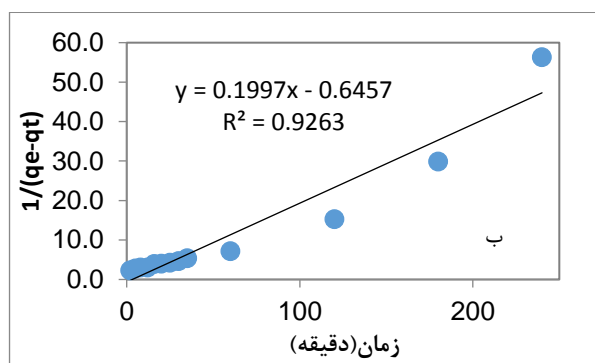
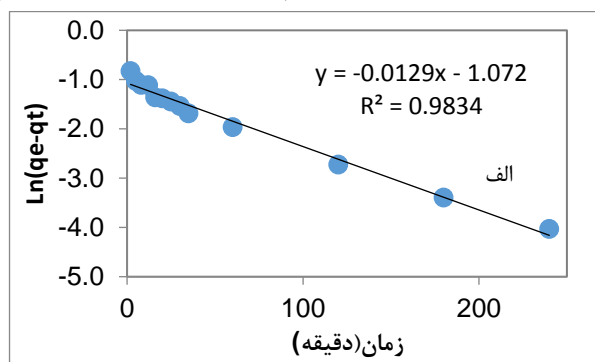
ثوابت مدل					
K_{int1}	C_1	R^2_1	K_{int2}	C_2	R^2_2
۰/۰۵۲	۰/۳۶۲	۰/۹۵۹	۰/۰۱۶	۰/۵۹۸	۰/۹۵۱

با توجه به نتایج جداول ۲ و ۳ با در نظر گرفتن هر سه تابع خطا، برای جاذب (XAD-4-DETA) مدل شبه درجه اول پیش بینی دقیق تری از داده های تجربی ارائه می دهد. بنابراین برای جاذب شدت جذب ارتباط مستقیم با تعداد سایت های خالی جذب دارد. همان طور که گفته شد، از مدل نفوذ درون- ذره ای برای تعیین نوع مقاومت های انتقال جرمی استفاده می- شود. اگر نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ یک خط راست باشد، فرایند جذب سطحی توسط مقاومت نفوذ درون ذره ای کنترل می شود. اما اگر بیشتر از یک خط باشد، نفوذ فیلمی هم کنترل کننده جذب خواهد بود. در (XAD-4-DETA)، هر دو نوع مقاومت فیلمی و درون ذره ای در فرایند جذب دخیل هستند.

۳-۲-۳- ایزوترم های جذب و تعیین ثوابت آن ها

لانگمویر

مدل جذب تک جزئی لانگمویر: هیچ برهم کنشی بین جذب شونده ها وجود ندارد، تعداد مولکول های جذب شونده و دفع شونده در واحد زمان و واحد سطح یکسان است، که در آن ثابت معادله یعنی K ، q_e مقدار جذب تعادلی و q_m بیشترین حد جذب است.



شکل (۳) مدل سینتیکی شبه درجه اول (الف)، مدل سینتیکی شبه درجه دوم (ب) و مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای برای جاذب کبالت بر روی جاذب (پ)

تحلیل آماری نتایج این رگرسیون ها، توسط توابع خطای R^2 ، $\text{ARE}\%$ و χ^2 صورت پذیرفتند. ضریب تعیین یا R^2 برای بیان اینکه چه میزان از تغییرات متغیر وابسته مسئله، تحت تاثیر متغیر مستقل مسئله بوده و تا چه حدی مابقی تغییرات متغیر وابسته مسئله مربوط به سایر عوامل موجود در مسئله می باشد.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_e^{\text{cal}} - q_e^{\text{exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_e^{\text{cal}} - \bar{q}_e)^2} \quad (6)$$

توابع χ^2 و درصد متوسط خطای نسبی برای مقایسه میزان همبستگی داده های تجربی با مدل های تئوری بکار می روند و

q_e ، q_s ، k_{ad} ، ε به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی، حداکثر میزان جذب و ثابت‌های جذب هستند. دو پارامتری که توسط رسم داده‌های جذب در مدل خطی به دست خواهند آمد، q_s و k_{ad} هستند. از مهم‌ترین ویژگی‌های این مدل این است که هنگامی که داده‌های مختلف جذب در دماهای متفاوت رسم می‌شود، به ازای تمامی داده‌ها یک منحنی حاصل می‌شود که به آن منحنی مشخصه مدل دوبین می‌گویند [۱۵ و ۱۶].

$$q_e = (q_s) \text{Exp}(-k_{ad}\varepsilon^2) \quad (14)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad}\varepsilon^2 \quad (15)$$

توث

هم برای اصلاح مدل لانگمویر ارائه گردید تا خطاهای مربوط به حد بالا و پایین غلظت‌ها کمتر کند. در تئوری مدل توث از شبه توزیع انرژی گوسین استفاده شده است که در آن انرژی جذب اغلب سایت‌های جذب پایین‌تر از مقدار متوسط آن است. مدل توث در غلظت‌های حد پایین و حد بالا خطای کمتری نسبت به سایر مدل‌ها دارد. فرم ریاضی آن به صورت زیر با سه پارامتر می‌باشد [۱۵-۱۷].

$$q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/n}} \quad (16)$$

با توجه به نتایجی که از رگرسیون خطی این ایزوترم‌ها در جدول ۴ ارائه شده است، می‌توان با در نظر گرفتن سه تابع آماری خطای R^2 ، RMSE، و χ^2 برای جاذب (XAD-4-DETA) نیز سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و دوبین رادوشکوویچ نتایج خوبی ارائه داده‌اند، ایزوترم دوبین رادوشکوویچ برای (XAD-4-DETA) مقادیر ۱/۷۳۵، ۳/۱۹ و ۳/۸۹ میلی‌گرم بر گرم را در این سه دما نشان می‌دهد.

ضریب K_{ad} برای دوبین رادوشکوویچ با افزایش دما بزرگ‌تر می‌شوند که نشان‌دهنده افزایش تمایل برای جذب توسط جاذب می‌باشند. نمودارهای شکل ۴ در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مقایسه بین ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش، دوبین رادوشکوویچ و توث را در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد با داده‌های تجربی برای جاذب (XAD-4-DETA) نشان می‌دهند.

$$q_e = \frac{q_{ml} k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (9)$$

فروندلیش

در این مدل برعکس لانگمویر، سایت‌های جذب یکسان نبوده و هرکدام انرژی جذب مخصوص خود را دارند. از طرفی جذب به صورت چندلایه انجام می‌گیرد [۱۴].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F) \quad (11)$$

که در آن‌ها n شدت جذب، C_e غلظت تعادلی و q_e ظرفیت جذب تعادلی را نشان می‌دهد. ثابت K_F به طور تقریبی نشان‌دهنده ظرفیت جذب است. درحالی‌که $1/n$ هم تابعی از قدرت جذب می‌باشد. اگر مقدار آن بیشتر از یک باشد جذب به صورت رقابتی است و مقادیر کمتر از واحد نشانگر جذب معمولی است. در این مدل با افزایش دما نرخ رشد جذب کندتر می‌شود. برای تعیین این دو پارامتر مدل با رگرسیون خطی و از روش حداقل مربعات استفاده می‌کنند. مدل فروندلیش جذب غیر ایده‌آل و چندلایه را پیش‌بینی می‌کند [۱۴].

دوبین رادوشکوویچ

این مدل یک مدل تجربی برای جذب بخارات زیر نقطه بحرانی بر روی جامدهای میکرو حفره ارائه گردید که با داده‌های تجربی جذب با غلظت‌های متوسط سازگاری خوبی دارد. با استفاده از این مدل می‌توان نوع جذب شیمیایی و فیزیکی را توسط محاسبه پویش آزاد مولکولی، E ، (طول پویش مولکول از سایت جذب تا داخل فاز جذب‌شونده) از یکدیگر تشخیص داد. این مسیر به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (12)$$

که در آن B_{DR} ثابت جذب است. پارامتر ε نیز بدین صورت در معادله ایزوترم ارائه شده است که در آن تابعیت مدل از دما مشاهده می‌شود [۵ و ۱۴].

$$\varepsilon = RT \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (13)$$

از مدل دوبین برای توجیه مکانیسم جذبی که از توزیع انرژی گوسین تبعیت می‌کند، در جاذب‌هایی با سطوح ناهمگن استفاده می‌شود. معادله این مدل بدین صورت است: که در آن

جدول (۴) ثوابت ایزوترم‌های تعادلی برای جاذب (XAD-4-DETA) در سه دمای مختلف

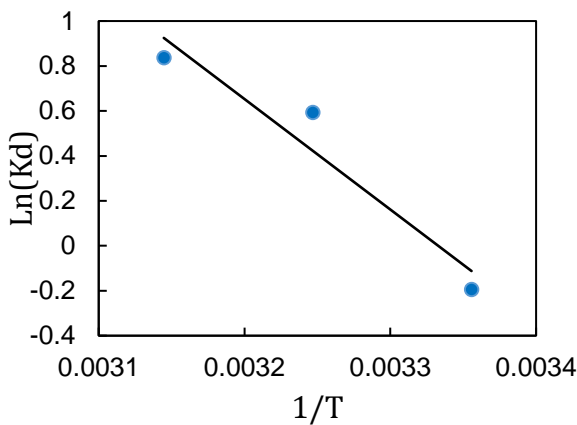
مطالعات جذب و سینتیک حذف کبالت با رزین کی لیت ساز دی اتیلن تری آمین از محیط های آبی

پارامترها						دما (K)	ایزوترم
χ^2	RMSE	R ²	qm	k			لانگمویر
۰/۲۶۸	۰/۳۳۹	۰/۹۷۶	۱/۹۴۰	۰/۹۵۳	۲۹۸		
۰/۱۰۵	۰/۱۳۰	۰/۹۶۲	۳/۲۱۵	۱/۰۹۳	۳۰۸		
۰/۰۵۹	۰/۰۷۵	۰/۹۷۱	۳/۷۵۷	۱/۰۹۹	۳۱۸		فروندلیش
χ^2	RMSE	R ²	n	K			
۰/۰۷۲	۰/۰۴۴	۰/۹۸۱	۲/۸۰۴	۰/۸۹۱	۲۹۸		
۰/۷۵۶	۰/۰۹۴	۰/۹۴۹	۱/۹۷۰	۱/۴۹۹	۳۰۸		
۰/۶۵۰	۰/۱۰۱	۰/۹۴۵	۱/۷۸۹	۱/۷۹۶	۳۱۸		
χ^2	RMSE	R ²	K _{ad}	q _s			دوبنین رادوشکوویچ
۰/۱۵۷	۰/۱۲۱	۰/۹۷۳	۰/۳۰۰	۱/۷۳۵	۲۹۸		
۰/۷۰۴	۰/۱۷۶	۰/۹۶۷	۰/۳۵۸	۳/۱۹۰	۳۰۸		
۰/۷۲۲	۰/۱۷۴	۰/۹۷۰	۰/۳۶۶	۳/۸۸۹	۳۱۸		
χ^2	RMSE	R ²	t	a _T	k _T		توت
۰/۰۵۹	۰/۱۵۰	۰/۹۳۶	۱/۴۱۹	۰/۰۷۸	۰/۹۸۷	۲۹۸	
۰/۲۶۴	۰/۳۳۱	۰/۸۹۹	۱/۳۵۱	۰/۲۸۷	۱/۹۳۳	۳۰۸	
۰/۲۳۱	۰/۲۸۹	۰/۹۳۱	۱/۳۵۳	۰/۲۹۹	۲/۳۵۸	۳۱۸	

۳-۳-۳- مطالعات ترمودینامیک جذب

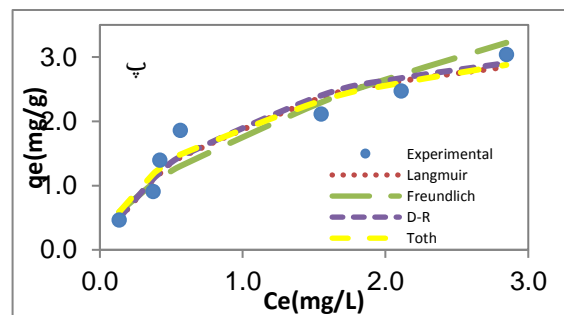
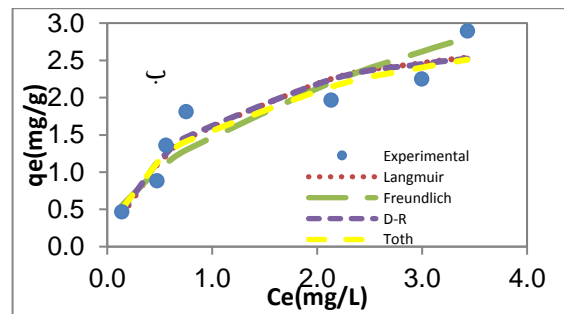
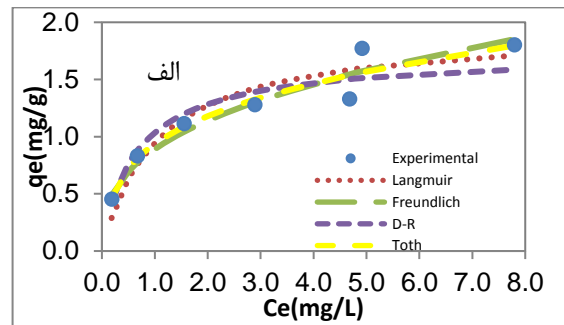
برای تعیین انرژی جذب و همچنین خود به خودی بودن جذب، باید پارامترهای ترمودینامیکی یعنی آنتالپی و آنتروپی را تعیین نمود. با استفاده معادله زیر می توان ابتدا انرژی آزاد گیبس را تعیین نمود.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (17)$$



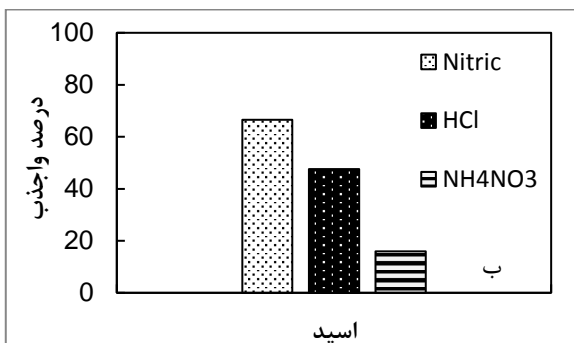
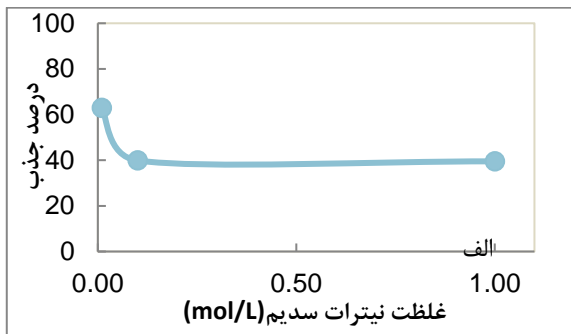
شکل (۵) رابطه وانت هوف برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی در جاذب (XAD-4-DETA)

که در آن ΔG^0 انرژی آزاد گیبس استاندارد، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/moL.K)، T دما برحسب کلونین و K_d ثابت تعادل است که به صورت زیر تعیین می شود.



شکل (۴) ایزوترمهای تعادلی برای جذب کبالت بر روی (XAD-4-DETA) در دماهای ۲۹۸k (الف)، ۳۰۸k (ب) و ۳۱۸k (پ) مقدار جاذب (۴g/L)

این محلول‌ها در تماس با مقدار ۰/۰۴ گرم جاذب قرار گرفتند و به مدت ۴ ساعت در درون شیکر با دور ۱۵۰ rpm گذاشته شدند. نمودار شکل ۶(الف) نشان‌دهنده نتایج این آزمایش‌های است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش قدرت یونی محلول، از میزان جذب کاسته شد. چراکه در قدرت یونی بالاتر، فعالیت فلز کاهش می‌یابد. همچنین ممکن است آنیون-های نیترات با کبالت تشکیل کمپلکس داده مانع جذب آن‌ها بر روی جاذب شوند.



شکل (۶) تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب(الف) و تاثیر نوع شوینده بر درصد واجذب (ب) (XAD-4-DETA)

۳-۵- انتخاب شوینده مناسب برای واجذبی

کبالت از سطح جاذب

بعد از انجام مطالعات جذب سطحی نوبت به مرحله واجذبی و تعیین یک شوینده مناسب جهت انجام کار دفع می‌رسد. همان‌طور که انتظار می‌رود، برای این کار سه محلول با غلظت‌های یکسان ۵ مولار یعنی اسید نیتریک، اسید کلریدریک و آمونیوم نیترات در نظر گرفته شد. حجم محلول‌های نمونه ۱۰۰CC بود و به همین خاطر حجم محلولی که برای شستشو استفاده می‌شد ۱۰۰CC انتخاب شد، تا در محاسبه درصد واجذبی،

$$k_d = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (18)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی در نمونه و C_0 غلظت اولیه می‌باشند. البته در بعضی موارد می‌توان این ثابت را از روی ثابت ایزوترم لانگمویر در دمای مربوطه به دست آورد. از معادله وانت هوف می‌توان آنتروپی و آنتروپی را به دست آورد. این معادله به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$-\ln k_d = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (19)$$

که در ΔH^0 انرژی آنتالپی استاندارد و ΔS^0 نیز آنتروپی استاندارد می‌باشند. این پارامترها با رسم نمودار $-\ln k_d$ برحسب $1/T$ از طریق محاسبه شیب و عرض از مبدا به دست می‌آیند.

با تعیین این پارامترها می‌توان انرژی جذب و گرماگیر یا گرماده بودن آن را از روی علامت به دست آمده به دست آورد. همچنین از روی علامت آنتروپی هم می‌توان خود به خودی بودن فرایند را تعیین نمود [۱۸]. داده‌های تجربی برای مطالعات ترمودینامیکی در جدول ۵ آورده شده است. نمودار شکل ۵ که در آن‌ها $-\ln k_d$ برحسب $1/T$ رسم شده است. در جدول ۵ پارامترهای آنتروپی و آنتروپی جذب حاصل از رگرسیون خطی داده‌های تجربی ارائه شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، آنتروپی جذب مقداری مثبت است و این نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب توسط این جاذب می‌باشد.

جدول (۵) پارامترهای ترمودینامیکی برای جاذب XAD-4 (DETA)

دما	Ln(Kd)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.k)	R ²
۲۹۸	-۰/۱۹۵	۰/۴۸۲	۴۰/۸۵۵	۰/۱۳۶	۰/۹۶۲
۳۰۸	۰/۵۹۳	-۱/۵۱۹			
۳۱۸	۰/۸۳۷	-۲/۲۱۳			

۳-۴- بررسی اثر قدرت یونی

در آزمایش‌های بررسی اثر قدرت یونی، از نمک سدیم نیترات به عنوان یون‌های مزاحم استفاده شده است. بدین منظور، برای هر جاذب سه محلول با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ مولار از سدیم نیترات که همگی دارای غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت در pH=۸ آماده شدند.

مطالعات جذب و سینتیک حذف کبالت با رزین کی لیت ساز دی اتیلن تری آمین از محیط های آبی

سایت های فعال جذب جاذب سریع تر پر شده در نتیجه ظرفیت برای کبالت کمتر می شود.

۴- جمع بندی

جذب سطحی به دلیل مزایایی نظیر انعطاف پذیری و سادگی طراحی، سهولت عملکرد، امکان استفاده از جاذب های متنوع و تولید خروجی با کیفیت بالا روش مناسبی برای حذف فلزات سنگین از پساب ها بخصوص در غلظت های کم می باشد. در این مقاله جاذب XAD-4-DETA تولید شده و برای حذف یون کبالت از پسمان های مایع مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر میزان جذب یون توسط جاذب تعیین شده و مشخص شد که pH بهینه برابر با ۸ است. مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم برای این آزمایشات بهترین نتیجه را نشان داده است. مطالعات ترمودینامیکی فرایند جذب نشان داد که ایزوترم دوبنین رادوشکویچ برای جاذب مورد استفاده دارای مناسب ترین رگرسیون های خطی بوده و بیشینه مقدار ظرفیت جذب برای جاذب توسط دوبنین ۱/۷۳ میلی گرم بر گرم در دمای محیط بوده است. در مطالعات سینتیکی معلوم شد که مدل سینتیک جذب کبالت بر روی جاذب (XAD-4-DETA) از نوع شبه مرتبه دوم بوده و نوع نفوذ در حفرات جاذب توسط هر دو مکانیسم مقاومت فیلمی و نفوذ درون ذره ای کنترل می شود. در مطالعات ترمودینامیکی جاذب ها معلوم شد که جذب یون کبالت بر روی سطح جاذب یک فرایند گرماگیر بوده و با افزایش دما میزان ظرفیت جذب افزایش می یابد. افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش فعالیت فلز در محلول و تشکیل کمپلکس آن با آنیون های موجود شده و سبب کاهش جذب آن بر روی سطح جاذب می شود. جذب یون کبالت توسط جاذب در دو نمونه حقیقی نیز بررسی شد که به دلیل وجود یون های فلزی دیگر در این نمونه ها درصد جذب برای (XAD-4-DETA) از حالتی که در کنار کبالت یون دیگری نباشد، کاهش حدود ۲۰٪ نشان داد.

سپاسگزاری

از پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران به دلیل کمک و همکاری در این پروژه تحقیقاتی تشکر می شود.

بجای محاسبه میلی گرم های جذب و دفع، همان مقادیر غلظت ها استفاده شود. سه نمونه یکسان با pH=۸ با غلظت اولیه ۴ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰,۰۴ گرم برای جاذب (XAD-4-DETA) در نظر گرفته شد. بعد از ۴ ساعت که عملیات جذب پایان یافت، نمونه ها صاف گردیدند و جاذب جدا شده، توسط مقادیر گفته شده در بالا توسط محلول های شوینده شسته شدند. غلظت محلول های جذب شده و واجدیی به ترتیب توسط دستگاه ICP اندازه گیری شدند و درصد واجدیی طبق فرمول (۱۷) برای هر سه نوع شوینده محاسبه شد.

$$D\% = 100 \times \frac{C_d}{C_0 - C_e} \quad (20)$$

که در آن C_d ، C_0 و C_e به ترتیب غلظت های محلول حاوی یون های دفع شده، غلظت اولیه محلول قبل از جذب و غلظت محلولی که یون هایش جذب شده است می باشند. نتایج این مرحله هم در نمودار شکل ۶ (ب) دیده می شوند. با توجه به این نمودارها، اسید نیتریک به مراتب از دیگر شوینده ها واجدیی بیشتر را نشان داده است.

۳-۶- جذب در نمونه های حقیقی و پرتوزا

به منظور بررسی عملکرد جاذب در جذب کبالت از نمونه های پرتوزا، دو نمونه شامل مواد پرتوزا تهیه گردید که غلظت اولیه کبالت در آن ها ۴/۶۲۸ میلی گرم برای محلول شماره ۱ و ۰/۳۳۴ میلی گرم برای محلول شماره ۲ بود. آزمایش ها یک بار بدون اضافه کردن کبالت به محلول ها و بار دیگر با اضافه کردن ۵cc محلول کبالت، با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، به ۵cc از محلول های شماره ۱ و ۲ انجام شد. در واقع مقدار عددی غلظت اضافه شده به محلول نمونه های ۱، ۲ و ۱۰ میلی گرم بود. نتایج آزمایش های در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول (۶) نتایج جذب در نمونه های پرتوزا توسط XAD-4 (DETA)

شماره نمونه	غلظت اولیه کبالت (mg/L)	مقدار افزایش غلظت اولیه (mg/L)	غلظت تعادلی جذب (mg/L)	درصد جذب
۱	۴/۶۲۸	-	۱/۵۳۱	۶۶/۹
		۱۰	۶/۰۲۳	۵۸/۸
۲	۰/۳۳۴	-	۰/۱۰۹	۶۷/۴
		۱۰	۴/۹۷۹	۵۱/۸

همان طور که ملاحظه می شود، درصد جذب در نمونه شماره ۱ حدود ۲۰٪ و در نمونه شماره ۲ حدود ۳۰٪ کاهش داشت. با توجه به وجود یون های فلزی دیگری در محلول ها،

مراجع

- [1] Y. Park, Y.C. Lee, W.S. Shin, S.J. Choi, (2010) "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)." *chemical Engineering Journal*, 162, 685-695.
- [2] P. Benes, M. Jurak, M. Kuncova, (1989) "Factors affecting interaction of radiocobalt with river sediments: I. pH and composition of water, and contact time." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 132, 209-223.
- [3] M. Warnau, S.W. Fowler, J.L. Teyssié (1999) "Biokinetics of radiocobalt in the asteroid *Asterias rubens* (Echinodermata): seawater and food exposures." *Marine Pollution Bulletin*, 39, 159-164.
- [4] M. Ahmaruzzaman, (2011) "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals." *Advances in colloid and interface science*, 166, 36-59.
- [5] F. Fu, Q. Wang, (2011) "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- [6] S. Tizro, H. Baseri, (2017) "Removal of Cobalt Ions from Contaminated Water Using Magnetite Based Nanocomposites: Effects of Various Parameters on the Removal Efficiency". *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2(3), 174-185.
- [7] L. Huang, L. Jiang, Q. Wang, X. Quan, J. Yang, L. Chen, (2014) "Cobalt recovery with simultaneous methane and acetate production in biocathode microbial electrolysis cells". *Chemical Engineering Journal*, 253, 281-290.
- [8] L. Huang, B. Yao, D. Wu, X. Quan, (2014) "Complete cobalt recovery from lithium cobalt oxide in self-driven microbial fuel cell – microbial electrolysis cell systems, *Journal Power Sources*, 259, 54-64.
- [9] A. Bożęcka, M. Orlof-Naturalna, A. Korpalski, (2020) "Comparison of Copper and Cobalt Ions Sorption from Aqueous Solutions on Selected Sorbents". 21, 84-90.
- [10] D. Hymavathi, G. Prabhakar, (2017) "Optimization, equilibrium, and kinetic studies of adsorptive removal of cobalt(II) from aqueous solutions using *Cocos nucifera L.*". *Chemical Engineering Communications*. 204, 1094-1104.
- [11] X. Zhang, Wang, Z. Chen, (2017) "Radioactive Cobalt(II) Removal from Aqueous Solutions Using a Reusable Nanocomposite: Kinetic, Isotherms, and Mechanistic Study." *International Journal of Environmental Research. Public Health*, 14, 1-19.
- [12] O. Dumana, E. Ayranci, (2010) "Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by Adsorption." *Journal of Hazardous Materials*, 176, 231-238.
- [13] A. Khanchi, H. Sid Kalal, M.H. Mashhadizadeh, M. R. Almasian, M. Taghiof, M. Noroozi, (2013) "Synthesis and Characterization of Amberlite XAD-4 Functionalized with Diethylenetriamine: Its Uses for Preconcentration and Determination of Rhodium (III) in Aqueous Solutions." *Studies in Chem. Process Technol.* 3, 44-54.
- [14] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, (200) "Critical review in adsorption kinetic models" *Journal of Zhejiang University Science A*, 10, 716-724.
- [15] K. Foo, B. Hameed, (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- [16] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, (2012) "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk." *Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- [17] O. T. V. N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, M. Velan, (2006) "Application of Two-and Three-Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*." *Bioremediation Journal*, 10, 37-44.
- [18] S. Hashemian, H. Saffari, S. Ragabion, (2015) "Adsorption of Cobalt (II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite." *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 1-10.

Adsorption and kinetics of cobalt removal with diethylenetriamine chelate resin from aqueous solutions

Mohammad Reza Almasian¹, Hossein Sid Kalal^{1,*}, Hamid Rashadi², Saeed Kakaei³,
Mohammad Taghiof¹

1. Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran, Iran
2. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Radiation Application Research Institute, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran, Iran

ABSTRACT

The development and increase of industrial activities lead to the proliferation of toxic metals in the environment and humans are exposed to the dangers caused by these metals. In this study, the use of XAD-4-DETA adsorbent to remove cobalt from liquid wastes was investigated. The effective conditions were optimized to achieve the maximum amount of cobalt absorption and the results showed that the optimal pH was equal to 8 and the optimal adsorbent amount was 0.04 g. Among the various models studied, the Radoshkovic isotherm for adsorption of cobalt by XAD-4-DETA adsorbent had the most suitable linear regression and the maximum amount of adsorption capacity by Dubin was 1.73 mg / g at ambient temperature. The synthetic adsorption model was quasi-second order and the type of penetration in the adsorbent cavities was controlled by both film resistance and intraparticulate diffusion mechanisms. The adsorption process was heat-absorbing and the adsorbent capacity increased with increasing temperature. Increasing the ionic strength of the solution due to the reduction of metal activity in the solution and the formation of complexes with existing anions reduces the amount of adsorption. In real samples because the samples themselves contained other metal ions, the percentage of adsorption for the adsorbent showed a reduction of about 20%.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 14, 2021

Received in revised form: January 5, 2022

Accepted: February 25, 2022

Key words:

amberlite XAD-4, adsorption isotherm, Cobalt ion, diethylenetriamine

* Corresponding author
hsidkalal@aeoi.org.ir

All right reserved.