

تصحیح ایزوترم لانگمویر در فرآیندهای جذب سطحی وابسته به pH

علی علی پور نجمی^۱، رضا ظاهر بومی^۱، احمد رهبر کلیشمی^{۱*}

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۲ دی ۹۲ دریافت پس از اصلاح: ۲۲ اردیبهشت ۹۳ پذیرش نهایی: ۲۹ مرداد ۹۳	معادلات ایزوترم تحلیلی مانند لانگمویر و فرنلیچ برای مدل کردن فرآیند جذب سطحی به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. اگرچه این ایزوترم‌ها اصولاً برای شبیه‌سازی داده‌های جمع‌آوری شده در یک مقدار pH ثابت معتبر هستند و به راحتی نمی‌توان از آن برای شبیه‌سازی داده‌های وابسته به pH استفاده کرد. بنابراین، بسیاری از مطالعات فرآیندهای جذب سطحی از مدل‌های عددی مانند کمپلکس سطح استفاده می‌کنند که نسبت به ایزوترم‌های تحلیلی متداول بسیار پیچیده و وقت‌گیر هستند. در این مطالعه، یک مدل ایزوترم جدید ارائه شده که می‌تواند برای شبیه‌سازی جذب سطحی وابسته به pH بکار رود. ایزوترم ارائه شده بر مبنای ایزوترم لانگمویر است که در آن رابطه‌ی بین ثوابت لانگمویر با pH بررسی شده است. اعتبار ایزوترم جدید ارائه شده نیز با پیش‌بینی میزان جذب نیکل گزارش شده در منابع بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد که خطای میانگین مقدار پیش‌بینی جذب توسط مدل پیشنهادی با مقدار پیش‌بینی جذب توسط مدل عددی استفاده شده در منابع حدود ۱۳٪ است. ایزوترم تحلیلی ارائه شده می‌تواند پیچیدگی مدل‌سازی‌های عددی و مقدار محاسبات را کاهش دهد.
کلمات کلیدی: جذب سطحی ایزوترم لانگمویر pH	

۱- مقدمه

تأثیر تغییرات pH در جذب سطحی آلوده کننده های معدنی مانند یون های نیکل، مس، روی، و ... بر روی جاذب های مختلف مانند اکسیدهای فلزات با استفاده از مدل های کمپلکس سطح^۱ [۱] شبیه سازی شده اند. این روش عددی بسیار پیچیده بوده و در مقایسه با مدل های تحلیلی ساده تر مانند لانگمویر و فرندلیچ، نسبت به محاسبات بسیار حساس است. متأسفانه، هیچ کدام از ایزوترم های تحلیلی موجود، توانایی پیش بینی جذب سطحی وابسته به pH را ندارند. بنابراین، توسعه ایزوترم های موجود برای پیش بینی تأثیرات pH به جذب سطحی لازم است. در صورت توسعه این روابط، مدل های ایزوترم وابسته به pH می توانند وارد کدهای انتقال آلاینده ها در مقیاس بزرگ مانند MT3DMS^۲ [۲] و RT3D^۳ [۳] شده و برای شبیه سازی جذب سطحی وابسته به pH بکار برده شوند. این کدهای انتقال جرم به هنگام ترکیب با بسته های نرم افزاری MICROQL، MINTEQ یا PHREEQC [۴] توانایی شبیه سازی پدیده های انتقال وابسته به pH را دارند. در نتیجه چندین محقق مدل های ایزوترم ساده تری را برای مدل کردن پدیده های دارای واکنش های سطحی ارائه داده اند [۵-۹]. همچنین به هنگام ترکیب کدهای انتقال جرم با مدل های ژئوشیمیایی، بدست آوردن نتایج قابل قبول نیازمند زمان محاسبه ای بسیار زیاد در حین شبیه سازی است. در طرف دیگر ترکیب مدل های ایزوترم های جذب با کدهای انتقال جرم (RT3D و ...) بسیار راحت است که موجب توسعه ابزارهای شبیه سازی پربازده تری می شود [۱۰].

مدل های بر پایه ی ضریب توزیع^۴ k_d عمدتاً برای مدل سازی انتقال آلاینده ها استفاده می شود. اگرچه مدل های با k_d ثابت نمی توانند رفتار جذب سطحی وابسته به pH را پیش بینی کنند [۱۱]. چندین محقق مدل های واسطه ای را ارائه کردند که عبارت k_d را با خواص خاک مانند pH و قدرت یونی مرتبط می کند. گزارش هایی وجود دارد که نشان می دهند که برای جذب سطحی روی، نیکل، کبالت و کادمیم، k_d به طور خطی با pH تغییر می کند. با این حال هیچ کدام از این مطالعات مدلی که بتواند تغییرات pH را در یک فرآیند جذب سطحی پیش بینی کند، ارائه ندادند. در بین مطالعات انجام گرفته بر روی ایزوترم های متداول مانند لانگمویر و فرندلیچ،

Jeppu و Clement [۱۰] گزارش کردند که ضرایب رابطه ی لانگمویر-فرندلیچ به طور خطی با pH سیستم تغییر می کند. Silber و همکاران [۱۲] یک فرم توسعه یافته از لانگمویر را برای جذب رقابتی ارائه کردند که در آن میزان یون روی جذب شده تابعی از غلظت یون و pH محلول است.

در بین مقالات چاپ شده، مطالعاتی وجود دارند که معادلات ایزوترم جذب سطحی متداول را بر روی داده های آزمایشگاهی در pH های مختلف، برازش کرده باشند. El-Eswad و همکاران [۱۳]، داده های آزمایشگاهی جذب سطحی Cu(II) و Ni(II) بر روی جاذب هیومیک اسید را در pH های مختلف بر روی ایزوترم لانگمویر برازش کردند. Silber و همکاران [۱۴] داده های تجربی جذب سطحی یون Zn بر روی دو نوع جاذب مختلف با فرض ثابت بودن pH در طول فرآیند جذب سطحی را بر روی مدل توسعه یافته ی لانگمویر برازش کردند. Mustafa و همکاران [۱۵]، از ایزوترم فرندلیچ برای برازش داده های تجربی جذب یون کادمیم در pH های مختلف استفاده کردند. Regelink و همکاران [۱۶] جذب سطحی و رسوب یون نیکل را مطالعه نمودند. آن ها داده های آزمایشگاهی خود را با مدل جذب چندسطحی^۵ در pH های مختلف مقایسه کردند. آن ها همچنین، میزان جذب یون نیکل را با تغییرات pH گزارش کردند. Han و همکاران [۱۷]، داده های تجربی بدست آمده از جذب سطحی اورانیوم را با استفاده از مدل لانگمویر و ردلیش-پترسون در pH های مختلف برازش نمودند.

Jeppu و Clement [۱۰] داده های جذب سطحی آزمایشگاهی را در pH های مختلف با مدل ایزوترم لانگمویر-فرندلیچ برازش کرده و رابطه ای خطی بین پارامترهای ایزوترم و pH بدست آوردند. آن ها همچنین یک رابطه ی اصلاح شده به فرم لانگمویر-فرندلیش ارائه دادند و اعتبار آن را با استفاده از داده های آزمایشگاهی بدست آمده برای جذب As سنجیدند. بنا به گفته ی آن ها، این مدل توانایی پیش بینی جذب سطحی را در pH های مختلف دارد.

با توجه به پیچیدگی مدل سازی های کمپلکس سطح و حساسیت آن ها به محاسبات برای شبیه سازی فرآیندهای جذب وابسته به pH، وجود یک مدل تحلیلی ساده مانند ایزوترم لانگمویر که بتواند نوع وابستگی به pH را بیان کند،

¹ Surface-Complex methods

² Modular 3-D Multi-Species Transport Mode

³ Reactive Transport in 3-Dimensions

⁴ Distribution Coefficient

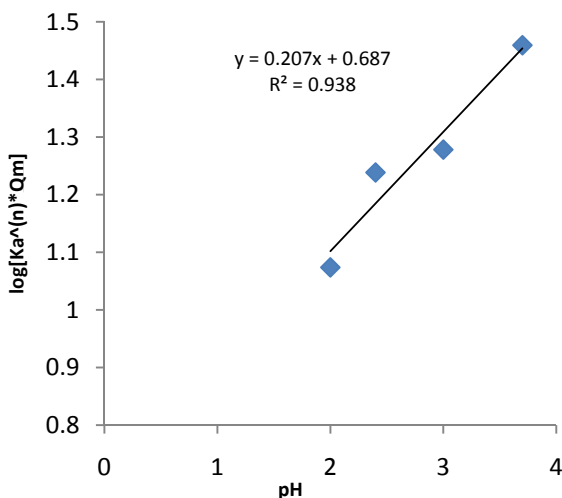
⁵ Multi surface

برازش شدند. ثوابت رابطه‌ی لانگمویر نیز جمع‌آوری و سعی شد تا رابطه‌ای میان این پارامترها و pH پیدا شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- رابطه‌ی لانگمویر- فرندلیچ

ابتدا داده‌های استخراجی از منابع، بر روی رابطه‌ی (۲) برازش شد. از بین ثابت‌های بدست آمده برای داده‌های تعادلی یک جذب‌شونده بر روی یک جاذب، مشاهده شد که پارامتر شاخص غیرهموژنی n کم‌ترین میزان تغییرات را با تغییرات pH دارد. به همین دلیل پارامتر n ثابت در نظر گرفته شد تا اثر تغییرات pH بر روی دو ترم Q_m و K_c بررسی شود. شکل (۱) و (۲)، رابطه‌ی بین ثوابت ایزوترم لانگمویر-فرندلیچ با pH، برای جذب یون نیکل و مس بر روی جاذب هیومیک اسید را نشان می‌دهند. در شکل (۱)، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(K_a^n \cdot Q_m)$ ، برای جذب Cu(II) بر روی جاذب هیومیک اسید نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH، ضریب ترم تعادل موجود در صورت رابطه‌ی لانگمویر-فرندلیچ به طور خطی افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۱، رابطه‌ی بین pH و ثوابت معادله‌ی لانگمویر-فرندلیچ برای جذب Cu(II) بر روی هیومیک اسید

شکل ۲، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(K_a^n \cdot Q_m)$ ، برای جذب Ni(II) بر روی جاذب هیومیک اسید را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ثوابت رابطه‌ی لانگمویر-فرندلیچ برای این یون نیز در حضور جاذب مشابه، رفتار مشابهی با یون مس از خود نشان می‌دهد.

پیچیدگی محاسبات لازم را بسیار کاهش خواهد داد. در این مطالعه، داده‌های آزمایشگاهی از منابع مختلف جمع‌آوری و سپس رابطه‌ی بین ثوابت معادله‌ی لانگمویر با pH بررسی شد که منجر به ارائه یک ایزوترم وابسته به pH بر مبنای ایزوترم لانگمویر گردید.

۲- مواد و روش‌ها

متداول‌ترین معادلات ایزوترم برای مدل‌سازی جذب سطحی لانگمویر و فرندلیچ هستند. معادله‌ی لانگمویر-فرندلیچ که به معادله‌ی Sip نیز معروف است یک معادله‌ی چندبعده‌ی است که می‌تواند رفتار هردو ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ را پیش‌بینی کند [۱۸]. در کار حاضر، ما از دو ایزوترم لانگمویر و لانگمویر-فرندلیش برای برازش داده‌های استخراجی استفاده کردیم. یک شکل کلی از معادلات ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و لانگمویر-فرندلیش به ترتیب در معادلات (۱) و (۲) آمده‌اند.

$$q \quad (1)$$

$$q \quad (2)$$

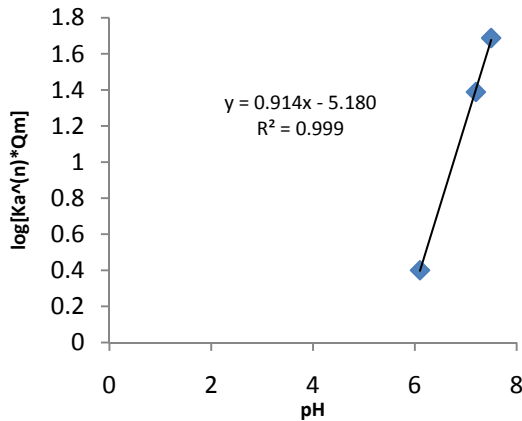
که در آن q مقدار یون جذب شده در حالت تعادل، Q_m ظرفیت جذب تک لایه‌ی سیستم، C_{eq} غلظت یون موجود در محلول در تعادل، K_a ثابت نزدیکی^۱ و n شاخص غیرهموژنی است. طبق [۱۹] مقدار n می‌تواند بین ۰/۲-۱ تغییر کند. هنگامی که در معادله‌ی (۲) مقدار n برابر ۱ می‌شود، به معادله‌ی (۱) می‌رسیم. همچنین هنگامی که C_{eq} یا K_a بسیار کم باشند، رابطه‌ی (۲) به شکل معادله‌ی فرندلیچ (۳) در خواهد آمد.

$$q \quad (3)$$

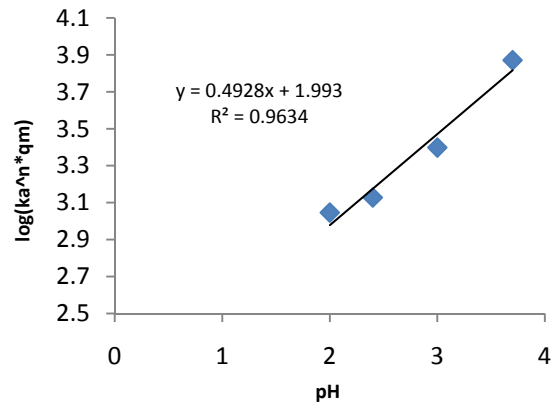
در این مطالعه، داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده برای جذب سطحی یون‌های نیکل، مس، اورانیوم، کادمیم و روی بر روی جاذب‌های مختلف در pHهای مختلف از منابع استخراج شد. در این منابع [۱۷-۱۳] داده‌های تعادلی در فاز مایع و فاز جامد توسط ایزوترم‌های مختلف در pHهای متفاوت برازش شده بود.

سپس داده‌های استخراجی توسط کد نوشته شده در نرم‌افزار MATLAB[®] بر روی معادله‌ی ایزوترم لانگمویر

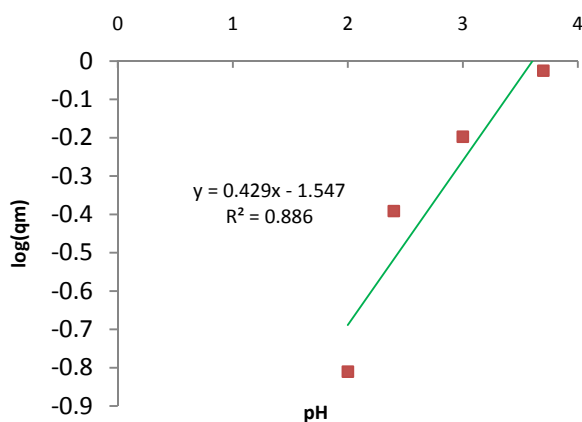
¹ Affinity constant



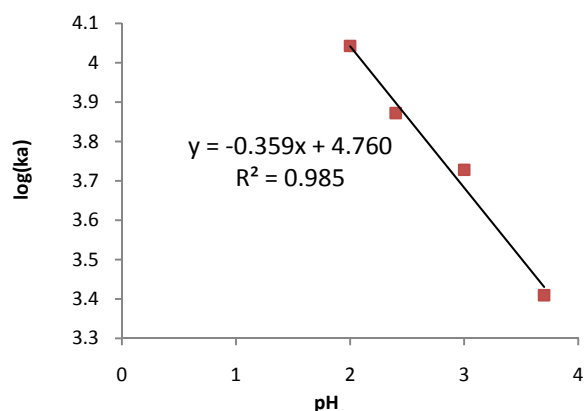
شکل ۳، رابطه‌ی بین pH و ثوابت معادله‌ی لانگمویر-فرندلیچ برای جذب Ni(II) بر روی Sandy aquifer



شکل ۲، رابطه‌ی بین pH و ثوابت معادله‌ی لانگمویر-فرندلیچ برای جذب Ni(II) بر روی هیومیک اسید



شکل ۵، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Cu(II) بر روی هیومیک اسید



شکل ۴، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Cu(II) بر روی هیومیک اسید

برای اینکه رابطه‌ی لانگمویر-فرندلیچ به عبارت pH وابسته شود باید رابطه‌ی بین تغییرات ثابت K_a موجود در مخرج رابطه‌ی (۵) و عبارت pH بدست آورد. برای این کار، شکل‌های مختلفی از عبارت K_a (خطی، لگاریتمی، لگاریتم طبیعی و ...) بر حسب pH رسم شد. هیچ رابطه‌ی معنی داری بین تغییرات پارامتر pH و ثابت K_a پیدا نشد. در نتیجه رابطه-ی (۵) کمک خاصی برای شبیه‌سازی سیستم‌های جذب سطحی وابسته به pH نخواهد کرد. به همین منظور در قدم دوم کار حاضر، رابطه‌ی لانگمویر برای بررسی امکان وارد کردن عبارت pH به آن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۳- رابطه‌ی لانگمویر

در قدم دوم، داده‌های استخراجی از منابع، بر روی رابطه-ی لانگمویر (۱) برازش شد. با توجه به اینکه هر دو پارامتر موجود در رابطه‌ی لانگمویر با تغییرات pH، تغییر می‌کردند، هیچ کدام از آن‌ها ثابت در نظر گرفته نشدند. ثوابت رابطه‌ی

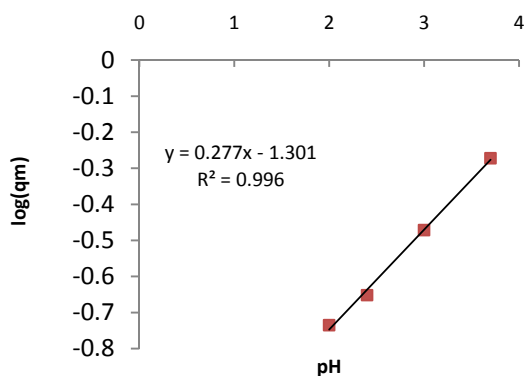
شکل ۳، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(K_a^n \cdot Q_m)$ برای جذب Ni(II) بر روی Sandy aquifer را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پارامترهای رابطه‌ی لانگمویر-فرندلیچ برای یون نیکل، با تغییر نوع جاذب همچنان رفتار مشابهی همانند شکل ۲ از خود نشان می‌دهند. سایر داده‌های بدست آمده نیز رفتارهای مشابهی از تغییرات عبارت $\log(K_a^n \cdot Q_m)$ با pH را از خود نشان دادند. با توجه به شکل‌های ۱ تا ۳، می‌توان عبارت صورت رابطه‌ی ایزوترم لانگمویر-فرندلیچ را به صورت تابعی از pH درآورد که در معادله‌ی (۴) نشان داده شده است.

$$Q = \frac{q}{1 + K_a \cdot [H^+]^n} \quad (4)$$

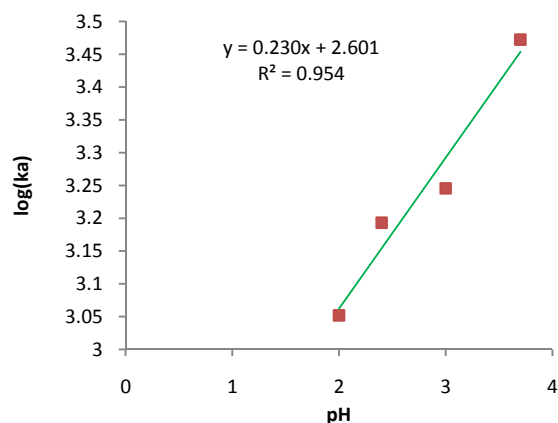
با وارد کردن رابطه‌ی (۴) در ایزوترم تعادلی لانگمویر-فرندلیچ (۲) به معادله‌ی (۵) می‌رسیم.

$$q = \frac{Q}{1 + K_a \cdot [H^+]^n} \quad (5)$$

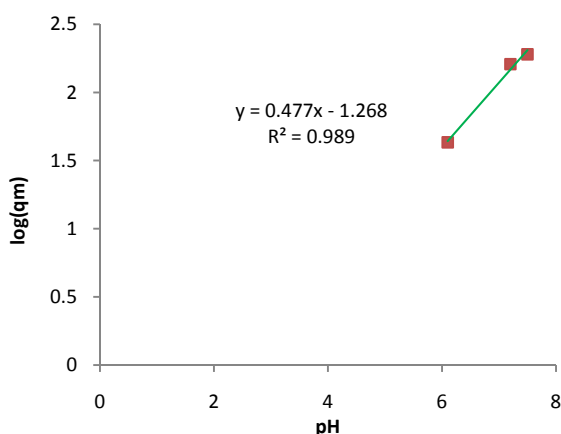
تصحیح ایزوترم لانگمویر در فرآیندهای جذب سطحی وابسته به pH



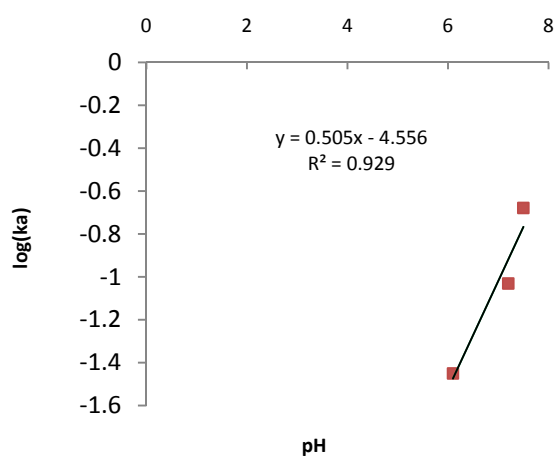
شکل ۷، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Ni(II) بر روی هیومیک اسید



شکل ۶، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Ni(II) بر روی هیومیک اسید



شکل ۹، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Ni(II) بر روی Sandy aquifer



شکل ۸، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Ni(II) بر روی Sandy aquifer

جذب نیکل بر روی جاذب هیومیک اسید همسو است و هردو با افزایش pH افزایش پیدا می‌کنند. شکل‌های ۴ تا ۷ نشان می‌دهند که با یک جاذب ثابت و تغییر یون جذب‌شونده، نوع رفتار ثوابت رابطه‌ی لانگمویر با تغییرات pH کاملاً متفاوت است.

شکل ۸ و ۹، تغییرات خطی $\log(Q_m)$ و $\log(K_a)$ را با pH برای جذب Ni(II) بر روی Sandy aquifer به ترتیب نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که تغییرات پارامترهای ایزوترم لانگمویر در مقابل pH، با تغییر نوع جاذب از هیومیک اسید به Sandy aquifer برای جذب یون نیکل تفاوتی نمی‌کند و همچنان هردو پارامتر با افزایش pH، افزایش پیدا می‌کنند.

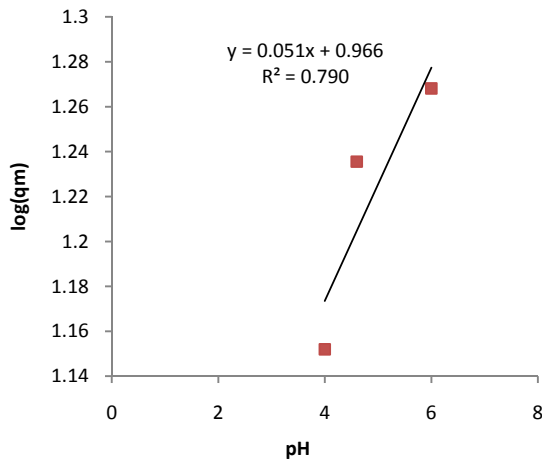
شکل ۱۰ و ۱۱، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(Q_m)$ و $\log(K_a)$ برای جذب اورانیوم U(VI) بر روی زئولیت پوششی با MnO را نشان می‌دهد.

لانگمویر جمع‌آوری و سعی شد تا رابطه‌ای بین تغییرات pH و تغییرات آن‌ها پیدا شود. از بین شکل‌های متنوع، تغییرات لگاریتم ثوابت لانگمویر با تغییرات pH معنی‌دار بود.

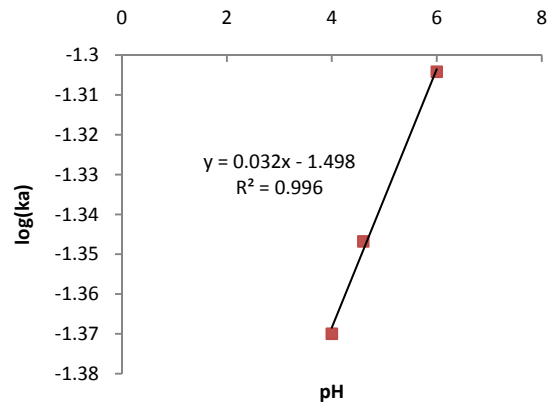
شکل ۴ تا ۷، رابطه‌ی بین ثوابت ایزوترم لانگمویر با pH، برای جذب یون نیکل و مس بر روی جاذب هیومیک اسید را نشان می‌دهند. در شکل ۴ و ۵، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(Q_m)$ و $\log(K_a)$ برای جذب Cu(II) بر روی جاذب هیومیک اسید به ترتیب نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH، پارامترهای ایزوترم لانگمویر تغییرات متفاوتی را نسبت به هم از خود نشان می‌دهند. با افزایش pH مقدار K_a کاهش و مقدار Q_m افزایش پیدا می‌کند.

شکل ۶ و ۷، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(K_a)$ و $\log(Q_m)$ برای جذب Ni(II) بر روی جاذب هیومیک اسید را به ترتیب نشان می‌دهند.

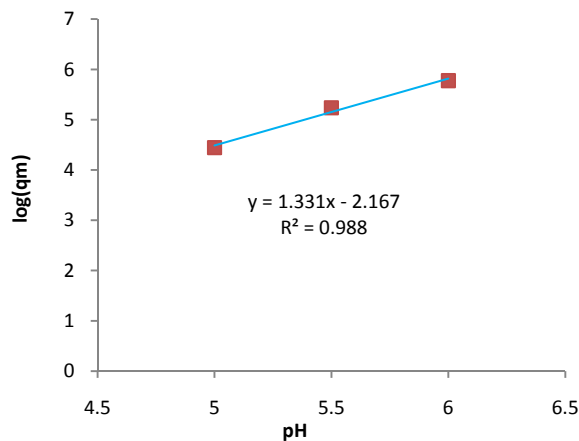
مشاهده می‌شود که تغییرات هردو پارامتر لانگمویر برای



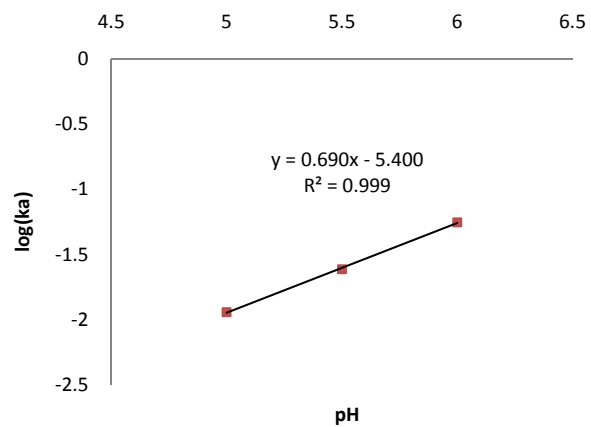
شکل ۱۱، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب اورانیوم U(VI) بر روی زئولیت پوششی با MnO



شکل ۱۰، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب اورانیوم U(VI) بر روی زئولیت پوششی با MnO



شکل ۱۳، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Cd بر روی جاذب goethite



شکل ۱۲، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Cd بر روی جاذب goethite

R^2 برای تغییرات پارامترها با pH، نسبت به سایر یونها افزایش چشمگیری کرده است، به طوری که می‌توان این تغییرات را تقریباً خطی در نظر گرفت.

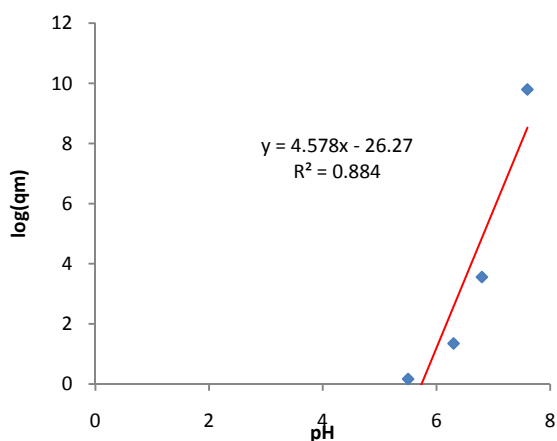
شکل ۱۴ و ۱۵ نیز رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(Q_m)$ و $\log(K_a)$ برای جذب Zn بر روی جاذب perlite را به ترتیب نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تغییرات پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای جذب Zn با تغییرات pH رفتاری مانند جذب یون مس بر روی هیومیک اسید از خود نشان می‌دهد، به طوری که با افزایش pH، عبارت K_a کاهش و Q_m افزایش پیدا می‌کند. البته همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضرایب همبستگی R^2 برای این تغییرات خیلی قابل قبول نیست.

مشاهده می‌شود که برای جذب اورانیوم، روند تغییرات ثوابت ایزوترم لانگمویر با افزایش pH سیر صعودی دارد ولی این سیر صعودی برای پارامتر Q_m معنی‌دار نیست. شاید علاوه بر دلایل فرآیندی و وابستگی‌های شدید این پارامترها به جاذب و نوع جذب شونده و شرایط دما و فشار فرآیندی، کم بودن داده‌های موجود نیز عامل بروز این عدم معنی‌داری گردد.

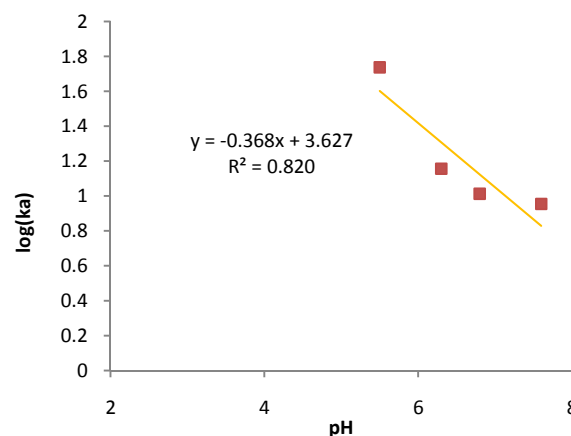
شکل ۱۲ و ۱۳، رابطه‌ی خطی بین تغییرات pH با $\log(Q_m)$ و $\log(K_a)$ برای جذب یون کادمیم بر روی جاذب ژئولیت^۱ را به ترتیب نشان می‌دهند. در این دو شکل نیز سیر صعودی پارامترهای ایزوترم لانگمویر با افزایش pH مشاهده می‌شود. همچنین می‌توان مشاهده کرد که ضرایب همبستگی

^۱ Goethite

تصحیح ایزوترم لانگمویر در فرآیندهای جذب سطحی وابسته به pH



شکل ۱۵، رابطه‌ی بین pH و ثابت Q_m رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Zn بر روی جاذب perlite



شکل ۱۴، رابطه‌ی بین pH و ثابت K_a رابطه‌ی لانگمویر برای جذب Zn بر روی جاذب perlite

رابطه‌ی اخیر نیاز به رابطه‌ی ایزوترم تعادلی دارد تا به معادله ۲ مجهول تبدیل شده و مقادیر C_e و q_e بدست آید. با جایگزینی (۸) در رابطه‌ی (۱۰) به رابطه‌ی (۱۱) می‌رسیم:

$$C \quad (11)$$

که می‌تواند به فرم زیر درآید:

$$F_1 \quad (12)$$

رابطه‌ی بالا می‌تواند با استفاده از روش‌های غیرخطی ریشه‌یابی برای محاسبه‌ی C_{eq} حل شود. برای حل معادله‌ی بالا از کد نوشته شده در نرم‌افزار MATLAB® استفاده شد.

۳-۳- اعتبار سنجی مدل پیشنهادی

در بین مراجع مختلف، مطالعاتی وجود دارند که درصد جذب ماده‌ی جذب شونده را با تغییرات pH گزارش کرده‌اند. دی ژو و همکاران [۲۰] درصد جذب Pb(II) را بر روی جاذب بنتونیت MX-80 با تغییرات pH گزارش کرده‌اند. Regelink و همکاران [۱۶] نیز درصد جذب نیکل را بر روی یک نوع جاذب خاص با تغییرات pH گزارش کردند. آن‌ها همچنین داده‌های آزمایشگاهی خود را با مقادیر جذب پیش‌بینی شده توسط مدل جذب چندسطحی مقایسه کردند.

درصد جذب نیکل بر روی جاذب Sandy aquifer با استفاده از مدل پیشنهادی و روابط ذکر شده در بالا محاسبه و به همراه مدل چندسطحی ارائه شده در منبع [۱۶] در شکل ۱۶ آمده است.

با توجه به شکل‌های ارائه شده، می‌توان پارمترهای ایزوترم لانگمویر را بر حسب تابعی از pH بدست آورد:

$$K \quad (6)$$

$$Q \quad (7)$$

که با وارد کردن روابط (۶) و (۷) در رابطه‌ی (۱) به فرم تصحیح شده‌ی رابطه‌ی لانگمویر می‌رسیم:

$$q \quad (8)$$

که در رابطه‌ی بالا، ثوابت a ، b ، c و d باید با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مشخص گردند.

با توجه به اینکه اکثر آزمایش‌های جذب سطحی در شرایط بسته^۱ انجام می‌گیرند و حجم این سیستم بسته در طول فرآیند ثابت می‌ماند، با در نظر نگرفتن تغییرات حجم محلول اولیه به دلیل جذب ماده‌ی جذب شونده (نادیده گرفتن حجم ماده‌ی جذب شونده وقتی میزان جذب شونده کم باشد کاملاً منطقی است) می‌توان موازنه‌ی جرم زیر را نوشت:

$$VC_{init} = VC_e + Sq_e \quad (9)$$

که در آن V حجم محلول اولیه، C_{init} غلظت اولیه‌ی جذب‌شونده، C_{eq} غلظت تعادلی ماده‌ی جذب‌شونده در فاز محلول و q_{eq} مقدار تعادلی ماده‌ی جذب‌شونده در فاز جامد است. با تقسیم کردن رابطه‌ی بالا به V ، به رابطه‌ی (۱۰) می‌رسیم که در آن SSR، نسبت مقدار جاذب به محلول^۲ است که اکثراً در منابع گزارش شده است.

$$C_{init} = C_e + (SSR)q_e \quad (10)$$

¹ Batch

² Solid-Solution Ratio

رابطه‌ی کلی است. در این بین مطالعاتی نیز نیاز است تا رابطه‌ی ارائه شده را با کدهای انتقال جرم (RT3D و ...) ترکیب کند و الگوریتم‌های کامپیوتری را برای شبیه‌سازی این فرآیند توسعه دهد.

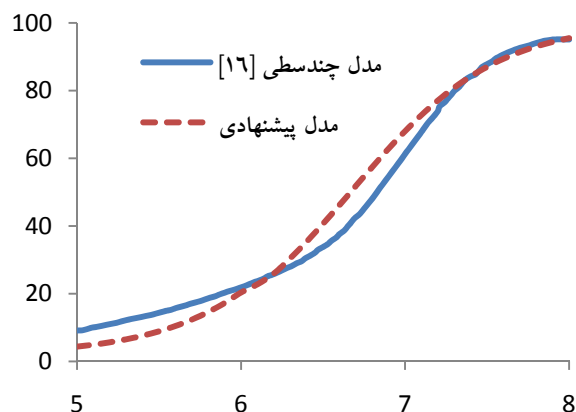
علامت‌های اختصاری و نمادها

C_{init}	غلظت اولیه محلول، mol.l^{-1}
C_{eq}	غلظت تعادلی در فاز مایع، mol.l^{-1}
S	مقدار جاذب، kg
V	مقدار محلول، l
q_{eq}	غلظت تعادلی در فاز جامد، mol.kg^{-1}
SSR	نسبت جاذب به محلول، kg.l^{-1}
a,b,c,d	ثوابت ایزوترم لانگمویر تصحیح شده
K_a, Q_m	ثوابت ایزوترم لانگمویر

مراجع

- [1] Davis, J.A., Kent, D.B (1990) "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry", *Reviews in Mineralogy*, 23, 177–260.
- [2] Zheng, C., Wang, P.P (1999) *MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems*, Documentation and user's guide, contract report SERDP-99-1. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- [3] Clement, T.P., Sun, Y., Hooker, B.S., Petersen, J.N (1998) "Modeling Multispecies Reactive Transport in Groundwater Aquifers", *Groundwater Monitoring & Remediation Journal*, 18 (2), 79–92.
- [4] Clarlton, S.R., Parkhurst, D.L (2002) *PHREEQCI - A graphical user interface to the geochemical model PHREEQC*, U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-031-02, April 2002, 2p. U.S. Geological Survey Denver, Colorado.
- [5] Di Natale, F (2008) "Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers", *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2–3), 428–434.
- [6] Genc, A., Ulupinar, E (2010) "Transport of Lead (Pb²⁺) Ions Through Silty-Clayey Soils Under Acidic Conditions", *Transport in Porous Media*, 84 (3), 699–709.
- [7] Khan, A.A., Muthukrishnan, M., Guha, B.K (2009) "Sorption and transport modeling of hexavalent chromium on soil media", *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1–3), 444–454.
- [8] Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R (1991) "Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites", *Environmental Health Perspectives*, 92, 25.

مشاهده می‌شود که روند تغییرات این مدل تطابق تقریباً کاملی با مدل ارائه شده در منبع [۱۶] دارد اما مقدار جذب پیش‌بینی شده پیش از $\text{pH}=6$ و پس از به ترتیب کمتر و بیشتر از مقدار جذب پیش‌بینی شده توسط مدل عددی است. اگرچه این مقدار در بازه‌ی بین $\text{pH}=7/1$ تا ۸ کاملاً بر مدل منبع [۱۶] منطبق است.



شکل ۱۶، مقایسه‌ی درصد جذب Ni بر روی Sandy aquifer با تغییرات pH، محاسبه شده توسط مدل پیشنهادی و مدل چندسطحی ارائه شده در منبع (۶)

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک عبارت ایزوترم تحلیلی برای شبیه‌سازی تأثیر تغییرات pH بر فرآیند جذب سطحی توسعه داده شد. مدل پیشنهادی که بر پایه‌ی ایزوترم لانگمویر است می‌تواند جایگزین مناسبی برای شبیه‌سازی‌های بسیار پیچیده کمپلکس سطح باشد که نیازمند روش‌های حل عددی است. نشان داده شد که برای مجموعه داده‌های استفاده شده، رابطه‌ی نمایی بین ضرایب ایزوترم لانگمویر و pH وجود دارد. صحت مدل پیشنهادی نیز با پیش‌بینی میزان جذب نیکل ذکر شده در منابع بررسی شد که خطای متوسط آن در حدود ۱۳٪ بود. با توجه به داده‌های استفاده شده در این مطالعه که شامل جذب سطحی یون‌های نیکل، مس، اورانیوم، کادمیم و روی بر روی جاذب‌های مختلف بود، استفاده از این مدل برای جذب یون‌های دیگر بر روی جاذب‌های مختلف نیازمند مطالعه بیشتری است، و این مدل، محدود به پیش‌بینی رفتار جذب یون‌های فوق است. با این حال، این مطالعه نشان داد که ثوابت ایزوترم‌های مختلف می‌تواند با تغییر pH، به طور معنی‌داری تغییر کند. مطالعات بعدی نیازمند داده‌های بیشتر از جاذب‌ها و مواد جذب شونده‌ی متفاوت برای ارائه‌ی یک

- [15] Ghulam Mustafa, Balwant Singh, Rai S. Kookana (2004) "Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations", *Chemosphere*, 57, 1325–1333.
- [16] Inge C. Regelink, Erwin J.M. Temminghoff (2011) "Ni adsorption and NiAl LDH precipitation in a sandy aquifer: An experimental and mechanistic modeling study", *Environmental Pollution*, 159, 716-721.
- [17] Runping Han, Weihua Zou, Yi Wang, Lu Zhu (2007) "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect", *Journal of Environmental Radioactivity*, 93, 127-143.
- [18] K.Y. Foo, B.H. Hameed (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- [19] J.D. Seader, Ernest J. Henley, D. Keith Roper (2011) *Separation Process Principles. 3rd edition*, John Wiley and Sons, USA, 450.
- [20] D. Xu, X.L. Tan, C.L. Chen, X.K. Wang (2008) "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature", *Applied Clay Science*, 41, 37–46.
- [9] Radu, T., Kumar, A., Clement, T.P., Jeppu, G.P., Barnett, M.O. (2008) "Development of a scalable model for predicting arsenic transport coupled with oxidation and adsorption reactions", *Journal of Contaminant Hydrology*, 95, 30–41.
- [10] Gautham P. Jeppu, T. Prabhakar Clement (2012) "A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects", *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53.
- [11] Bethke, M.C., Brady, V.P (2000) "How the K_d approach undermines groundwater cleanup", *Groundwater* 38 (3), 435–443.
- [12] A. Silber, B. Bar-Yosef, S. Suryano, I. Levkovitch (2008) "Kinetics and mechanisms of pH-dependent Mn(II) reactions in plant-growth medium", *Soil Biology and Biochemistry*, 40, 2787–2795.
- [13] Bassam El-Eswed, Fawwaz Khalili (2006) "Adsorption of Cu(II) and Ni(II) on solid humic acid from the Azraq area, Jordan", *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 497–503.
- [14] A. Silber, B. Bar-Yosef, S. Suryano, I. Levkovitch (2012) "Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate", *Geoderma*, 170, 159–167.

Development of a modified Langmuir model for prediction of pH influence on adsorption processes

Ali Alipour Najmi¹, Reza Zaherboomi¹, Ahmad Rahbar Kelishami^{1,*}

1. School of Chemical Engineering, Iran University of Science and technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

Analytical isotherm equations such as Langmuir and Freundlich are widely used for modeling adsorption process. However, these isotherms are primarily useful for simulating data collected at a fixed pH value and cannot be easily used to simulate pH-dependent adsorption data. Therefore, most adsorption processes studies currently use numerical surface-complexation models (SCMs), which are more complex and time consuming than traditional analytical isotherm models. In this study, a new analytical isotherm model is presented for simulation of pH-dependent adsorption. This model was validated by predicting Ni adsorption reported in literature. Investigation shows that the average deviation of proposed adsorption prediction model with reported model in literature is about 13%. The proposed analytical isotherm can help to reduce numerical modeling complexity and computational calculations.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: January 12, 2014
Revised: May 12, 2014
Accepted: August 20, 2014

Key words:

Adsorption
Isotherm
Langmuir
pH

All right reserved.

* Corresponding author
ahmadrahbar@iust.ac.ir