

# سینتیک جذب آنیون پرنات توسط زغال فعال

سعید جبار زارع<sup>۱</sup>، سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد

۲- استاد، دانشگاه صنعتی شریف تهران

Saeid\_amousahi@yahoo.com

## چکیده

مهمترین ماده اولیه برای رنیوم غبار تشویه مولیبدنیت است که در آن رنیوم به صورت هپتا اکسید می باشد. این ماده از طریق حل سازی غبار تشویه به صورت یون پرنات در می آید که با جذب آن توسط زغال فعال عملیات تلخیص را می توان انجام داد. در هنگام جذب یون پرنات، چند مرحله سینتیکی شامل انتقال در لایه مرزی، نفوذ در داخل حفره ها، نفوذ در سطح حفره ها و جذب توسط سایت های فعال زغال می توانند موثر باشند. در این تحقیق اثر عواملی همچون درجه حرارت، اندازه دانه، غلظت محلول و شدت تلاطم بر مکانیزم جذب و مرحله کنترل کننده سرعت بررسی شده و مقدار عددی کمیت های سینتیکی از طریق مقایسه داده های آزمایشگاهی با روابط نظری تعیین و ارائه شده اند.

## واژه های کلیدی:

سینتیک، رنیوم، جذب، زغال فعال

## ۱- مقدمه

از این جاذب در صنایع غذایی برای تولید روغن خوراکی، آب میوه، در صنایع دارویی برای تولید انسولین، و در صنایع نظامی به عنوان فیلتر، در فرودگاه ها برای تصفیه هوا، در تأسیسات شهری برای تصفیه فاضلاب و سایر موارد استفاده می گردد [۲].

از اواسط قرن گذشته با مشخص شدن قابلیت جذب و دفع سطحی زغال فعال استفاده از آن در استخراج به روش هیدرومتالورژی آغاز و برای فلزاتی همچون طلا، روی، مولیبدن رنیوم، پلاتین و غیره به کار گرفته شد.

از حرارت دادن مواد کربنی نظیر زغال سنگ، پوسته نارگیل و گونه های مختلف چوب بدون حضور هوا، مواد فرار خارج گشته و کربن باقی می ماند. زغال حاصل دارای سطحی در حدود ۲ تا ۴ مترمربع بر گرم می باشد. از تماس زغال با اتمسفر کنترل شده از عوامل اکسید کننده همچون بخار آب و اکسیژن خلل و فرج زغال گسترش یافته و سطح زغال به بیش از ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم خواهد رسید. این نوع زغال با دانسیته بالای سطحی را زغال فعال می گویند [۱].

و به کمک شیب خط می توان ثابت سرعت،  $K_1$ ، و ضریب انتقال جرم  $K_f$  را تعیین کرد.

### واکنش جذب

جذب واکنش یون یا ملکول با جای مناسب، سایت، بر روی سطح زغال فعال است. با استفاده از بالانس جرم [۶] مطابق رابطه (۳) و انتگرال گیری از آن در زمان های اولیه رابطه (۴) حاصل خواهد شد.

$$\frac{dc}{dt} = (K_a - 1) \frac{q}{q^*} c - K_d \frac{q}{q^*} \frac{M}{V} \quad (3)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{K_a - 1}{V} \frac{M}{q^*} t \quad (4)$$

در این حالت همچون مرحله دیفوزیون در لایه مرزی اگر تغییرات  $-\ln(1-x)$  بر حسب زمان خطی گردد در مرحله کنترل کننده سرعت واکنش جذب خواهد بود منتها شیب نسبت به حالت قبل متفاوت می باشد. از طرفی به کمک شیب خط می توان ثابت جذب  $K_a$  برای واکنش جذب را تعیین نمود. بررسی ها نشان داده است که واکنش جذب بر روی زغال فعال نسبت به سایر مراحل بسیار سریع بوده و این مرحله هیچگاه کنترل کننده سرعت نخواهد بود [۶].

### دیفوزیون در حفرات

در حفرات نفوذ در داخل حفرات و نفوذ در لایه مرزی در سطح حفرات می تواند کنترل کننده سرعت باشد. با توجه به بالانس جرم در حفرات ماکروسکوپی (۳، ۴، ۶ و ۷) مطابق رابطه (۵) برای نفوذ در حفرات رابطه (۶) حاصل خواهد شد.

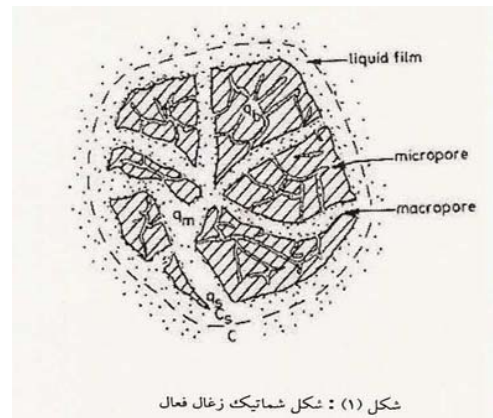
$$D_p \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0 \quad (5)$$

$$\tau_p = \left( \frac{c^0}{\rho_p q^0} \right) \left( \frac{D_p}{R^2} \right) t \quad (6)$$

و با توجه به بالانس جرم مطابق رابطه (۷) برای نفوذ در سطح حفرات رابطه (۸) حاصل می شود.

$$D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (7)$$

$$\tau_s = \left( \frac{D_s}{R^2} \right) t \quad (8)$$



زغال فعال قابلیت جذب گونه های ملکولی و یا یونی را از درون سیالات دارا می باشد. با توجه به ساختار شماتیک زغال فعال در شکل (۱) [۳] در عملیات تخلیص توسط این جاذب لازم است مراحل دیفوزیون از محلول در لایه مرزی، نفوذ به داخل حفره ها، نفوذ سطحی در دیواره حفره ها و جذب توسط سایت های زغال فعال انجام می گیرد. دو مدل هسته متخلخل، PCM برای هر یک از مراحل فوق به کمک بالانس جرم می توان رابطه ای خطی برای تحقیق مرحله کنترل کننده سرعت تعیین نمود.

### دیفوزیون در فیلم مایع

با استفاده از بالانس جرم در این مرحله (۳، ۴، ۵ و ۶) مطابق رابطه (۱) و انتگرال گیری از آن برای زمان های اولیه رابطه (۲) حاصل خواهد شد.

کسر واکنش کرده  $X$  نسبت غلظت جذب شده به غلظت اولیه می باشد.

$$\frac{dc}{dt}_{t \rightarrow 0} = -k_1 c \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{i K_f M}{d_p \rho V} t \quad (2)$$

در صورتی که تغییرات  $-\ln(1-x)$  بر حسب زمان خطی گردد در آن محدوده زمانی دیفوزیون در لایه مرزی کنترل کننده بوده

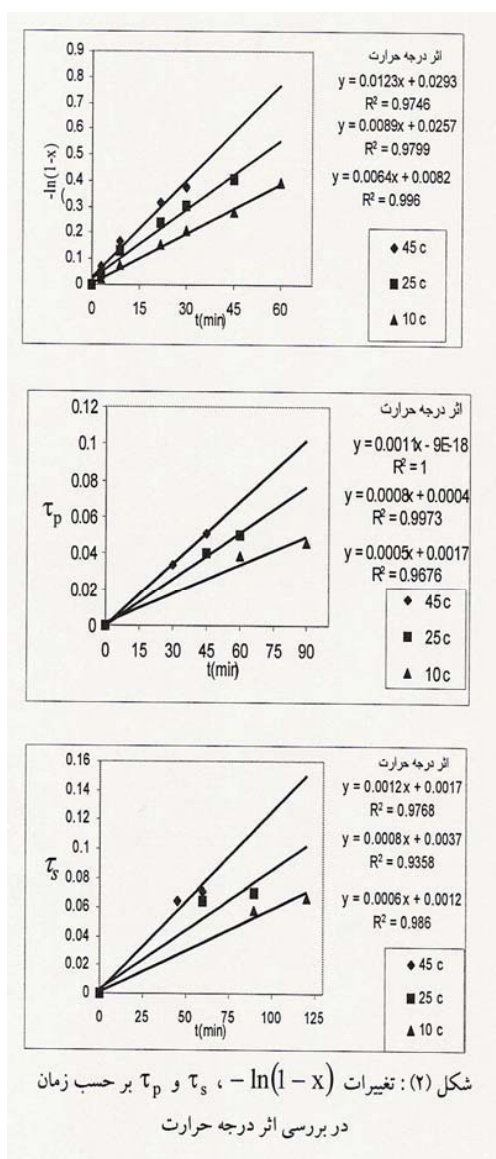
مقادیر  $t_p$  و  $t_s$  در هر زمان با توجه به غلظت اولیه، غلظت تعادلی و غلظت لحظه‌ای تعیین می‌گردند [۸]. در صورتی که رسم تغییرات  $t_s$  یا  $t_p$  بر حسب زمان در یک محدوده زمانی خطی گردد. برای  $t_p$  دیفوزیون در حفرات و برای  $t_s$  دیفوزیون در سطح حفرات کنترل کننده سرعت خواهد بود.

## ۲- روش تحقیق

در این بررسی از محلول سینتیک رنیوم استفاده شده است. برای دستیابی به نمک رنیوم ابتدا حل‌سازی بر روی غبار تشویه مولیبدنیت انجام گرفت. از تماس محلول با زغال فعال یون‌های پروتات  $\text{ReO}_4^-$  و مولیبدات  $\text{MoO}_4^{2-}$  جذب گردیدند. در مرحله تهی‌سازی ابتدا یون مولیبدات و در مرحله دوم یون پرنات از سطح جذب دفع گردید. به روش شیمیایی از محلول حاوی پرنات نمک رنیوم حاصل گردید.

آزمایش‌ها به صورت تک باری صورت گرفته است. از تماس مقدار معینی زغال فعال با محلول حاوی رنیوم در ظرف با حجم مشخص بسته به پارامتر مورد بررسی تغییرات غلظت بر حسب زمان اندازه‌گیری شده است. به کمک این تغییرات می‌توان مقادیر  $-\ln(1-x)$  و  $t_p$  و  $t_s$  را در زمان‌های مختلف تعیین نمود.

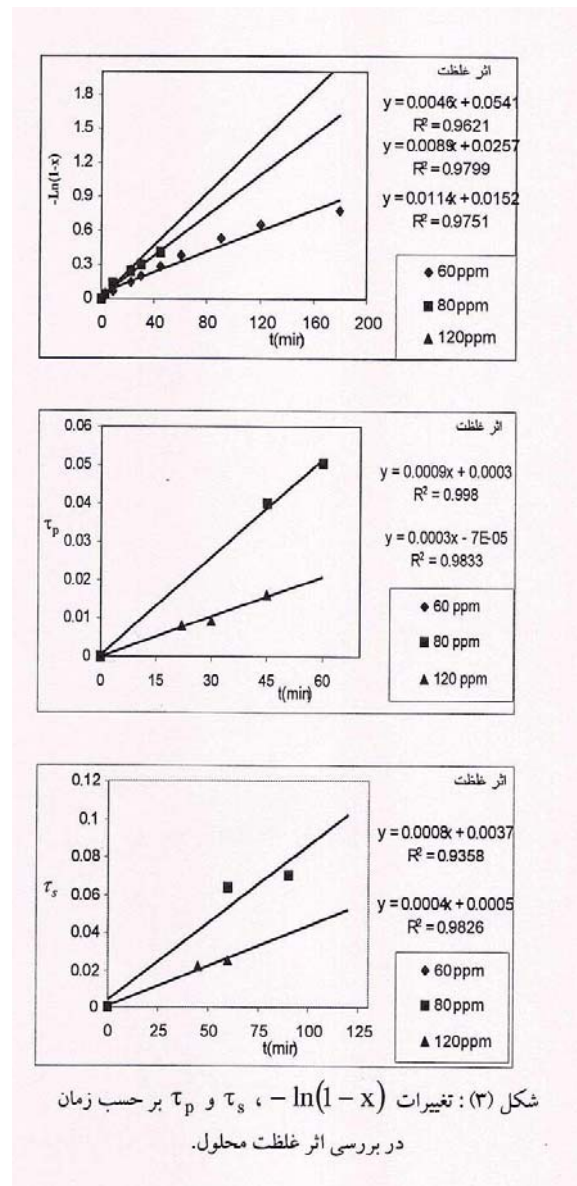
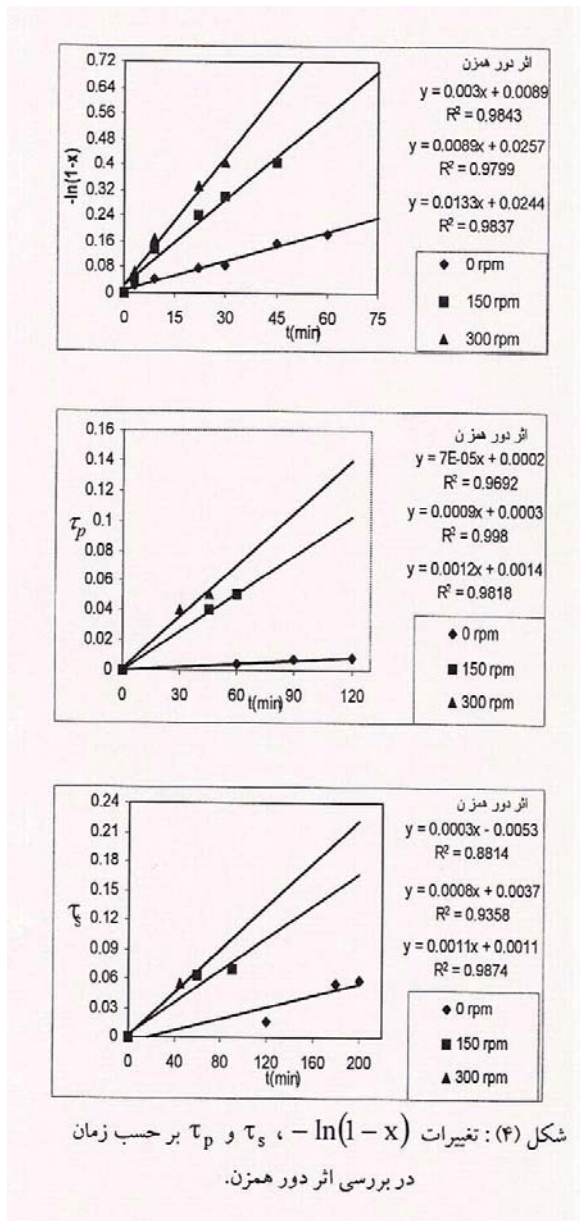
برای تعیین زمان‌هایی که هر یک از مراحل دیفوزیون در لایه مرزی، دیفوزیون در حرارت و دیفوزیون در سطح حفرات کنترل کننده هستند در محدوده زمان‌های مختلف معادله خط و ضریب رگرسیون  $R^2$  برای خطوط روابط ۲، ۶ و ۸ تعیین گردیدند. برای هر یک از مراحل فوق الذکر محدوده زمانی با معادله خطی دارای بیشترین ضریب رگرسیون نسبت به سایر زمان‌ها بیانگر محدوده زمانی است که در آن، این مرحله می‌تواند کنترل کننده سرعت باشد. نکته قابل توجه این است که در رسم کلیه خطوط مربوط به مراحل کنترل کننده سرعت لازم است معادله خط از مبداء مختصات بگذرد. بنابراین در هر یک از این مراحل داده (0, 0) یک نقطه از خط محسوب می‌شود.



## ۳- نتایج و مباحث

### اثر درجه حرارت:

بررسی در دماهای ۱۰، ۲۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد صورت گرفته است. در شکل (۲) ارتباط خطی  $-\ln(1-x)$ ،  $t_p$  و  $t_s$  بر حسب زمان رسم و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردیده است.



حسب زمان رسم و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردیده است.

**اثر دور همزن**

بررسی در دورهای، ۱۵۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه انجام گرفته است. در شکل (۴) ارتباط خطی  $-\ln(1-x)$ ،  $t_p$  و  $t_s$  بر حسب زمان رسم و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردیده است.

با تعیین ضریب دیفوزیون موثر در هر دما می توان با رسم تغییرات Ind بر حسب  $1/T$  فاکتور فرکانس و انرژی اکتیواسیون جذب را به دست آورد.

**اثر غلظت محلول:**

بررسی در غلظت های ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر انجام گرفته است. در شکل ۳ ارتباط خطی  $-\ln(1-x)$ ،  $t_p$  و  $t_s$  بر

خواص مكائكٲى قطعات رٲختكٲى، سه حالت در نظر گرفته شد

#### ٤- نٲٲجه كٲٲرى

- انرژى اكنٲواسٲون برائى جذب رنٲوم بر روى زغال فعال برابر  $22.5 \text{ cal/mol}$  مٲى باشد.

- در كلٲه شراٲط در زمان‌هاى اولٲه دٲفوزٲون در لائٲه مرزى، سٲس دٲفوزٲون در حفرات و نهاٲتاً دٲفوزٲون در سطح حفرات كنٲرل كننده سرعت است.

- با افزائش درجه حرارت، غلظت، سرعت تلاطم يا كاهش اندازه دانه زغال مرحله كنٲرل كننده سرعت از دٲفوزٲون در لائٲه موزى سٲس دٲفوزٲون در حفرات منتقل مٲى شود. نحوه اٲن انتقال در جدول (١) آورده شده است.

- توسط شٲب منحنى  $-\ln(1-x)$ ، بر حسب زمان مٲى توان ثابت سرعت و ضرب انتقال جرم را مطابق جدول (١) تعٲٲن نمود.

- توسط شٲب منحنى  $t_p$  بر حسب زمان مٲى توان ضرب دٲفوزٲون در حفرات را مطابق جدول (١) تعٲٲن نمود.

- توسط شٲب منحنى  $t_s$  بر حسب زمان مٲى توان ضرب دٲفوزٲون در سطح حفرات را مطابق جدول (١) تعٲٲن نمود.

#### سمبل ها:

$c$  غلظت محلول،  $x$  كسر واكنش كرده،  $i$  ضرب ثابت

$K_1$  ثابت سرعت در دٲفوزٲون در لائٲه مرزى

$K_f$  ضرب انتقال جرم در لائٲه مرزى

$M$  جرم زغال،  $d_p$  قطر ذره زغال فعال

$P_p$  و  $P$  وزن مخصوص زغال فعال

$V$  حجم محلول،  $t$  زمان،  $K_d$  ثابت سرعت جذب

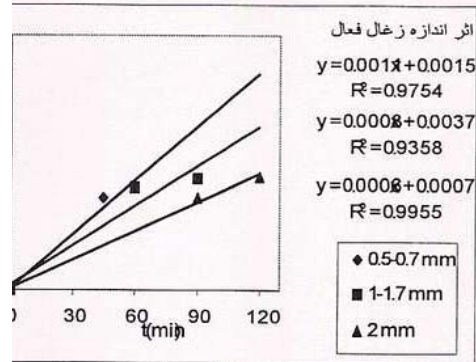
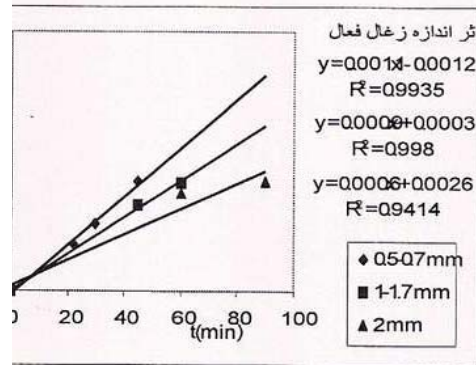
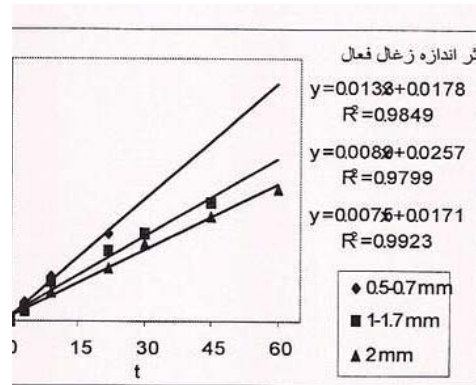
$K_d$  ثابت سرعت دفع،  $q$  غلظت،  $q^*$  غلظت تعادل

$D_p$  ضرب دٲفوزٲون در حفرات

$r$  شعاع در داخل ذره زغال در زمانى همچون  $t$

$R$  شعاع ذره زغال فعال،  $q$  مقدار جذب نسبت به وزن زغال

خشك،  $D_s$  ضرب دٲفوزٲون در سطح



شكل (٥): تغييرات  $-\ln(1-x)$ ،  $t_p$  و  $t_s$  بر - در بررسى اثر اندازه زغال.

#### اثر اندازه زغال فعال:

بررسى در اندازه‌هاى  $0.7 - 1/5 - 1 - 2$  ميلٲٲتر انجام گرفته است. در شكل (٥) ارتباط خطى  $-\ln(1-x)$ ،  $t_p$  و  $t_s$  بر حسب زمان رسم و معادله خطوط با بٲشٲرٲن ضرب رگرسٲون تعٲٲن گرديده است.

جدول (۱): داده‌های سینتیکی با توجه به تطبیق مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی

فاکتور مورد بررسی	شرایط	زمان دیفوزیون در لایه مرزی (min)	ثابت سرعت ( $K_1$ ) ( $\text{min}^{-1}$ )	ضریب انتقال جرم ( $K_f$ ) ( $\text{cm}/\text{sec}$ )	زمان دیفوزیون در حفرات (min)	ضریب دیفوزیون در حفرات ( $D_p$ ) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	زمان دیفوزیون در سطح حفرات (min)	ضریب دیفوزیون در سطح حفرات ( $D_s$ ) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
درجه حرارت ( $^{\circ}\text{C}$ )	۴۵	۰-۳۰	۰/۰۱۲۳	$۴/۵ \times 10^{-۳}$	۳۰-۴۵	$۳/۵ \times 10^{-۵}$	۴۵-۶۰	$۸/۸ \times 10^{-۸}$
	۲۵	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	$۳/۳ \times 10^{-۳}$	۴۵-۶۰	$۲/۶ \times 10^{-۵}$	۶۰-۹۰	$۵/۹ \times 10^{-۸}$
	۱۰	۰-۶۰	۰/۰۰۶۴	$۲/۴ \times 10^{-۴}$	۶۰-۹۰	$۱/۶ \times 10^{-۵}$	۹۰-۱۲۰	$۴/۴ \times 10^{-۸}$
دور هم زن (rpm)	۰	۰-۶۰	۰/۰۰۳۰	$۱/۱ \times 10^{-۳}$	۶۰-۱۲۰	$۲/۳ \times 10^{-۶}$	۱۲۰-۲۰۰	$۲/۲ \times 10^{-۸}$
	۱۵۰	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	$۳/۳ \times 10^{-۳}$	۴۵-۶۰	$۲/۹ \times 10^{-۵}$	۶۰-۱۲۰	$۵/۹ \times 10^{-۸}$
	۳۰۰	۰-۳۰	۰/۰۱۳۳	$۴/۹ \times 10^{-۳}$	۳۰-۴۵	$۳/۹ \times 10^{-۵}$	۴۵-۶۰	$۸/۱ \times 10^{-۸}$
غلظت محلول (ppm)	۶۰	۰-۱۸۰	۰/۰۰۴۶	$۱/۷ \times 10^{-۳}$	—	—	—	—
	۸۰	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	$۳/۳ \times 10^{-۳}$	۴۵-۶۰	$۲/۹ \times 10^{-۵}$	۶۰-۱۲۰	$۵/۹ \times 10^{-۸}$
	۱۲۰	۰-۲۲	۰/۰۱۱۴	$۴/۲ \times 10^{-۳}$	۲۲-۴۵	$۶/۵ \times 10^{-۶}$	۴۵-۶۰	$۲/۹ \times 10^{-۸}$
اندازه زغال (mm)	۰/۵-۰/۷	۰-۲۲	۰/۰۱۳۳	$۲/۲ \times 10^{-۳}$	۲۲-۴۵	$۷/۲ \times 10^{-۶}$	۴۵-۶۰	$۱/۶ \times 10^{-۸}$
	۱-۱/۷	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	$۳/۳ \times 10^{-۳}$	۴۵-۶۰	$۲/۹ \times 10^{-۵}$	۶۰-۱۲۰	$۵/۹ \times 10^{-۸}$
	۲	۰-۶۰	۰/۰۰۷۵	$۲/۱ \times 10^{-۳}$	۶۰-۹۰	$۴/۴ \times 10^{-۷}$	۹۰-۱۲۰	$۱ \times 10^{-۹}$

jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, J. Colloid Interf. Sci. 284, 78-82, 2005.

[5]. Peel, R. G., Benedek, A. and Crowe, C. M. "A Branched Pore Kinetic Model for Activated Carbon Adsorption." *AICh Journal*, 27, 1, 26-32.

[6]. Vagter, N. M. and Sandenbergh, K. F. "Disussion of the Adsorption Kinetics of Dicyanoaurate and Dicyanoargentate Ions in Activated carbon."

[7]. Van Deventer, J. S. j, "Kinetic Model for the Reversible Adsorption of Gold Cyanide on Activated Carbon." *Chem. Eng. Commune*, 44, 257-274, 1987.

[8]. Suzuki, M. and Kawazoe, K. "Batch Measurement of Adsorption Rate in an Agitated Tank." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7, 5, 346-350, 1974.

## مراجع

[1] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 94, 231-239, 2003.

[2] Rajeshwarisivaraj, S. Sivakumar, P. Senthilkumar, V. Subburam, Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 80, 233-235, 2001.

[3] F.G. Shin, M.W. Yipp, Analysis of the mechanical properties and microstructure of bamboo-epoxy composites, *J. Mater. Sci.* 24, 3483, 1989.

[4] S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto