

سینتیک جذب آنیون پررئات توسط زغال فعال

سعید جبار زارع^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

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 مولیدنیت است که در آن رنیوم به صورت هپتا اکسید می باشد. این ماده از طریق حل سازی غبار تشویه به صورت یون پررئات در می آید که با جذب آن توسط زغال فعال عملیات تلخیص را می توان انجام داد. در هنگام جذب یون پررئات، 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 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].

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، مولیدن رنیوم، پلاتین و غیره به کار گرفته شد.

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.

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

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

در این حالت همچون مرحله دیفوزیون در لایه مرزی اگر تغییرات $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان خطی گردد مرحله کنترل کننده سرعت واکنش جذب خواهد بود متناهی 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)، (۵) و (۶) مطابق رابطه (۵) برای نفوذ در حفرات رابطه (۶) حاصل خواهد شد.

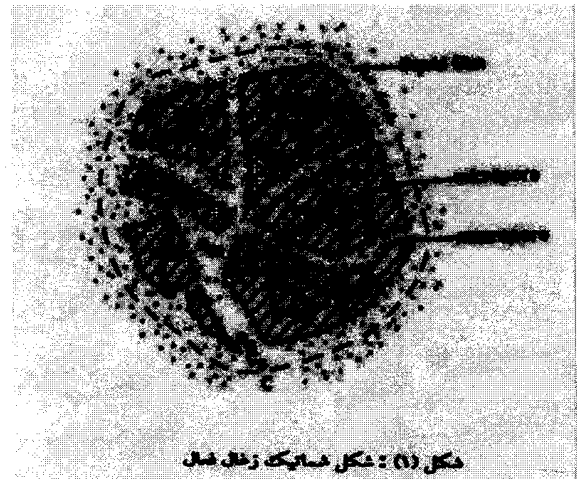
$$D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0 \quad (5)$$

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

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

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

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



شکل (۱): شکل شماتیک زغال فعال

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.

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

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

$$-\ln(1-x) = \frac{i K_f M}{d_p \rho V} t$$

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

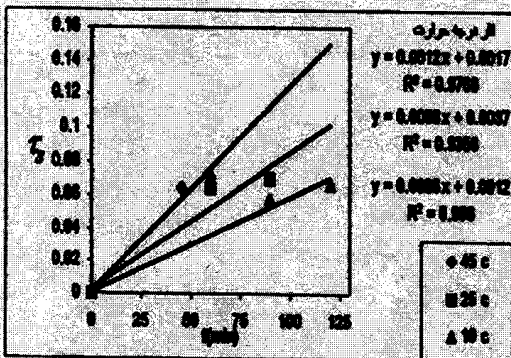
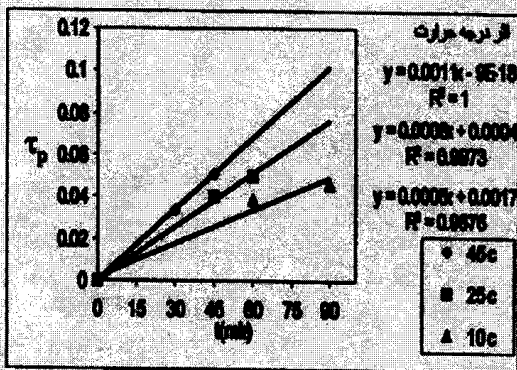
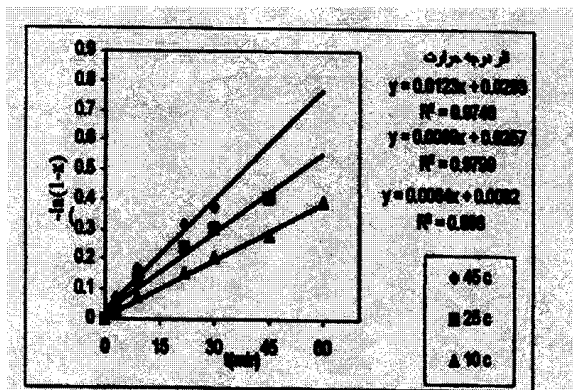
مقادیر t_p و t_s در هر زمان با توجه به غلظت اولیه، غلظت تعادلی و غلظت لحظه‌ای تعیین می‌گردند [۸]. در صورتی که رسم تغییرات t_p یا t_s بر حسب زمان در یک محدوده زمانی خطی گردد. برای t_p دیفوزیون در حفرات و برای t_s دیفوزیون در سطح حفرات کنترل کننده سرعت خواهد بود.

۲- روش تحقیق

در این بررسی از محلول سینیٹیک رنیوم استفاده شده است. برای دستیابی به نمک رنیوم ابتدا حل سازی بر روی غبار تشویه مولیدنیت انجام گرفت. از تماس محلول با زغال فعال یونهای پرنات ReO_4^- و مولیدات MoO_4^{2-} جذب گردیدند. در مرحله تهی سازی ابتدا یون مولیدات و در مرحله دوم یون پرنات از سطح جاذب 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 اندازه گیری شده است. به کمک این تغییرات می توان 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 می تواند 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 مبدا مختصات بگذرد. بنابراین در هر یک از این مراحل داده (0, 0) یک نقطه از خط محسوب می شود.

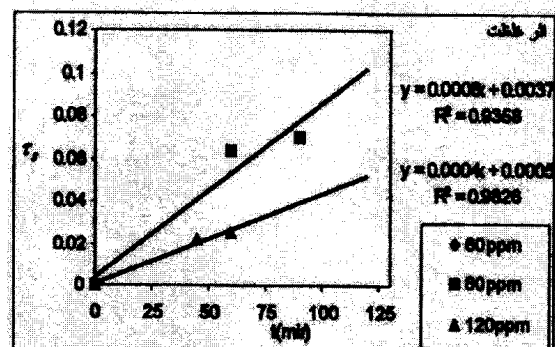
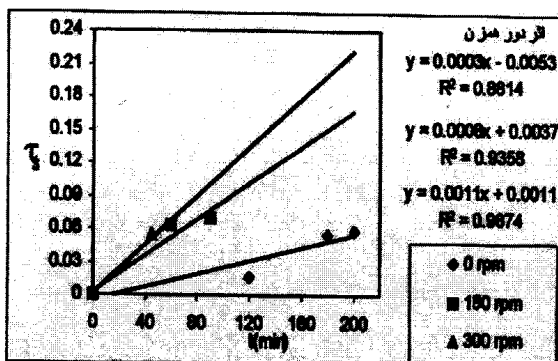
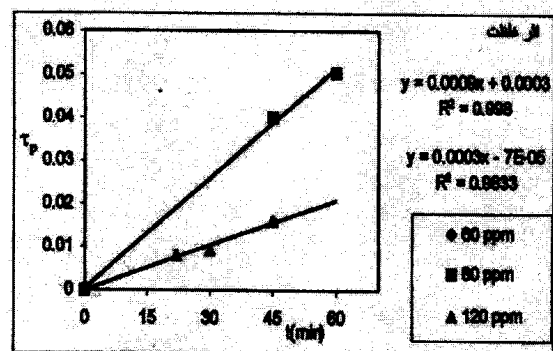
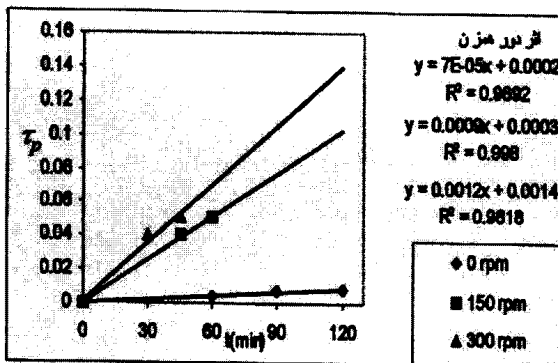
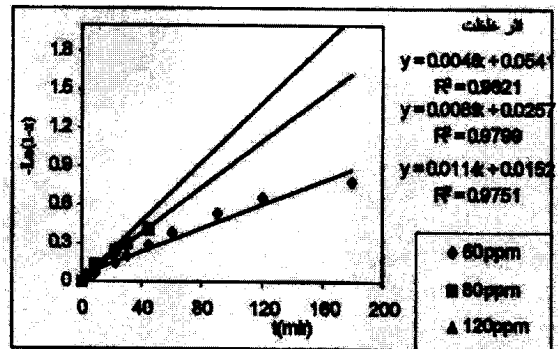
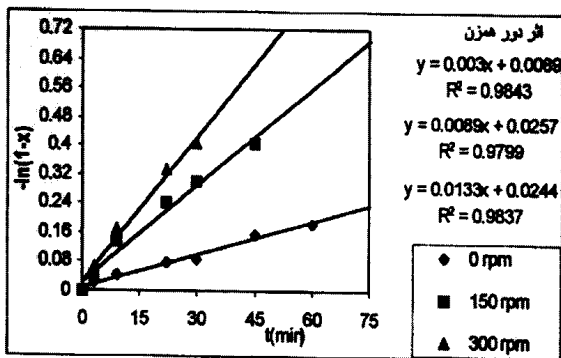


شکل (۲): تغییرات $-\ln(1-x)$ ، t_p و t_s بر حسب زمان در بررسی اثر درجه حرارت

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.



شکل (۲): تغییرات $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_0 بر حسب زمان در بررسی اثر دور همزن.

شکل (۳): تغییرات $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_0 بر حسب زمان در بررسی اثر غلظت محلول.

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 $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_0 بر حسب زمان رسم و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردیده است.

با تعیین ضریب دیفوزیون موثر در هر دما می‌توان با رسم تغییرات $\ln D$ بر حسب $1/T$ فاکتور فرکانس و انرژی اکتیواسیون جذب را به دست آورد.

اثر غلظت محلول:

بررسی در غلظت‌های ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر انجام گرفته است. در شکل ۳ ارتباط خطی $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_0 بر

خواص مکانیکی قطعات ریختگی، سه حالت در نظر گرفته شد

۴- نتیجه گیری

- انرژی اکتیواسیون برای جذب رنیوم بر روی زغال فعال برابر 22.5cal/mol می باشد.

- در کلیه شرایط در زمان های اولیه دیفوزیون در لایه مرزی، سپس دیفوزیون در حفرات و نهایتاً دیفوزیون در سطح حفرات کنترل کننده سرعت است.

- با افزایش درجه حرارت، غلظت، سرعت تلاطم یا کاهش اندازه دانه زغال مرحله کنترل کننده سرعت از دیفوزیون در لایه مرزی سپس دیفوزیون در حفرات منتقل می شود. نحوه این انتقال در جدول (۱) آورده شده است.

- توسط شیب منحنی $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان می توان ثابت سرعت و ضریب انتقال جرم را مطابق جدول (۱) تعیین نمود.

- توسط شیب منحنی t_p بر حسب زمان می توان ضریب دیفوزیون در حفرات را مطابق جدول (۱) تعیین نمود.

- توسط شیب منحنی t_s بر حسب زمان می توان ضریب دیفوزیون در سطح حفرات را مطابق جدول (۱) تعیین نمود.

سمبل ها:

c غلظت محلول، x کسر واکنش کرده، i ضریب ثابت

K_1 ثابت سرعت در دیفوزیون در لایه مرزی

K_f ضریب انتقال جرم در لایه مرزی

M جرم زغال، d_p قطر ذره زغال فعال

P و P_p وزن مخصوص زغال فعال

V حجم محلول، t زمان، K_a ثابت سرعت جذب

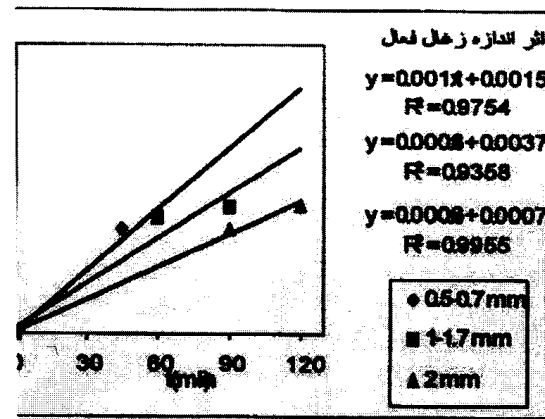
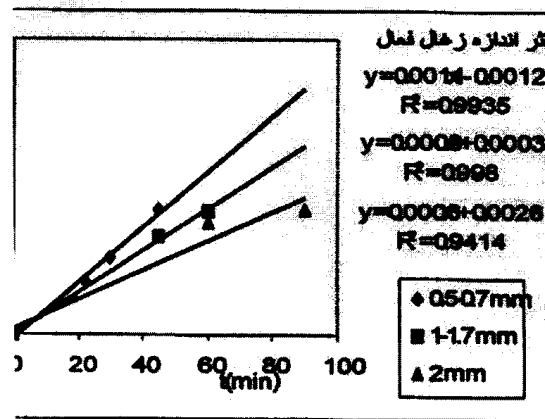
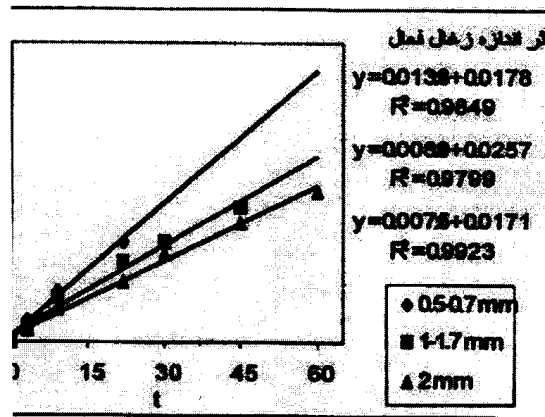
K_d ثابت سرعت دفع، q غلظت، q^* غلظت تعادل

D_p ضریب دیفوزیون در حفرات

r شعاع در داخل ذره زغال در زمانی همچون t

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

خشک، D_s ضریب دیفوزیون در سطح



شکل (۵): تغییرات $-\ln(1-x)$ ، t_p و t_s بر- در بررسی اثر اندازه زغال.

اثر اندازه زغال فعال:

بررسی در اندازه های ۰/۷ - ۱/۷ - ۱ - ۲ میلی متر انجام گرفته است. در شکل (۵) ارتباط خطی $-\ln(1-x)$ ، t_p و t_s بر حسب زمان رسم و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردیده 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 _۱) (min) ^{-۱}	ضریب انتقال جرم (K _f) (cm/sec)	زمان دیفوزیون در حفرات (min)	ضریب دیفوزیون در حفرات (D _p) (cm ² /sec)	زمان دیفوزیون در سطح حفرات (min)	ضریب دیفوزیون در سطح حفرات (D _s) (cm ² /sec)
درجه حرارت (°C)	۴۵	۰-۳۰	۰/۰۱۲۳	۴/۵×۱۰ ^{-۳}	۳۰-۴۵	۳/۵×۱۰ ^{-۵}	۴۵-۶۰	۸/۸×۱۰ ^{-۸}
	۲۵	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	۳/۳×۱۰ ^{-۳}	۴۵-۶۰	۲/۶×۱۰ ^{-۵}	۶۰-۹۰	۵/۹×۱۰ ^{-۸}
	۱۰	۰-۶۰	۰/۰۰۶۴	۲/۴×۱۰ ^{-۳}	۶۰-۹۰	۱/۶×۱۰ ^{-۵}	۹۰-۱۲۰	۴/۴×۱۰ ^{-۸}
دور هم زن (rpm)	۰	۰-۶۰	۰/۰۰۳۰	۱/۱×۱۰ ^{-۳}	۶۰-۱۲۰	۲/۳×۱۰ ^{-۵}	۱۲۰-۲۰۰	۲/۲×۱۰ ^{-۸}
	۱۵۰	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	۳/۳×۱۰ ^{-۳}	۴۵-۶۰	۲/۹×۱۰ ^{-۵}	۶۰-۱۲۰	۵/۹×۱۰ ^{-۸}
	۳۰۰	۰-۳۰	۰/۰۱۲۳	۴/۹×۱۰ ^{-۳}	۳۰-۴۵	۳/۹×۱۰ ^{-۵}	۴۵-۶۰	۸/۱×۱۰ ^{-۸}
غلظت محلول (ppm)	۶۰	۰-۱۸۰	۰/۰۰۴۶	۱/۷×۱۰ ^{-۳}	—	—	—	—
	۸۰	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	۳/۳×۱۰ ^{-۳}	۴۵-۶۰	۲/۹×۱۰ ^{-۵}	۶۰-۱۲۰	۵/۹×۱۰ ^{-۸}
	۱۲۰	۰-۲۲	۰/۰۱۱۴	۴/۲×۱۰ ^{-۳}	۲۲-۴۵	۶/۵×۱۰ ^{-۵}	۴۵-۶۰	۲/۹×۱۰ ^{-۸}
اندازه زغال (mm)	۰/۵-۰/۷	۰-۲۲	۰/۰۱۲۳	۲/۲×۱۰ ^{-۳}	۲۲-۴۵	۷/۲×۱۰ ^{-۵}	۴۵-۶۰	۱/۶×۱۰ ^{-۸}
	۱-۱/۷	۰-۴۵	۰/۰۰۸۹	۳/۳×۱۰ ^{-۳}	۴۵-۶۰	۲/۹×۱۰ ^{-۵}	۶۰-۱۲۰	۵/۹×۱۰ ^{-۸}
	۲	۰-۶۰	۰/۰۰۷۵	۲/۱×۱۰ ^{-۳}	۶۰-۹۰	۴/۴×۱۰ ^{-۷}	۹۰-۱۲۰	۱×۱۰ ^{-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

Title Kinetic of adsorption anion perrenate With activated carbon

Saeid Jabbarzare¹, S.K.Sadrmezhaad²

1-Faculty of Islamic azad University of Najafabad,

2-Department, Sharif University of Technolog.

Abstract

The most important raw material for reinium extraction is molybdenite smelting dust. In this dust, there is ReO₇. This material in solution of smelting dust will be in form of perveinate ions. Active carbon could absorb these ions. By this absorbtion concentration will be done

In perveinate absorbtion, several cinetic steps including transportation in boundary layer, diffusion in pores and pores area and absorbtion by active carbon sites could be effective. Effects of temperature, grain size, solution concentration and agitation in absorbtion mechanisem and rate control step has studied in this research. Then the numerical amount of cinetic parameters are droven by comparison of experimental data and theoretical formulas.

Keywords

Kinetic, Adsorption Anion Perrenate Activa