



مطالعه پارامترهای انتقال جرم و شناسایی مرحله کنترل‌کننده فرایند تبادل یونی سریم و ایتیریم در ستون بستر ثابت

امین ایلدرآبادی^۱، فاضل ضحاک‌فر^۲، مریم خواجه‌نوری^{۱*}، احمد غدیری^۲

۱. دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، صندوق پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان، ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران، ایران

*Email: m_khajenoori@semnan.ac.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۱۸ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۷

چکیده

در این مطالعه فرایند تبادل یونی سریم و ایتیریم با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X۸ بررسی و رفتار منحنی‌های نمودار شکست گزارش شد. درصد تبادل یونی برای Ce(III) و Y(III) به ترتیب برابر با ۷۳٫۹۳٪ و ۷۰٪ بود. جهت محاسبه مؤلفه‌های انتقال جرمی مدل‌سازی ریاضی انجام شد. مکانیسم‌های مقاومت انتقال جرم مختلف نظیر مقاومت نفوذ فیلمی، نفوذ درون‌ذره‌ای و پراکندگی محوری و همچنین تقریب‌های دیگر انتقال جرم توسط مدل نیروی محرکه خطی (LDF) بررسی شدند. بررسی‌ها نشان داد که مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای بیشترین سهم را در فرایند تبادل یونی عناصر نادر سریم و ایتیریم داشته است ($R_f < R_{ax} < R_{int}$). نفوذ درون‌ذره‌ای یعنی مرحله دوم از مکانیسم کلی تبادل یونی به عنوان مرحله کنترل‌کننده فرایند شناخته شد. همچنین عدد بایوت برای Ce(III) و Y(III) بزرگ‌تر از ۳۰ بود که نشان داد مرحله کنترل‌کننده نرخ فرایند تبادل یونی، انتشار درون‌ذره‌ای است. بدین ترتیب صحت بررسی‌های انجام شده تأیید شد. عدد پکلت نیز به خوبی با شیب منحنی‌های پیشرفت مطابقت داشت.

کلیدواژه‌ها: تبادل یونی، سریم، ایتیریم، ستون بستر ثابت، مقاومت انتقال جرمی

Study of mass transfer parameters and identification of rate-controlling step in the cerium and yttrium ion exchange process in a fixed bed column

A. Ildarabadi¹, F. Zahakifar², M. Khajenoori^{*1}, A. Ghadiri²

1. Faculty of Chemical, Gas and Petroleum Engineering, Semnan University, P.O. Box: 35131-19111, Semnan, Iran

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran, Iran

Research Article

Received: 07.04.2025,

Revised: 18.05.2025,

Accepted: 07.06.2025

Abstract

In this study, the ion exchange process of cerium and yttrium using Dowex 50W-X8 resin was investigated, and the behavior of the breakthrough curves was reported. The ion exchange percentage for Ce(III) and Y(III) was 73.93% and 70%, respectively. Mathematical modeling was performed to calculate the mass transfer components. Various mass transfer resistance mechanisms such as film diffusion resistance, intraparticle diffusion, axial dispersion, and other mass transfer approximations were investigated using the linear driving force (LDF) model. Investigations showed that intraparticle diffusion resistance had the largest contribution to the ion exchange process of the rare elements cerium and yttrium ($R_f < R_{ax} < R_{int}$). Intraparticle diffusion, the second stage of the overall ion exchange mechanism, was identified as the controlling stage of the process. The Biot number for Ce(III) and Y(III) was greater than 30, indicating that the rate-controlling step of the ion exchange process was intraparticle diffusion, confirming the accuracy of the studies. The Peclet number also matched the slope of the breakthrough curves well.

Keywords: Ion exchange, Cerium, Yttrium, Fixed bed column, Mass transfer resistance



۱. مقدمه

اگرچه برحسب نوع فرایند و شرایط عملیاتی، ممکن است یک یا بیش از یک مرحله کنترل‌کننده برای فرایند تبادل یونی وجود داشته باشد [۱۸، ۱۹]. جهت بررسی مکانیسم نفوذ (انتقال جرم) مدل‌های مختلفی توصیف شده‌اند مانند: مدل نفوذ فیلم - حفره^۸ (FPDM)، مدل نفوذ فیلم - سطح^۹ (FSDM) یا فیلم - سطح همگن^{۱۰} (HSDM) و مدل فیلم - حفره و سطح موازی^{۱۱} (FPSDM) [۱۴].

عملکرد کارآمد یک بستر جذب به دستیابی به ترکیب صحیحی از متغیرهای فرایندی بستگی دارد. تعامل این متغیرهای فرایند به قدری پیچیده است که رسیدن به یک طرح بهینه صرفاً با شهود و تجربه گرای دشوار است. بنابراین یک شبیه‌سازی ریاضی قابل اعتماد از سیستم مورد نیاز است. توسعه یک روش عددی به ما کمک می‌کند تا یک فرایند جذب را بدون راه‌اندازی آزمایشی گران‌قیمت بررسی کنیم. در واقع می‌توان واحدهای نیمه‌صنعتی را بدون صرف هزینه طراحی کرد و پدیده‌هایی را که در بستر جذب رخ می‌دهد را پیش‌بینی کرد [۲۱، ۲۰].

مدل‌سازی ریاضی ستون‌های جذب بستر ثابت برای درک و پیش‌بینی فرایندهای جذب بسیار مهم است. مدل‌ها معمولاً مقاومت‌های انتقال جرم خارجی و داخلی، رفتار جریان قالبی^{۱۲} غیر ایدئال، تأثیرات سرعت سیال، پیش‌بینی دقیق منحنی‌های پیشرفت و پروفایل‌های غلظت در طول ستون را در خود جای می‌دهند [۱۷، ۲۲، ۲۳]. به جهت مدل‌سازی ریاضی در ستون‌های بستر ثابت رویکردهای مختلفی از جمله مدل نرخ کلی^{۱۳}، مدل نیروی محرکه خطی^{۱۴} (LDF) و مدل نظریه انتشار موج توسعه یافته‌اند [۲۴].

در این مطالعه فرایند تبادل یونی عناصر سرب و ایتیریم در ستون بستر ثابت انجام شد و نمودار منحنی شکست^{۱۵} برای این عناصر رسم شد. همچنین ضرایب انتقال جرم و مرحله کنترل‌کننده فرایند با استفاده از تقریب نیروی محرکه خطی محاسبه و شناسایی شد.

امروزه با پیشرفت صنایع مختلف تقاضا برای عناصر نادر خاکی^۱ (REE) به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است [۱، ۲]. از این رو جداسازی این عناصر بسیار حائز اهمیت می‌باشد. عناصر نادر خاکی اغلب در مجاورت با عناصر رادیواکتیو مانند توریم و اورانیوم در ذخایر معدنی مختلف یافت می‌شوند [۳، ۴]. تبادل یونی^۲ (IX) یک فرایند به‌صرفه و کارآمد است که می‌تواند برای جداسازی عناصر نادر از دیگر عناصر در محلول‌های مختلف استفاده شود [۵، ۶]. رزین‌های تبادل یونی بهترین و شناخته‌شده‌ترین مواد مبادله‌کننده یون هستند [۷]. رزین Dowex ۵۰W-X۸ یک رزین ماکرومتخلخل کاتیونی قوی است که پتانسیل بالایی در جذب عناصر نادر سرب و ایتیریم دارد و در مطالعات گذشته مورد توجه پژوهشگران بوده است [۸-۱۰].

انجام این فرایند در ستون بستر ثابت (به‌صورت پیوسته) به دلیل نحوه عملکرد ساده، مناسب برای حجم‌های زیاد، مقیاس‌پذیری آسان از ابعاد آزمایشگاهی به نیمه‌صنعتی یا صنعتی، مزایای بیشتری دارد و نسبت به فرایند ناپیوسته ترجیح داده می‌شود [۱۱-۱۳].

به منظور طراحی ستون‌های تبادل یونی کارآمد، لازم است مکانیسم کلی موجود در یک سیستم جاذب-جذب‌شونده معین درک شود. مکانیسم کلی فرایند یونی شامل سه مرحله است [۱۴، ۱۵]:

- نفوذ از میان فیلم مایع اطراف ذره (نفوذ یا انتقال جرم فیلمی^۳)؛
 - نفوذ به درون ذره (نفوذ یا انتقال جرم درون‌ذره‌ای^۴) که ممکن است ناشی از نفوذ حفره‌ای^۵ یا نفوذ سطحی^۶ و یا ترکیبی از این دو باشد؛
 - مبادله یون‌ها توسط گروه‌های عاملی ذره (تبادل یون).
- مکانیسم نفوذ در ستون بستر ثابت علاوه بر مقاومت فیلم مایع و مقاومت درون‌ذره‌ای با مقاومت پراکندگی محوری^۷ نیز مواجه است [۱۶، ۱۷].

8. Film-Pore Diffusion Model
9. Film-Surface Diffusion Model
10. Homogeneous Surface Diffusion Model
11. Film-Parallel Pore and Surface Diffusion Model
12. Plug Flow
13. General Rate Model
14. Linear Driving Force Model
15. Breakthrough Curve

1. Rare Earth Elements
2. Ion Exchange
3. Film Diffusion
4. Intraparticle Diffusion
5. Pore Diffusion
6. Surface Diffusion
7. Axial Dispersion



۲. مواد و روش آزمایش

۲.۱. مواد آزمایشگاهی

فرایند تبادل یونی با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X۸ (mesh ۱۰۰-۲۰۰, Fluka) مشخصات رزین در جدول ۱ ذکر شده است. با استفاده از نمک سریم نیترات شش آبه (Ce(NO₃)_۳.۶H₂O, ۹۹٪, Merck)، نمک ایتیریم نیترات شش آبه (Y(NO₃)_۳.۶H₂O, <۹۹٪, Merck) و اسید سولفوریک (H₂SO₄, ۹۸٪, Merck) محلول‌های استاندارد مجزا با غلظت ۵۰ mg L⁻¹ از عناصر سریم و ایتیریم با اسیدیتته ۰/۶ M تهیه شد. از اسید نیتریک (HNO₃, ۶۵٪, Merck) نیز جهت تهیه محلول آماده‌ساز رزین استفاده شد. تمام مواد درجه خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

۲.۲. تجهیزات آزمایشگاهی

در انجام آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری وزن مواد آزمایشگاهی از ترازو دیجیتال (Mettler Toledo B۲۰۴-S) استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنج انتشار اتمی پلاسما جفت شده القایی (Optima ۷۳۰۰DV, ICP AES) برای اندازه‌گیری غلظت یون‌ها در محلول‌ها استفاده شد. همچنین آزمایش‌ها در یک ستون بستر ثابت به ارتفاع ۶ cm و قطر ۱/۲ cm انجام شد و برای انتقال محلول به ستون بستر ثابت از پمپ پریستالتیک (Shenchen BT۴۰۰N) استفاده شد.

۲.۳. آماده‌سازی رزین

برای انجام کلیه آزمایش‌ها، ابتدا رزین به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید نیتریک ۰/۱ M قرار داده شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی، رزین از محلول جدا شده و مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. مشخصات رزین Dowex ۵۰W-X۸ mesh ۱۰۰-۲۰۰

فرم کاتیون تبدیلی	H ⁺
ماتریس	استایرن - دی‌وینیل‌بنزن
گروه عاملی	سولفونیک اسید (SO ₃ H)
ظرفیت (meq mL ⁻¹)	۱/۷
چگالی (kg m ^{-۳})	۸۰۰
درجه اتصال عرضی (%)	۸
اندازه ذرات (μm)	۷۵-۱۵۰

برای انجام آزمایش‌های پیوسته، محلول‌های آبی با اسیدیتته ۰/۶ M و غلظت‌های اولیه ۵۰ mg L⁻¹ برای هر کدام از عناصر Ce(III) و Y(III) به‌طور مجزا ساخته شد. سپس ستون با رزین Dowex ۵۰W-X۸ پر شد. محلول‌های خوراک ورودی (influent) توسط پمپ پریستالتیک به ستون بستر ثابت با دبی ۰/۹۶ mL min⁻¹ در دمای محیط (۲۵ °C) فرستاده شدند. برای جلوگیری از کانالیزه شدن بستر، محلول‌های ورودی از پایین ستون بستر ثابت وارد شد. همچنین غلظت Ce(III) و Y(III) در محلول‌های خروجی (effluent) ستون بستر ثابت با نمونه‌برداری در فواصل زمانی مختلف اندازه‌گیری شدند.

در سیستم پیوسته، مدت زمان اثربخشی رزین‌ها و زمان اشباع آن‌ها را می‌توان با رسم منحنی شکست مشاهده کرد. طبق تعریف، زمان شکست ^۱(t_b) زمانی است که غلظت یون در محلول خروجی برابر با ۵٪ غلظت آن در محلول ورودی باشد. همچنین زمان اشباع ^۲(t_s) زمانی است که غلظت یون در محلول خروجی برابر با ۹۵٪ غلظت آن در محلول ورودی باشد [۲۵].

علاوه بر این، کارایی کلی ستون‌های بستر ثابت به شدت با طول ناحیه انتقال جرم ^۳(MTZ) که در طول تماس فازهای جامد و مایع ایجاد می‌شود، مرتبط است. زیرا در طی فرایند تبادل یونی، تمام طول ستون به طور هم‌زمان در پدیده انتقال جرم شرکت نمی‌کند، بلکه تبادل یونی تنها در طول مشخصی از ستون که بین جاذب اشباع شده و جاذب بکر قرار دارد، صورت می‌گیرد. طول ناحیه انتقال جرم (Z)، ظرفیت تبادل یونی (q_e) و درصد تبادل یونی (IX(%)) به‌ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱)، (۲) و (۳) محاسبه می‌شوند [۲۶، ۲۷].

$$z = h \times \left(1 - \frac{t_b}{t_s} \right) \quad (1)$$

$$q_e = \int_0^V \frac{(C_e - C_e)}{m} dV \quad (2)$$

$$IX(\%) = \frac{100 \cdot m q_e}{C_e Q t} \times 100 \quad (3)$$

که h (cm) طول بستر، t_b (min) زمان شکست، t_s (min) زمان اشباع، Q (mL min⁻¹) دبی جریان محلول ورودی، C_e (mg L⁻¹) و C_e (mg L⁻¹) به‌ترتیب غلظت یون در محلول ورودی و غلظت یون در محلول خروجی می‌باشند. همچنین V (L) حجم محلول و m (g) جرم رزین است.

۵.۲. مدل‌سازی ریاضی

1. Break Time
2. Saturation Time
3. Mass Transfer Zone

۴.۲. روش انجام آزمایش



$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{overall} (C_i - C_e) \quad (7)$$

که k_i ضریب کلی نرخ انتقال جرم و C_e غلظت تعادلی یون می باشد. برای سیستم مایع- جامد که ذرات جامد (جاذب) ماکرومتخلخل باشند، ضریب کلی نرخ انتقال جرم به صورت معادله (۸) بیان می شود [۳۱، ۳۲]:

$$\frac{1}{k_i} = \frac{r_p}{3k_f} \frac{q_o}{C_o} + \frac{r_p^2}{15\epsilon_p D_{int}} \frac{q_o}{C_o} \quad (8)$$

که C_o غلظت اولیه و q_o غلظت یون جذب شونده درون جاذب در تعادل با غلظت اولیه آن درون محلول می باشد. همچنین r_p شعاع ذره جاذب، ϵ_p تخلخل ذره جاذب، D_{int} ضریب نفوذ درون ذره ای و k_f ضریب انتقال جرم فیلمی می باشد.

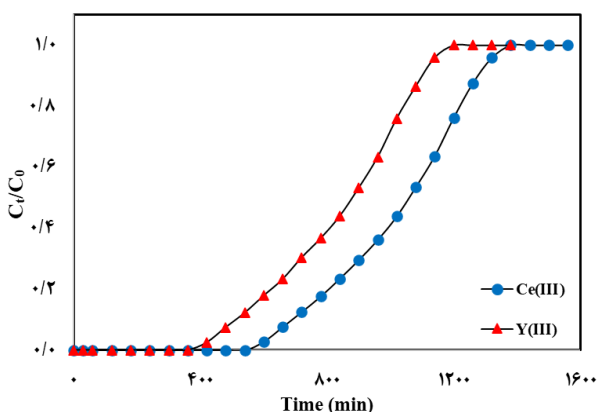
البته اگر مقدار مقاومت پراکندگی محوری نیز قابل توجه باشد آن گاه ضریب کلی انتقال جرم مطابق معادله (۹) بیان می شود:

$$\frac{1}{k_i} \frac{C_o}{q_o} = \frac{D_{ax}}{g^2} \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) + \frac{r_p}{3k_f} + \frac{r_p^2}{15\epsilon_p D_{int}} \quad (9)$$

۳. نتایج و بحث

۳.۱ عملیات ستون

فرایند تبادل یونی Ce(III) و Y(III) از محلول های آبی در یک ستون بستر ثابت انجام شد. نمودار منحنی شکست (BTC) این فرایند را می توان در شکل ۱ مشاهده کرد و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۱. نمودار منحنی شکست تبادل یونی سیریم و ایتیریم در ستون بستر ثابت (شرایط آزمایش: دبی $0.96 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ، قطر ستون 1.2 cm ، ارتفاع ستون 6 cm ، جرم رزین 5.25 g ، غلظت اسید 0.6 M ، دما 25°C ، غلظت اولیه سیریم $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ و غلظت اولیه ایتیریم $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

به طور کلی فرمولاسیون و مدل سازی ریاضی به ما کمک می کند تا سیستم دینامیکی تبادل یونی را تجزیه و تحلیل و درک کنیم. بنابراین بهتر است از مدلی استفاده کنیم که نه بسیار پیچیده و نه بیش از حد ساده باشد [۲۰]. معادله (۴) با مفروضات زیر استخراج شده است [۱۶، ۲۴، ۲۸].

- فرایند هم دما است؛
- هیچ گونه واکنش شیمیایی درون ستون رخ نمی دهد؛
- هیچ افت فشاری در طول ستون وجود ندارد؛
- دبی جریان ثابت است؛
- بستر همگن است و گرادیان غلظت در جهت شعاعی بستر ناچیز است؛
- تقریب نیروی محرکه خطی برای توصیف نرخ انتقال جرم بین فاز مایع و جامد استفاده شده است؛
- تعادل فرایند توسط ایزوترم لانگمویر توصیف شده است.

معادله موازنه جرم که رفتار دینامیکی خوراک مایع را از طریق یک بستر پر شده توصیف می کند در معادله (۴) ارائه شده است. این معادله شامل ترم پراکندگی محوری، مدت جریان همرفتی، انباشتگی در فاز سیال و ترم جذب سطحی می باشد.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{\partial (g C_i)}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4)$$

شرایط اولیه و شرایط مرزی به ترتیب با معادله (۵) و معادله (۶) بیان شده اند.

$$t = 0 \rightarrow C_i = 0 \quad (5)$$

$$\begin{cases} z = 0 \rightarrow C_i = C_{feed} \\ z = h \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

که در رابطه های (۴ تا ۶)، z طول ناحیه انتقال جرم، ρ_p دانسیته جاذب (رزین)، C_i غلظت یون، q_i ظرفیت تبادل یون، D_{ax} ضریب پراکندگی محوری، t زمان، ϑ سرعت محلول و ϵ_b تخلخل بستر می باشند.

برکاربردترین روش تقریبی برای تخمین ضرایب انتقال جرم، استفاده از مدل نیروی محرکه خطی (LDF) است که در اولین بار توسط گلوکاف و کوتس^۱ مطرح شده است [۲۹، ۳۰]. مدل نیروی محرکه خطی (LDF) بیان نرخ انتقال جرم ارائه شده در معادله (۴) را ساده کرده و طبق معادله (۷) بیان می کند [۲۰، ۳۱]:



$$D_{AB} = \gamma_f \times 10^{-8} \left[\frac{(\phi_B M_B)^{1/5} T}{\mu V_A^{1/6}} \right] \quad (11)$$

$$Re = \frac{\rho d_p \vartheta \varepsilon_b}{\mu} \quad (12)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (13)$$

$$Sh = \frac{1.9}{\varepsilon_b} (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \quad (14)$$

$$k_f = \frac{Sh D_{AB}}{d_p} \quad (15)$$

$$\delta = \frac{D_{AB}}{k_f} \quad (16)$$

که Sh ، Re و Sc به ترتیب اعداد بدون بعد شروود، رینولدز و اشمیت، ρ (kg m⁻³) دانسیته حلال، ϑ (m s⁻¹) سرعت خطی، μ ویسکوزیته حلال، ε_b تخلخل بستر، D_{AB} (m² s⁻¹) نفوذ مولکولی ماده حل‌شونده، T (K) دمای مطلق، ϕ_B پارامتر ترکیب حلال، M_B (g mol⁻¹) جرم مولکولی حلال، V_A (cm³ mol⁻¹) حجم مولی ماده حل‌شونده در دمای جوش نرمال، d_p (m) قطر جاذب و δ (m) ضخامت فیلم مایع می‌باشد. برای آب $\phi_B = 2/6$ است [۴۰، ۴۱]. همچنین ویسکوزیته حلال (μ) در معادله (۱۱) برحسب mPa s و در معادلات (۱۲ و ۱۳) برحسب Pa s می‌باشد.

معادله (۱۴) (معادله ویلسون - جیانکوپلیس^۱) برای مقادیر عدد رینولدز بین ۰/۰۱۵ تا ۵۵ صادق است. لازم به ذکر است جهت سهولت در محاسبه ضرایب نفوذ مولکولی سریم و ایتیریم مطابق معادله (۱۱) (معادله ویلک - چانگ^۲) و همچنین به دلیل رقیق بودن محلول اسید سولفوریک ۰/۶ M، آب به عنوان حلال در نظر گرفته شد.

همچنین مقاومت فیلم مایع را به صورت آزمایشگاهی نیز می‌توان توسط معادله (۱۷) و معادله (۱۸) محاسبه کرد [۱۴]:

$$k_f = \frac{r_p \rho_p r_o}{3 C_o} \quad (17)$$

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{r_o} + \frac{a}{r_o} t \quad (18)$$

جدول ۲. داده‌های آزمایشگاهی فرایند تبادل یونی سریم و ایتیریم در ستون

بستر ثابت از محلول‌های آبی		
محلول‌ها	محلول آبی Ce(III)	محلول آبی Y(III)
پارامترها		
t_b (min)	۶۲۷/۳۸	۵۴۰/۶
q_b (mg g ⁻¹)	۵/۷۰۴	۴/۰۹۶
t_s (min)	۱۳۱۸/۹۸	۱۱۳۴/۱۶
q_s (mg g ⁻¹)	۹/۳۱۲۹	۷/۶۶۸
q_e (mg g ⁻¹)	۹/۳۲۷۸	۷/۶۸۱
IX (%)	۷۳/۹۳	۷۰
z (cm)	۳/۱۴۶	۳/۶۱۶

شکل ۱ نشان می‌دهد که منحنی پیشرفت تبادل یونی هر دو عنصر Y(III) و Ce(III) دارای شیب ملایمی است و فرایند تبادل یونی در مدت زمان طولانی به تعادل رسیده است، که نشان‌دهنده عملکرد مطلوب رزین Dowex ۵۰W-X۸ در تبادل یونی Ce(III) و Y(III) در یک سیستم پیوسته است. این امر به دلیل غلظت اولیه کم این عناصر در محلول‌های ورودی و دز بالای رزین (۵/۲۵ گرم) می‌باشد. از سوی دیگر، فرایند با محلول اسید سولفوریک ۰/۶ مولار انجام شده است (pH = ۰). pH محلول فاکتور بسیار مهمی در فرایند جذب است [۳۳]. پایین بودن pH موجب ایجاد رقابت بین کاتیون‌های H⁺ موجود در محلول با کاتیون‌های Y^{۳+} و Ce^{۳+} برای تبادل یون با گروه‌های عاملی رزین می‌شود. با این حال انتخاب‌پذیری رزین مطابقت دارد. مشاهده شد که فرایند تبادل یونی Ce(III) تا مدت زمان بیشتری نسبت به Y(III) انجام شده است و این نشان می‌دهد انتخاب‌پذیری Ce(III) توسط رزین نسبت به انتخاب‌پذیری Y(III) بیشتر است.

۲.۳ محاسبه مقاومت‌های انتقال جرمی

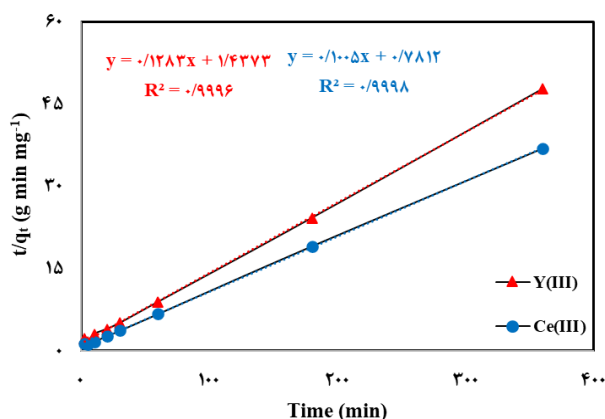
۱.۲.۳ مقاومت فیلم مایع

مقاومت فیلم مایع اطراف ذره کروی از معادله (۱۰) محاسبه می‌شود [۳۴، ۳۰]:

$$R_f = r_p / 3 k_f \quad (10)$$

که R_f (s) مقاومت ناشی از فیلم مایع و k_f (m s⁻¹) ضریب انتقال جرم فیلمی می‌باشد. برای محاسبه k_f به صورت تئوری می‌توان از معادلات (۱۱ تا ۱۵) استفاده کرد [۱۲، ۳۵-۳۸]. همچنین ضخامت فیلم مایع را می‌توان از معادله (۱۶) محاسبه کرد [۱۹، ۳۹].





شکل ۲. نمودار سینتیکی t/q_t برحسب t (شرایط آزمایش: دما 25°C ، غلظت سولفوریک اسید 0.6 M ، غلظت اولیه سیریم 50 mg.L^{-1} ، غلظت اولیه ایتیریم 50 mg.L^{-1} ، دز رزین 0.2 g ، سرعت 150 rpm و حجم محلول 50 mL).

البته ضریب نفوذ سطحی را می توان به صورت آزمایشگاهی (تجربی) نیز با استفاده از مدل تجربی نفوذ فیلم- سطح و همچنین بهره گیری از داده های مرحله پایانی جذب سطحی (نزدیک به حالت تعادل) در سیستم ناپیوسته محاسبه کرد. زیرا در مرحله پایانی (نزدیک به تعادل) فرایند تبادل یونی ناپیوسته، غلظت سطح جاذب نزدیک به غلظت تعادلی است. بنابراین لازم است ایزوترم و سینتیک فرایند تبادل یونی در محدوده نزدیک به حالت تعادل یعنی هنگامی که ظرفیت جذب (q_t) بین 70% تا 100% ظرفیت تعادلی (q_e) می باشد، بررسی شود. ضریب نفوذ سطحی از معادلات (۲۴ و ۲۵) قابل محاسبه می باشد [۱۴]:

$$D_s = \frac{(r_p/\pi)^2}{\frac{1}{k_e} \left[1 + \frac{m}{V} \left(\frac{dq}{dc} \right)_e \right] - \frac{r_p \rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dc} \right)_e} \quad (24)$$

$$-\ln\left(1 - \frac{d_t}{d_e}\right) = b + k_e t \quad (25)$$

که $\left(\frac{dq}{dc}\right)_e$ شیب ایزوترم، m (g) جرم جاذب، V (L) حجم محلول می باشد. همچنین k_e (min^{-1}) و b (g mg^{-1}) به ترتیب ثابت نرخ جذب سطحی و پارامتر برازشی هستند که با بررسی سینتیک فرایند در سیستم ناپیوسته و رسم نمودار $-\ln(1 - \frac{d_t}{d_e})$ برحسب t حاصل می شوند. این نمودار در شکل ۳ نشان داده شده است.

برای به دست آوردن مقدار $K = \left(\frac{dq}{dc}\right)_e$ (L g^{-1}) نیز نمودار مدل همدمای لانگمویر^۲ در نقاط پایانی (نزدیک به تعادل رسم شد) که در شکل ۴ قابل مشاهده می باشد.

که r_p ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) نرخ جذب سطحی اولیه و a (min^{-1}) پارامتر برازشی هستند که با بررسی سینتیک فرایند در سیستم ناپیوسته و رسم نمودار t/q_t برحسب t به دست می آیند. فرم این نمودار در واقع همان مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱ است که در شکل ۲ قابل مشاهده می باشد.

لازم به ذکر است در انجام آزمایش های ناپیوسته نسبت رزین به محلول به گونه ای انتخاب شده است که به طور تقریبی با آزمایش در حالت پیوسته نزدیک باشد.

۲.۲.۳ مقاومت نفوذ درون ذره ای

مقاومت نفوذ درون ذره ای در سیستم مایع- جامد از معادله (۱۹) محاسبه می شود [۳۱، ۳۲]:

$$R_{int} = r_p^2 / 15 \varepsilon_p D_{int} \quad (19)$$

که R_{int} (s) مقاومت ناشی از نفوذ درون ذره ای، ε_p تخلخل ذره جاذب (رزین) و D_{int} ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) ضریب نفوذ درون ذره ای می باشد. ضریب نفوذ درون ذره ای ممکن است ناشی از نفوذ حفره ای، نفوذ سطحی و یا ترکیبی از هر دو باشد. بنابراین، چنانچه سهم یکی از روش های نفوذ بسیار کمتر از دیگری باشد، عملاً می توان از میزان نفوذ انجام شده و مقاومت ناشی از آن صرف نظر کرد. همچنین بدیهی است اگر یکی از ضرایب بسیار کوچک تر از دیگری باشد، به عنوان ضریب نفوذ درون ذره ای در نظر گرفته می شود. در غیر این صورت هر دو ضریب در محاسبه ضریب نفوذ درون ذره ای به کار گرفته می شوند. این ضرایب توسط معادلات (۲۰ تا ۲۳) محاسبه خواهند شد [۴۲-۴۴، ۱۲، ۲۴]:

$$D_{int} = D_s + \frac{D_p}{K \rho_b} \quad (20)$$

$$D_s = \frac{r_p^2}{15} \times 0.0129 \left[\frac{D_{AB} C_o}{r_p^2 q_o} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$D_p = \frac{\varepsilon_p D_{AB}}{\tau} \quad (22)$$

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (23)$$

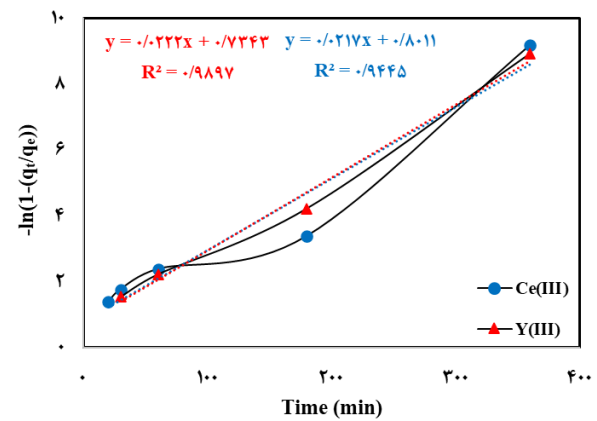
که $K = \left(\frac{dq}{dc}\right)_e$ (L g^{-1}) شیب ایزوترم در نقطه تعادل، C_o (mg L^{-1}) غلظت اولیه و q_o (mg g^{-1}) غلظت یون جذب شونده درون جاذب در تعادل با غلظت اولیه آن درون محلول، ρ_b (kg m^{-3}) دانسیته بستر، D_p ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) ضریب نفوذ حفره ای و D_s ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) ضریب نفوذ سطحی و τ ضریب پیچش می باشد.



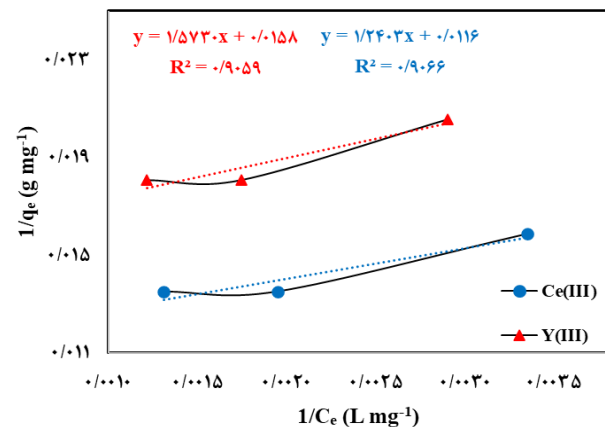
$$\frac{D_{ax}}{d_p \mathcal{G}} = \frac{20}{\varepsilon_p} \left(\frac{D_{AB}}{d_p \mathcal{G}} \right) + \frac{1}{2} \quad (27)$$

جدول ۳. داده‌های تئوری و تجربی حاصل از بررسی مقاومت‌های نفوذ و اعداد بدون بعد در فرایند تبادل یونی در ستون بستر ثابت

پارامترها	محلول‌ها	محلول آبی Ce(III)	محلول آبی Y(III)
ϕ		۲٫۶	
M_B (g mol ⁻¹)		۱۸	
μ (mpa s ⁻¹)		۰٫۸۹	
V_A (cm ^۳ mol ⁻¹)		۲۰٫۷۷۱	۲۰٫۹۴۷
T(K)		۲۹۸٫۱۵	
D_{AB} (m ^۲ s ⁻¹)		$۲٫۷۴۷ \times 10^{-۹}$	$۲٫۷۶۹ \times 10^{-۹}$
ρ (kg m ^{-۳})		۹۹۷	
d_p average (m)		$۱٫۲ \times 10^{-۴}$	
$\mathcal{G}$ (m s ⁻¹)		$۱٫۴۱۵ \times 10^{-۴}$	
Re		$۸٫۴۶۸ \times 10^{-۳}$	
Sc		۳۲۴٫۹۱۵	۳۲۲٫۳۳۶
ε_b		۰٫۴۴۵	
Sh		۳٫۴۳۲	۳٫۴۲۳
k_f (m s ⁻¹)		$۷٫۸۵۸ \times 10^{-۵}$	$۷٫۹ \times 10^{-۵}$
r_o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		۰٫۸۲۴	۱٫۲۸
$k_{f \text{ exp}}$ (m s ⁻¹)		$۴٫۴ \times 10^{-۵}$	$۶٫۸۴ \times 10^{-۵}$
Γ_p average (m)		۶×10^{-۵}	
R_f (s)		۰٫۲۵۴	۰٫۲۵۳
δ (m)		$۳٫۴۹۶ \times 10^{-۵}$	$۳٫۵۰۵ \times 10^{-۵}$
C_o (mg L ⁻¹)		۵۰	
q_o (mg g ⁻¹)		۷٫۶۸۱	۹٫۳۲۷۸
D_s (m ^۲ s ⁻¹)		$۶٫۹ \times 10^{-۱۳}$	$۶٫۲۸۶ \times 10^{-۱۳}$
k_e (min ⁻¹)		۰٫۰۲۲۲	۰٫۰۲۱۷
$D_{s \text{ exp}}$ (m ^۲ s ⁻¹)		$۶٫۶۵۲ \times 10^{-۱۴}$	$۱٫۳۹ \times 10^{-۱۳}$
ε_p		۰٫۳	
τ		۹٫۶۳۳	
D_p (m ^۲ s ⁻¹)		$۸٫۵۵۵ \times 10^{-۱۱}$	$۸٫۶۲۴ \times 10^{-۱۱}$
K (L g ⁻¹)		۱٫۵۷۳	۱٫۲۴۰۳
ρ_b (kg m ^{-۳})		۷۷۴٫۰۶	
D_{int} (m ^۲ s ⁻¹)		$۶٫۹ \times 10^{-۱۳}$	$۶٫۲۸۶ \times 10^{-۱۳}$
R_{int} (s)		۳۴٫۷۷۹	۳۸٫۱۷۴
D_{ax} (m ^۲ s ⁻¹)		$۱٫۳۱۹ \times 10^{-۷}$	$۱٫۳۲۹ \times 10^{-۷}$
R_{ax} (s)		۸٫۲۱	۸٫۲۷
R_{total} (s)		۴۳٫۲۵	۴۶٫۷
ρ_p (kg m ^{-۳})		۸۰۰	
k_i (s ⁻¹)		۰٫۰۱۸	۰٫۰۱۴
Bi		۵۰٫۴۶	۴۴٫۲
Pe		۳۸٫۷۲	۳۳٫۴۳



شکل ۳. نمودار سینتیکی $-\ln(1-(q_t/q_e))$ برحسب t (شرایط آزمایش؛ دما 25°C ، غلظت سولفوریک اسید 0.6 M ، غلظت اولیه سریم 50 mg.L^{-1} ، غلظت اولیه ایتیریم 50 mg.L^{-1} ، دز رزین 0.2 g ، سرعت 150 rpm و حجم محلول 50 mL).



شکل ۴. نمودار مدل هم‌دمای لانگمویر در نقاط نزدیک به تعادل (شرایط آزمایش؛ دما 25°C ، غلظت سولفوریک اسید 0.6 M ، دز رزین 0.2 g ، سرعت 150 rpm ، حجم محلول 50 mL و زمان تماس 24 h).

مقادیر ضرایب نفوذ درون‌ذره‌ای، نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی تئوری و نفوذ سطحی تجربی و سایر مؤلفه‌های مربوطه در جدول ۳ گزارش شده است.

۳.۲.۳ مقاومت پراکندگی محوری

برای محاسبه میزان مقاومت پراکندگی محوری می‌توان از معادله (۲۶) استفاده کرد [۳۴، ۴۵]:

$$R_{ax} = D_{ax}(1 - \varepsilon_p) / \mathcal{G}^2 \varepsilon_p \quad (26)$$

که R_{ax} (s) مقاومت ناشی از پراکندگی محوری درون ستون و D_{ax} (m^۲ s⁻¹) ضریب پراکندگی محوری می‌باشد که از معادله (۲۷) به‌دست می‌آید [۴۶]:



مقدار اعداد بدون بعد بایوت و پکلت با توجه به معادلات ذکر شده محاسبه شد و در جدول ۳ ارائه شده است. با انجام آزمایش‌های تجربی و انجام محاسبات مشاهده شد که ضرایب نفوذ فیلمی تئوری با ضرایب نفوذ تجربی همخوانی دارند. این موضوع برای ضرایب تئوری و تجربی نفوذ سطحی نیز قابل مشاهده می‌باشد.

با مقایسه ضرایب نفوذ حفره‌ای با ضرایب نفوذ سطحی می‌توان دریافت که برای نفوذ هر دو عنصر سربیم و ایتیریم مقادیر ضرایب نفوذ سطحی به‌طور قابل توجهی کوچک‌تر از ضرایب نفوذ حفره‌ای هستند ($D_s \ll D_p$). تخلخل نسبتاً بالای رزین Dowex ۵۰W-X۸ بر این امر دلالت می‌کند. از این‌رو در ادامه مراحل محاسبات ضریب نفوذ درون‌ذره‌ای برابر با ضریب نفوذ سطحی در نظر گرفته شد و از ضریب نفوذ حفره‌ای صرف‌نظر شد ($D_{int} \approx D_s$).

مقادیر مقاومت‌های انتقال جرم فیلمی، درون‌ذره‌ای و پراکندگی محوری در جدول ۳ مشخص کرد که مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای بیشترین سهم را در فرایند تبادل یونی عناصر نادر سربیم و ایتیریم دارد ($R_f < R_{ax} < R_{int}$). اعداد بایوت به‌دست آمده نیز این موضوع را تأیید می‌کند ($Bi > 30$). بنابراین مرحله کنترل‌کننده فرایند تبادل یونی نفوذ درون‌ذره‌ای می‌باشد. البته مقدار مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای برای Ce(III) بیشتر از Y(III) است. رزین Dowex ۵۰W-X۸ یک رزین کاتیونی قوی با گروه عاملی سولفونیک اسید است. رزین‌هایی که دارای این گروه عاملی هستند تمایل به جذب یون‌های فلزی با بار بالاتر را دارند و در مواقعی که هر دو یون جذب‌شونده دارای بار یکسان باشند، تمایل بیشتری به جذب یون با شعاع بیشتر را دارند [۴۹]. شعاع یونی ($1.02 \text{ \AA}$) Ce^{3+} بیشتر از ($1.11 \text{ \AA}$) Y^{3+} است [۵۰-۵۲]. بنابراین علی‌رغم اینکه مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای در جذب سربیم بیشتر از ایتیریم است، رزین سربیم را بیشتر از ایتیریم جذب کرده است. شکل ۱ به خوبی این نکته را نشان می‌دهد، زیرا نمودار منحنی شکست برای سربیم دیرتر تکمیل شده است.

علاوه بر این مقاومت‌های پراکندگی محوری دارای مقادیر قابل توجهی برای هر دو عنصر سربیم و ایتیریم بودند به همین علت برای محاسبه نرخ کلی انتقال جرم از معادله (۹) استفاده شد.

همچنین مقادیر کم برای اعداد پکلت مشخص می‌کند که نمودار منحنی شکست دارای شیب کند است و این موضوع در شکل ۱ مشهود است و هر دو مکمل و تأییدکننده هم‌دیگر هستند.

۳.۳ محاسبه اعداد بدون بعد^۱

به‌منظور امکان بررسی میزان بزرگی و همچنین مقایسه مقاومت‌های مختلف، از برخی از اعداد بدون بعد در انتقال جرم استفاده می‌شود. مهم‌ترین این اعداد شامل عدد بایوت^۲ (Bi) و عدد پکلت^۳ (Pe) می‌باشد.

۱.۳.۳ محاسبه عدد بایوت

عدد بایوت به‌صورت نسبت نرخ انتقال جرم از میان فیلم مایع به نرخ انتقال جرم درون‌ذره‌ای تعریف شده است. به عبارت دیگر، عدد بایوت نشان‌دهنده نسبت مقاومت درون‌ذره‌ای به مقاومت فیلم مایع می‌باشد که به‌صورت معادله (۲۸) توصیف شده است [۲۲]:

$$Bi = \frac{R_{int}}{R_f} = \frac{r_p k_f}{\Delta \varepsilon_p D_{int}} \quad (28)$$

فرم اصلاح شده عدد بایوت به‌صورت معادله (۲۹) است [۴۷]:

$$Bi = \frac{k_f r_p C_o}{D_{int} \rho_p q_o} \quad (29)$$

براساس تحقیقات مختلف انجام شده، در حالتی که عدد بایوت کوچک‌تر از ۰/۵ باشد، انتقال جرم فیلم مایع به عنوان مرحله کنترل‌کننده حاکم می‌باشد. در حالی که اگر عدد بایوت بین ۰/۵ تا ۳۰ باشد، هر دو انتقال جرم فیلم مایع و نفوذ درون‌ذره‌ای نرخ فرایند را کنترل می‌نمایند. چنان‌چه عدد بایوت از ۳۰ بزرگ‌تر باشد، نفوذ درون‌ذره‌ای کنترل‌کننده فرایند می‌باشد [۴۸].

۲.۳.۳ محاسبه عدد پکلت

عدد پکلت برای پراکندگی محوری، نشان‌دهنده نسبت نرخ کنوکسیون^۴ (همرفت یا انتقال) به نرخ پراکندگی می‌باشد. افزایش عدد پکلت (در صورت ثابت ماندن سایر پارامترها) موجب افزایش شیب منحنی شکست و کاهش طول ناحیه انتقال جرم می‌شود. پراکندگی محوری درون یک ستون بستر ثابت به دلیل نفوذ مولکولی و نیز اختلاط متلاطم ناشی از جدایش و ترکیب خطوط جریان در اطراف ذرات جامد ایجاد می‌شود. این عدد به‌صورت معادله (۳۰) محاسبه می‌شود [۴۵]:

$$Pe = \frac{gz}{D_{ax}} \quad (30)$$

1. Dimensionless Numbers

2. Biot Number

3. Peclet Number

4. Convection Rate



مراجع

- Long K.R, Van Gosen B.S, Foley N.K, Cordier D. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. [Non-renewable resource issues: geoscientific and societal challenges](#). Springer 2012;131-155.
- Zhu Z, Pranolo Y, Cheng C.Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production—A review. [Minerals Engineering](#). 2015;77:185-196.
- Collao S, Stange F, Hernández L, Uribe M. Mineralogy of a Radioactive-Rare Earth Elements Occurrence in the Paleozoic Batholith, South-Central Chile. [International Journal of Geosciences](#). 2019;10:632-651.
- García A.C, Latifi M, Amini A, Chaouki J. Separation of radioactive elements from rare earth element-bearing minerals. [Metals](#). 2020;10:1524.
- El Ouardi Y, Virolainen S, Mouele E.S.M, Laatikainen M, Repo E, Laatikainen K. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources—A review. [Hydrometallurgy](#). 2023;218:106047.
- Sharifian S, Wang N.-H.L. Resin-based approaches for selective extraction and purification of rare earth elements: A comprehensive review. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#). 2024;112402.
- Patel M, Karamalidis A.K. Adsorption-based separation and recovery of rare earth elements: sustainable recovery. [Processing, and Purification](#). 2024;299-376.
- Felipe E, Batista K, Ladeira A. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage by ion exchange. [Environmental Technology](#). 2021;42:2721-2732.
- Monazam E, Siriwardane R, Miller D, McIntyre D. Rate analysis of sorption of Ce^{3+} , Sm^{3+} , and Yb^{3+} ions from aqueous solution using Dowex 50W-X8 as a sorbent in a continuous flow reactor. [Journal of Rare Earths](#). 2018;36:648-655.
- Masry B, Abu Elgoud E, Rizk S. Modeling and equilibrium studies on the recovery of praseodymium (III), dysprosium (III) and yttrium (III) using acidic cation exchange resin. [BMC Chemistry](#). 2022;16:37.
- Ahmed M, Hameed B. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. [Ecotoxicology and Environmental Safety](#). 2018;149:257-266.
- Juela D, Vera M, Cruzat C, Alvarez X, Vanegas E. Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. [Chemosphere](#). 2021;280:130687.
- Dichiara A.B, Weinstein S.J, Rogers R.E. On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. [Industrial & Engineering Chemistry Research](#). 2015;54:8579-8586.
- Yao C, Chen T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. [Chemical Engineering Journal](#). 2015;265:93-99.

۴. نتیجه‌گیری

فرایند تبادل یونی برای عناصر سریم و ایتیریم از محلول آبی به طور مجزا در ستون بستر ثابت انجام شد. منحنی شکست فرایند تبادل یونی رسم شد و مقدار ظرفیت تعادلی برای $Ce(III)$ و $Y(III)$ به ترتیب برابر با ۹/۳۲۷۸ و ۷/۶۸۱ بود. جهت شناسایی مرحله کنترل‌کننده فرایند تبادل یونی ضرایب انتقال جرم توسط مدل‌سازی ریاضی و با استفاده از مدل نیروی محرکه خطی بررسی و محاسبه شدند. بدین منظور ایزوترم و سینتیک فرایند در سیستم ناپیوسته نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. در بررسی‌های انجام شده به دلیل تداخل بالای رزین Dowex ۵۰W-X۸ از ضریب نفوذ حفره‌ای در مقابل ضریب نفوذ سطحی صرف‌نظر شد. در بین مقاومت‌های موجود در فرایند تبادل یونی $Ce(III)$ و $Y(III)$ ، مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای بیشترین سهم را نسبت به دیگر مقاومت‌ها داشت. که این سهم برای $Ce(III)$ برابر با ۸۱/۷٪ و برای $Y(III)$ برابر با ۸۰/۴٪ بود. اعداد بدون بعد بایوت و پکلت نیز کاملاً با فرم نمودار منحنی شکست و همچنین مرحله کنترل‌کننده فرایند یعنی نفوذ درون‌ذره‌ای هم‌خوانی داشته و تأییدکننده بودند.

۵. نوآوری

بررسی تبادل یونی سریم و ایتیریم در محیط به شدت اسیدی ($pH = ۰$) و همچنین مدل‌سازی تبادل یونی در ستون بستر ثابت برای دو یون سریم و ایتیریم برای اولین بار انجام شده است و در ادبیات گذشته موجود نمی‌باشد.

۶. پیشنهادها

با توجه به کاربردی بودن عناصر نادر خاکی در صنایع مختلف، پژوهش در زمینه جذب آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو به دیگر پژوهشگران پیشنهاد می‌شود فرایند تبادل یونی سریم و ایتیریم در ستون بستر ثابت را با استفاده از رزین‌های مختلف (یا رزین‌های آغشته به حلال و یا جاذب‌های دیگر) و در شرایط متفاوت از غلظت اولیه، دبی جریان، ارتفاع بستر بررسی کنند.

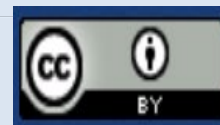


15. Viegas R.M, Campinas M, Costa H, Rosa M.J. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*. 2014;20:737-746.
16. Yaneva Z, Marinkovski M, Markovska L, Meshko V, Koumanova B. Dynamic studies of nitrophenols sorption on perfl in a fixed-bed column. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2008;27:123-132.
17. Cooney D.O. The importance of axial dispersion in liquid-phase fixed-bed adsorption operations. *Chemical Engineering Communications*. 1991;110:217-231.
18. Ostroski I.C, Borba C.E, Silva E.A, Arroyo P.A, Guirardello R, Barros M.A. Mass transfer mechanism of ion exchange in fixed bed columns. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011;56:375-382.
19. Sohbatzadeh H, Keshtkar A, Safdari J. Investigation of U(VI) biosorption dynamic in fixed bed column: calculation of mass transfer resistances and identification of rate-controlling step. *Journal of Nuclear Science, Engineering and Technology*. 2021;42:82-91.
20. Ghorbani A, Karimzadeh R, Mofarahi M. Mathematical modeling of fixed bed adsorption: influence of main parameters on breakthrough curve. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. 2018;52:135-143.
21. Sankararao B, Gupta S.K. Modeling and simulation of fixed bed adsorbers (FBAs) for multi-component gaseous separations. *Computers & chemical engineering*. 2007;31:1282-1295.
22. Babu B, Gupta S. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of velocity variation. *J. Eng. Technol*. 2005;1:30923-34748.
23. Gupta S, Babu B. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of operating variables. *Proceedings of International Congress Chemistry and Environment. ICCE-2005, Indore*. 2005;391-394.
24. Xu Z, Cai J.-g, Pan B.-c. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 2013;14:155-176.
25. Hu Q, Xie Y, Zhang Z. Modification of breakthrough models in a continuous-flow fixed-bed column: Mathematical characteristics of breakthrough curves and rate profiles. *Separation and purification technology*. 2020;238:116399.
26. Juela D, Vera M, Cruzat C, Astudillo A, Vanegas E. A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: a case of antibiotic removal on natural adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022;159:953-963.
27. Chen C, Chen Z, Shen J, Kang J, Zhao S, Wang B, Chen Q, Li X. Dynamic adsorption models and artificial neural network prediction of mercury adsorption by a dendrimer-grafted polyacrylonitrile fiber in fixed-bed column. *Journal of cleaner production*. 2021;310:127511.
28. Warchoń J, Petrus R. Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptilolite packed beds. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;93:29-39.
29. Glueckauf E, Coates J. 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1947;1315-1321.
30. Siahpoosh M, Fatemi S, Vatani S. Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2009;28:25-44.
31. Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons*. 1984.
32. Shafeeyan M.S, Daud W.M.A.W, Shamiri A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical engineering research and design*. 2014;92:961-988.
33. Taheri M, Khajenoori M, Shiri-Yekta Z, Zahakifar F. Study of biosorption of uranyl from aqueous solution by tea waste using RSM method. *Journal of Nuclear Science, Engineering and Technology*. 2024;45:1-12.
34. Shao Y, Zhang H, Yan Y. Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrinous entrapped activated carbon. *Chemical engineering journal*. 2013;225:481-488.
35. Berninger J, Whitley R, Zhang X, Wang N.-H. A versatile model for simulation of reaction and nonequilibrium dynamics in multicomponent fixed-bed adsorption processes. *Computers & chemical engineering*. 1991;15:749-768.
36. Ben-Shebil S, Alkan-Sungur A, Özdural A.R. Fixed-bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: Estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling. *Reactive and Functional Polymers*. 2007;67:1540-1547.
37. Lin X, Huang Q, Qi G, Shi S, Xiong L, Huang C, Chen X, Li H, Chen X. Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*. 2017;174:222-231.
38. Wilke C.R, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE journal*. 1955;1:264-270.
39. Salmi T, Russo V, Carletti C, Kilpiö T, Tesser R, Murzin D, Westerlund T, Grénman H. Application of film theory on the reactions of solid particles with liquids: Shrinking particles with changing liquid films. *Chemical Engineering Science*. 2017;160:161-170.
40. Song H, Cabooter D. Relevance and assessment of molecular diffusion coefficients in liquid chromatography. *Chromatographia*. 2017;80:651-663.
41. Miyabe K, Isogai R. Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the Wilke-Chang equation. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218:6639-6645.
42. Valderrama C, Gamisans X, De las Heras X, Farran A, Cortina J. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *Journal of hazardous materials*. 2008;157:386-396.

43. Russo V, Trifuoggi M, Di Serio M, Tesser R. Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling. *Chemical Engineering & Technology*. 2017;40:799-820.
44. Wilkins N.S, Rajendran A, Farooq S. Dynamic column breakthrough experiments for measurement of adsorption equilibrium and kinetics. *Adsorption*. 2021;27:397-422.
45. Gu T. Mathematical modeling and scale-up of liquid chromatography: With application examples. *Springer* 2015.
46. Borba C, Silva E, Spohr S, Santos G, Guirardello R. Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column. *Chemical engineering journal*. 2011;172:312-320.
47. Fujiki J, Shinomiya T, Kawakita T, Ishibashi S, Furuya E. Experimental determination of fluid-film mass transfer coefficient from adsorption uptake curve. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173:49-54.
48. Sperlich A, Schimmelpfennig S, Baumgarten B, Genz A, Amy G, Worch E, Jekel M. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water research*. 2008;42:2073-2082.
49. Ang K.L, Li D, Nikoloski A.N. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins. *Hydrometallurgy*. 2017;174:147-155.
50. Hovey J.L, Dittrich T.M, Allen M.J. Coordination chemistry of surface-associated ligands for solid-liquid adsorption of rare-earth elements. *Journal of Rare Earths*. 2023;41:1-18.
51. Kamran M, Abbas Y, Anis-ur-Rehman M. Effect of Ce^{3+} and La^{3+} co-substitution on transport properties of spinel Co-Ferrites. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;155:111034.
52. Kim D.J, Hyun S.H, Kim S.G, Yashima M. Effective ionic radius of Y^{3+} determined from lattice parameters of fluorite-type HfO_2 and ZrO_2 solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77:597-599.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**استناد به این مقاله**

ایلدرآبادی، امین، ضحاک‌فر، فاضل، خواجه‌نوری، مریم، غدیری، احمد. (۱۴۰۴)، مطالعه پارامترهای انتقال جرم و شناسایی مرحله کنترل‌کننده فرایند تبادل یونی سریم و ایتريم در ستون بستر ثابت. مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای، ۱۱۳(۳)، ۱-۱۱. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2025.1797.2108>

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1737.html

