



## بررسی تأثیر غلظت ورودی ستون بستر ثابت بر روی جذب زیستی اورانیم توسط جلبک قهوه‌ای *Cystoseira Indica*

مرتضی قاسمی<sup>۱</sup>، علیرضا کشتکار\*<sup>۲</sup>، رضا دباغ<sup>۳</sup>، سید جابر صفدری<sup>۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، صندوق پستی: ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳، تهران - ایران

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

۳. پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

**چکیده:** در این مقاله، جذب زیستی اورانیم محلول در آب با استفاده از جلبک زیستی *Cystoseira indica* که گونه‌ای از جلبک قهوه‌ای می‌باشد، در یک ستون بستر ثابت و جریان پیوسته مورد تحلیل قرار گرفته است. آزمایش‌ها در نرخ جریان ورودی ۲.۳ ml/min (با سرعت ظاهری ۱.۳ cm/min)، در pH=۴ و در دمای محیط انجام شد. میزان جذب یون‌های اورانیم با استفاده از جلبک زیستی کلسینه شده در غلظت‌های مختلف ورودی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت ورودی ستون از ۳۰ تا ۱۲۰ mg/l، علی‌رغم افزایش ظرفیت جذب جذب از ۲۶۶.۶۱ به ۳۷۱.۳۹ mg/g، درصد حذف فلز کاهش می‌یابد. هم‌چنین مطابقت نتایج آزمایشگاهی با نتایج پیش‌بینی شده به کمک مدل توماس، مدل یون-نلسن و مدل دز-پاسخ بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که هر سه مدل برای پیش‌بینی منحنی‌های شکست مناسب می‌باشند.

**کلید واژه‌ها:** جذب زیستی، اورانیم، ستون بستر ثابت، جلبک قهوه‌ای، مدل سازی

## Investigation of the Influent Concentration Effect on the Uranium Biosorption by *Cystoseira Indica* Brown Alga in a Packed Bed Column

M. Ghasemi<sup>1</sup>, A.R. Keshtkar\*<sup>2</sup>, R. Dabbagh<sup>3</sup>, S.J. Safdari<sup>2</sup>

1. Department of Nuclear Engineering Faculty, Shahid Beheshti University, P.O.Box: 1983963113, Tehran - Iran
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
3. Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 14395-836, Tehran - Iran

**Abstract:** In this paper, biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by *Cystoseira indica* brown alga was studied in a continuous packed bed column. The experiments were performed at room temperature and pH 4. The uptake capacity of uranium ions was investigated by Ca-pretreated biomass in a flow rate of 2.3 ml/min, superficial velocity of 1.3 cm/min, and different influent concentrations. The results showed that by increasing the influent concentration from 30 to 120 mg/l, despite increasing the uptake capacity from 266.61 to 371.39 mg/g, leads to reduction of the metal removal percentage. The experimental breakthrough curves were analyzed using Thomas, Yoon & Nelson and dose-response models. The investigations showed that these models are suitable for the breakthrough curves prediction.

**Keywords:** Biosorption, Uranium, Packed Bed Column, Brown Alga, Modeling



## ۱. مقدمه

استفاده می‌کنند، از یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته<sup>(۵)</sup> استفاده می‌شود. یک ستون بستر ثابت با ایجاد اختلاف غلظت مناسب، می‌تواند نیروی محرکه‌ی لازم برای جذب یون‌های فلزی را تأمین نماید تا جاذب بیش‌ترین بازدهی را داشته باشد. این ستون‌ها از لحاظ عملیاتی ساده هستند و بازدهی زیادی دارند و می‌توان به آسانی در مقیاس آزمایشگاهی از آن‌ها استفاده نمود [۳ و ۱۲].

صنایع هسته‌ای و معادن اورانیم مقادیر قابل توجهی اورانیم وارد محیط زیست می‌کنند. اورانیم از خطرناک‌ترین فلزات آلاینده می‌باشد که هم به خاطر پرتوزایی و هم به دلیل سمیت شیمیایی بالا، سلامت محیط زیست را تهدید می‌کند. جلبک‌ها به عنوان مواد تجدیدپذیر، قابل دسترس و فراوان در طبیعت، ارزان بودن، داشتن سطح مخصوص نسبتاً بزرگ و میل ترکیبی بالا قادر به جذب زیستی فلزات سنگین و رادیونوکلیدها با بازده بالا و هزینه پایین هستند. محققین انواع مختلفی از جلبک‌ها را برای جذب زیستی فلزات مورد آزمایش قرار داده‌اند که از این بین، جلبک‌های قهوه‌ای بسیار مؤثرتر از دیگر گونه‌های آن تشخیص داده شده‌اند [۶ و ۱۳]. در پژوهش‌های قبلی، آزمایش‌های ناپیوسته بر روی جذب زیستی اورانیم توسط جاذب زیستی *Cystoseira indica* که گونه‌ای از جلبک قهوه‌ای می‌باشد، انجام و پارامترهای تعادلی، دینامیکی و ترمودینامیکی این فرایند در حالت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴ و ۱۵]. لذا برای تکمیل پژوهش‌های قبلی (بررسی رفتار جاذب در سیستم‌های پیوسته)، در پژوهش حاضر آزمایش‌ها و بررسی‌ها در یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته انجام شد. تأثیر غلظت جریان محلول ورودی به ستون بر روی عملکرد ستون مطالعه، و منحنی‌های شکست به دست آمده توسط مدل‌های ریاضی تجزیه و تحلیل شده‌اند.

## ۲. بخش تجربی

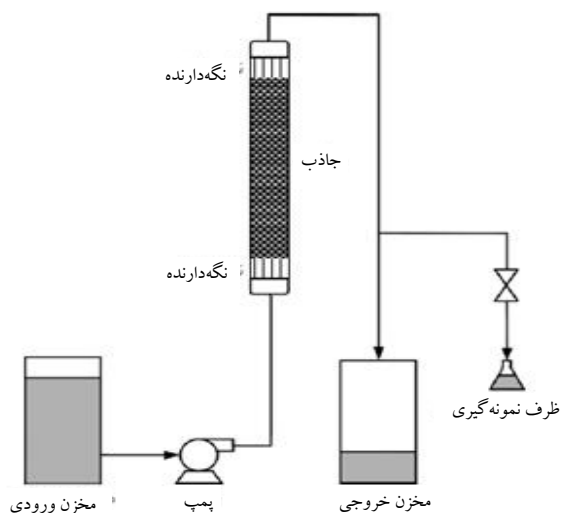
### ۲.۱. آماده‌سازی جاذب

جاذب زیستی استفاده شده از نوع جلبک قهوه‌ای به نام *C. indica* است که از سواحل خلیج فارس به دست آمده است. جاذب، ابتدا توسط آب معمولی شسته شده و در نور آفتاب کاملاً خشک گردید. سپس در یک هاون آزمایشگاهی خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد مش‌بندی شد (۱ تا ۲mm). در

فلزات سنگین از مهم‌ترین انواع آلاینده‌ها در دریا، زمین و پساب‌های صنعتی هستند. معمولاً آلودگی‌های مربوط به فلزات سنگین از طریق فعالیت‌های صنعتی، اکتشاف معادن و عملیات متالورژیکی و کشاورزی ایجاد شده و سیستم‌های آبی به طور طبیعی دریافت‌کننده‌ی نهایی این فلزات هستند. لذا آلودگی محیط‌های آبی توسط فلزات سنگین، سمی بودن این فلزات و باقی ماندن آن‌ها در زنجیره‌ی مواد غذایی موجودات زنده باعث شده است که این مسئله یک مشکل زیست‌محیطی جدی در دنیا باشد [۱، ۲ و ۳]. فن‌آوری‌های رایج برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها که شامل رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یون، جذب سطحی، فرایندهای غشایی، استخراج با حلال و تبخیر می‌باشند، نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری زیاد است. بنابراین نیاز به روش‌های ارزان احساس می‌شود تا حذف یون‌های فلزی اقتصادی‌تر شود [۱، ۴ و ۵].

مقاله‌ی حاضر برای حذف فلزات سنگین محلول در آب بر روی یکی از فن‌آوری‌های جدید یعنی، جذب زیستی<sup>(۱)</sup> تمرکز دارد. جذب زیستی اصطلاحاً به حذف فلزات سنگین توسط جای‌گاه‌های تأثیرپذیر میکروارگانیسم‌های غیرزنده (باکتری، جلبک و قارچ‌ها) و زیست‌توده‌های<sup>(۲)</sup> دیگر (نظیر برخی از گیاهان، سبوس برنج، پوست میوه، پوست و برگ درختان و ...) از محلول‌های آبی گفته می‌شود [۶ و ۷]. جذب زیستی مزیت‌های زیادی نظیر هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری پایین، حذف انتخابی فلزات، قابلیت احیای جاذب و توانایی بازیابی فلزات، سینتیک سریع جذب و بازجذب و عدم تولید لجن دارد [۸ و ۹].

تحقیق و بررسی در زمینه‌ی فن‌آوری جذب جامد-مایع به دو صورت آزمایش‌های جذب ناپیوسته‌ی تعادلی و مطالعات جذب جریان پیوسته‌ی دینامیکی انجام می‌گیرد. ارزیابی عملکرد جذب تعادلی نیازمند تکمیل شدن توسط مطالعات جهت‌دار سینتیکی و در نهایت آزمایش‌های جریان پیوسته‌ی دینامیکی می‌باشد [۱۱]. اگرچه انواع مختلفی از رآکتورها همانند رآکتورهای ناپیوسته<sup>(۳)</sup> یا مخازن همزن‌دار پیوسته<sup>(۴)</sup> را می‌توان جهت عملیات جذب استفاده نمود، اما در اغلب فرایندهای جداسازی و خالص‌سازی که از فن‌آوری جذب در حالت پیوسته



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده.

#### ۴.۲ اندازه‌گیری غلظت اورانیم محلول

غلظت اورانیم محلول با استفاده از یک دستگاه ICP اندازه‌گیری شد.

#### ۵.۲ شرایط آزمایش

تمام آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۰ تا ۲۵ °C) و  $\text{pH}=4$  که  $\text{pH}$  بهینه‌ی به دست آمده در حالت ناپیوسته می‌باشد [۱۵]، انجام شد. برای بررسی اثر غلظت محلول ورودی به ستون بر روی عملکرد ستون، مقدار ۱g از جاذب موردنظر وارد ستون شد. قبل از برقراری جریان محلول خوراک، به مدت نیم ساعت جریان آب یون‌زدایی شده از ستون عبور داده شد. بعد از اتمام این زمان، که ستون به یک حالت پایدار از نظر ارتفاع جاذب رسیده بود، جریان آب یون‌زدایی شده قطع و محلول آزمایش از ستون عبور داده شد. نرخ جریان محلول خوراک ورودی به ستون  $2.3 \text{ ml/min}$  بود که توسط پمپ به ستون تزریق شد و در زمان‌های مختلف از جریان خروجی از ستون نمونه گرفته شد. این عمل، برای محلول‌های اورانیم به غلظت‌های ۳۰، ۶۰ و  $120 \text{ mg/l}$  انجام شد.

#### ۶.۲ منحنی‌های شکست

با تجزیه و تحلیل غلظت‌های خروجی از ستون در مقابل زمان یا حجم خروجی از ستون، کارایی یا بازده ستون بستر ثابت به دست می‌آید. این موضوع به منحنی شکست<sup>(۶)</sup> مربوط می‌شود. منحنی شکست تابعی از مشخصات جریان، تعادل جذب و ضرایب

ادامه، زیست‌توده برای حذف ماسه‌ها و دیگر ناخالصی‌ها توسط آب یون‌زدایی شده شسته شده و برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در یک آون در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از خشک شدن دوباره مش‌بندی (۱ تا ۲mm) شد. برای افزایش ظرفیت جذب، جاذب کلسینه شد. برای آماده‌سازی جاذب زیستی کلسینه شده، مقداری از این زیست‌توده به منظور اشباع جای‌گاه‌های جذب آن با یون‌های کلسیم، در محلول  $\text{CaCl}_2$  ۰.۱ مولار در  $\text{pH}=4$  و با نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم زیست‌توده به یک لیتر محلول و به مدت سه ساعت داخل تکاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد. آن‌گاه، برای حذف یون‌های اضافی کلسیم، با مقدار زیادی آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. در ادامه زیست‌توده برای خشک شدن، به مدت ۱۲ ساعت در آونی با دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد.

#### ۲.۲ مواد شیمیایی

تمام محلول‌های مورد استفاده از مواد خالص آزمایشگاهی تهیه شد. محلول‌ها با استفاده از آب یون‌زدایی شده و نمک نیترات اورانیل شش‌آبه  $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و کلرید کلسیم دو‌آبه  $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  ساخته شد.  $\text{pH}$  محلول‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سود ۰.۱ مولار و به وسیله‌ی یک  $\text{pH}$  متر در مقادیر دلخواه تنظیم شد.

#### ۳.۲ سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی (ستون بستر ثابت با جریان پیوسته‌ی) مورد استفاده، شامل قسمت‌های زیر است: لوله‌ی شیشه‌ای به قطر داخلی ۱/۵ و ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر، دو عدد نگه‌دارنده که هر کدام شامل یک توری پلاستیکی به قطر ۱/۵ سانتی‌متر و یک استوانه‌ی پلاستیکی به قطر خارجی ۱/۵ و قطر داخلی ۱/۳ و ارتفاع ۱ سانتی‌متر، دو عدد چوب پنبه که با سوراخ کردن آن‌ها لوله‌های شیشه‌ای به قطر شیلنگ‌های ورودی و خروجی محلول، از آن‌ها عبور داده شده است، پمپ مدل Peristaltic برای به جریان انداختن مایع بر روی بستر جاذب، پایه‌ی نگه‌دارنده‌ی ستون، مخزن ورودی و خروجی و شیلنگ‌های مربوط به برقراری جریان مایع. شکل ۱ چیدمان تجهیزات فوق برای انجام آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.



محققین مدل‌های ریاضی ساده‌شده‌ی مختلفی نظیر مدل توماس<sup>(۹)</sup>، مدل یون-نلسن<sup>(۱۰)</sup> و مدل دز-پاسخ<sup>(۱۱)</sup> را برای پیش‌بینی رفتار دینامیکی ستون و به دست آوردن تعدادی از ضرایب سینتیکی توسعه داده‌اند، اما در این مدل‌ها هیچ‌گونه ملاحظات انتقال جرم در نظر گرفته نشده است. لذا دارای دقت پایین تری نسبت به مدل‌های تئوری می‌باشند [۱۶].

با توجه به ضرورت مدل‌سازی فرایند جذب زیستی و شباهت این فرایند با فرایند جذب سطحی، می‌توان از مدل‌های ساده‌ی ریاضی استفاده شده برای ستون‌های جذب استفاده نمود [۱۹]. از جمله‌ی این مدل‌ها، مدل توماس می‌باشد که به صورت گسترده برای توصیف رفتار ستون‌های بستر ثابت جذب زیستی استفاده شده است. این مدل براساس سینتیک درجه دوم و با این ملاحظه که عامل محدودکننده‌ی جذب، واکنش شیمیایی نبوده بلکه کنترل‌کننده‌ی جذب، انتقال جرم در سطح مشترک دو فاز می‌باشد، استخراج شده است. این مدل به صورت زیر است [۱، ۱۶ و ۲۰]

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq_0k_{Th}}{Q} - \frac{C_0k_{Th}t}{1000}\right)} \quad (۳)$$

که در آن  $C_0$  و  $C$  غلظت (mg/l) یون فلز به ترتیب، در جریان ورودی و خروجی می‌باشد.  $k_{Th}$  ثابت توماس ((l/(g.min))،  $Q$  نرخ جریان (ml/min)،  $q_0$  بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)،  $M$  جرم (g) جاذب و  $t$  زمان (min) می‌باشد. شکل خطی شده‌ی مدل توماس به صورت زیر است

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0M}{Q} - \frac{C_0k_{Th}t}{1000} \quad (۴)$$

با استفاده از شکل خطی مدل،  $k_{Th}$  و  $q_0$  از طریق رسم  $\ln(C_0/C - 1)$  بر حسب  $t$  و با کمک عرض از مبدأ و شیب خط حاصل به دست می‌آیند.

یکی دیگر از مدل‌های نسبتاً ساده که برای بررسی رفتار دینامیکی ستون‌های جذب زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مدل یون-نلسن می‌باشد [۲۱]. این مدل در آغاز برای بررسی رفتار جذب سطحی گازها بر روی کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت و با توجه به سادگی آن (رابطه‌ی ۵)، توسط سایر محققین

انتقال جرم است. نوعاً منحنی شکست هنگامی پیدا می‌شود که غلظت خروجی به ۵٪ غلظت ورودی برسد ( $t_b$ ) و وقتی که غلظت خروجی به ۹۵٪ از غلظت ورودی برسد، بستر جاذب را اشباع شده در نظر می‌گیرند ( $t_e$ ). اشباع کامل زمانی است که غلظت خروجی دقیقاً همان غلظت جریان ورودی به بستر باشد ( $t_{total}$ ) [۱]. مساحت زیر منحنی شکست، نشان‌دهنده جرم فلز جذب شده توسط جاذب می‌باشد و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱۶، ۱۷ و ۱۸]

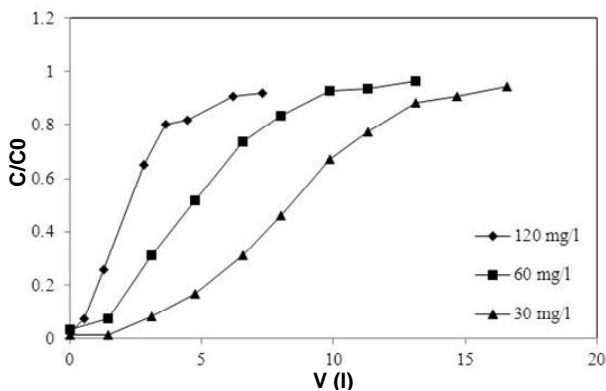
$$m_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad (۱)$$

که در آن،  $m_{ad}$  جرم (mg) فلز جذب شده،  $Q$  نرخ (ml/min) جریان محلول ورودی به ستون،  $C$  غلظت (mg/l) یون فلز در محلول خروجی از ستون،  $t$  زمان (min) و  $t_{total}$  زمان (min) اشباع کامل ستون می‌باشد. از تقسیم جرم فلز جذب شده بر جرم جاذب داخل ستون، ظرفیت ( $q_0$ ) جذب ستون بر حسب میلی‌گرم فلز جذب شده به گرم جاذب به دست می‌آید. جرم فلز عبوری از ستون از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱۶، ۱۷ و ۱۸]

$$m_{total} = \frac{C_0 \times Q \times t_{total}}{1000} \quad (۲)$$

که در آن،  $C_0$  غلظت (mg/l) محلول ورودی به ستون می‌باشد. لازم به ذکر است که نسبت جرم فلز جذب شده توسط جاذب به جرم فلز عبوری از ستون برابر با درصد فلز حذف شده می‌باشد [۱۶، ۱۷ و ۱۸].

استخراج و توسعه‌ی مدلی که بتواند منحنی‌های زمان-غلظت (منحنی شکست) را توصیف نماید، در اغلب موارد بسیار دشوار می‌باشد. زیرا غلظت فلز در محلولی که در طول بستر در حال حرکت است به صورت پیوسته در حال تغییر بوده و فرایند، پایا<sup>(۷)</sup> نمی‌باشد. معادلات اصلی برای یک ستون بستر ثابت به سازوکار فرایند (انتقال جرم از مایع به سطح جامد، نفوذ و یا واکنش بر روی سطح جامد) بستگی داشته و شامل تعادل‌های جرم جذب‌شونده بین جامد و مایع، سرعت فرایند و ... می‌شود. معادلات استخراج شده برای مدل‌سازی<sup>(۸)</sup> این سیستم‌ها که با ریزه‌کاری‌های نظری همراه بوده‌اند، طبیعتی دیفرانسیلی دارند و حل آن‌ها مستلزم روش‌های عددی پیچیده است. به این دلیل



شکل ۲. منحنی‌های شکست به دست آمده برای ستون‌های محتوی یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲٫۳ ml/min و در غلظت‌های ورودی متفاوت.

جدول ۱. نتایج تجزیه و تحلیل منحنی‌های شکست به دست آمده برای ستون محتوی یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲٫۳ ml/min و غلظت‌های ورودی مختلف

Total metal removal (%)	Uptake capacity (mg/g)	M <sub>ad</sub> (g)	m <sub>total</sub> (g)	t <sub>c</sub> (min)	t <sub>b</sub> (min)	C <sub>0</sub> (mg/l)
۵۲٫۳۵	۲۶۶٫۶۱	۰٫۲۶۷	۰٫۵۱۰	۷۳۹۱	۱۰۴۲	۳۰
۴۲٫۹۷	۳۱۵٫۴۳	۰٫۳۱۵	۰٫۷۳۳	۵۳۱۳	۲۸۳	۶۰
۲۹٫۱۴	۳۷۱٫۳۹	۰٫۳۷۱	۱٫۲۷۳	۴۶۱۳	۱۴۴	۱۲۰

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که هر چه غلظت یون فلزی در محلول ورودی به ستون افزایش یابد، ظرفیت جذب ستون نیز به همان اندازه افزایش می‌یابد، ولیکن همان‌طور که در شکل نیز مشخص است زمان رسیدن به نقطه‌ی شکست و نقطه‌ی اشباع کاهش یافته و درصد حذف فلز نیز کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، ستون با غلظت ورودی بالاتر سریع‌تر اشباع شده و شیب منحنی شکست بیش‌تر می‌شود. نتایج مشابه توسط سایر محققین در استفاده از ستون‌های جذب زیستی برای حذف فلزات سنگین، به دست آمده است [۱۶ و ۲۲].

فرایند جذب شامل دو مرحله است: مرحله‌ی انتقال یون فلز از توده‌ی سیال به سطح جاذب و مرحله‌ی نفوذ آن در خلل و فرج جاذب و انجام واکنش با جاذب. کاهش ظرفیت جذب ستون با رقیق شدن محلول ورودی به این حقیقت برمی‌گردد که عامل انتقال جرم بین جاذب و سیال و یا به نوعی نیروی محرکه‌ی انتقال جرم در مرحله‌ی اول فرایند جذب، اختلاف غلظت بین سیال و جاذب می‌باشد. لذا در محلول رقیق‌تر، نیروی محرکه‌ی انتقال جرم کوچک‌تر، و لذا میزان انتقال جرم و در نتیجه ظرفیت جذب کم‌تر است. هم‌چنین با رقیق شدن محلول ورودی ستون،

برای بررسی سیستم‌های جذب زیستی نیز به کار برده شد. این مدل به صورت زیر بیان می‌شود [۱۶ و ۱۸]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (5)$$

که در آن C<sub>0</sub> و C غلظت (mg/l) یون فلز به ترتیب در جریان، ورودی و خروجی، k<sub>YN</sub> ثابت یون-نلسن (l/min)، τ زمان (min) مورد نیاز برای رسیدن غلظت خروجی از ستون به ۵۰ درصد غلظت ورودی به ستون و t زمان (min) می‌باشد. نظیر مدل توماس، این مدل را نیز می‌توان به صورت خطی نوشت و ضرایب مدل را با استفاده از شکل خطی آن و نتایج آزمایشگاهی به دست آورد

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_{YN}(\tau - t) \quad (6)$$

مدل دز- پاسخ پیش از این در صنایع داروسازی برای بررسی انواع مختلف فرایندها (برای مثال، بررسی ارتباط واکنش و عکس‌العمل یک موجود زنده با میزان دارو) مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً از این مدل برای بررسی جذب زیستی نیز استفاده شده است. شکل تغییر یافته‌ی این مدل که برای فرایند جذب زیستی استفاده می‌شود، به صورت زیر است [۱۶]

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 V}{M q_0}\right)^a} \quad (7)$$

که در آن C<sub>0</sub> و C غلظت (mg/l) یون فلز به ترتیب، در جریان ورودی و خروجی، V حجم (l) محلول عبوری از ستون، M جرم (g) جاذب، q<sub>0</sub> بیشینه ظرفیت (mg/g) جذب و a ثابت دز- پاسخ می‌باشد.

### ۳. نتایج و بحث

برای بررسی اثر غلظت محلول ورودی به ستون بر روی میزان جذب جاذب و عملکرد ستون، آزمایش‌ها در سه غلظت ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ mg/l و تحت شرایطی که قبلاً بیان شد، انجام شدند. هر سه منحنی شکست به دست آمده از انجام این آزمایش‌ها در شکل ۲ آورده شده است. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل منحنی‌های شکست در جدول ۱ داده شده‌اند.



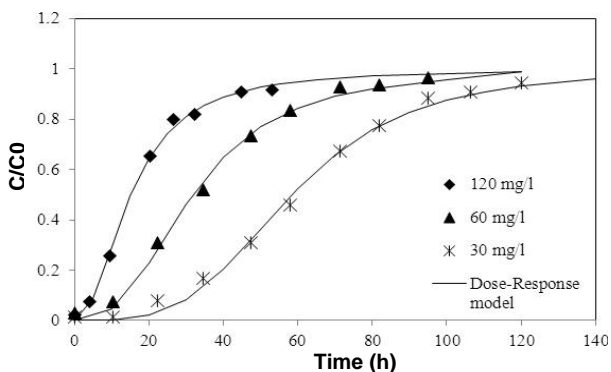
**جدول ۲.** پارامترهای مربوط به سه مدل توماس، مدل یون-نلسن و مدل دز- پاسخ برای ستون‌های محتوی یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲,۳ ml/min و در غلظت‌های ورودی مختلف

مدل	پارامترها	غلظت ورودی (mg/l)		
		۳۰	۶۰	۱۲۰
توماس خطی	$q_{0cal}(mg/g)$	۲۸۲,۱۲	۳۴۱,۱۸	۴۳۴,۵۷
	$q_{0exp}(mg/g)$	۲۶۶,۶۱	۳۱۵,۴۳	۳۷۱,۳۹
	$k_{Th} l/(g.min)$	۰,۰۳۳۳	۰,۰۱۹۱	۰,۰۱۳۸
	$R^2$	۰,۹۷۳۷	۰,۹۵۹۲	۰,۸۷۰۴
توماس غیرخطی	$q_{0cal}(mg/g)$	۲۶۳,۱۰	۲۹۷,۷۹	۳۳۲,۸۵
	$q_{0exp}(mg/g)$	۲۶۶,۶۱	۳۱۵,۴۳	۳۷۱,۳۹
	$k_{Th} l/(g.min)$	۰,۰۳۲۱	۰,۰۲۰۹	۰,۰۱۷۶
	$R^2$	۰,۹۹۷۶	۰,۹۹۱۸	۰,۹۷۵۲
یون-نلسن خطی	$\tau_{cal}(h)$	۶۵,۴۶	۳۹,۷۹	۲۲,۹۷
	$\tau_{exp}(h)$	۶۰,۵۹	۳۳,۴۰	۱۶,۲۷
	$k_{YN}(l/h)$	۰,۰۶۲۴	۰,۰۷۱۲	۰,۱۱۳۵
	$R^2$	۰,۹۷۳۷	۰,۹۵۹۲	۰,۸۷۰۴
یون-نلسن غیرخطی	$\tau_{cal}(h)$	۶۱,۰۲	۳۴,۷۵	۱۷,۵۸
	$\tau_{exp}(h)$	۶۰,۵۹	۳۳,۴۰	۱۶,۲۷
	$k_{YN}(l/h)$	۰,۰۶۰۲	۰,۰۷۷۹	۰,۱۴۴۸
	$R^2$	۰,۹۹۷۶	۰,۹۹۱۸	۰,۹۷۵۲
دز- پاسخ	$q_{0cal}(mg/g)$	۲۵۱,۸۰	۲۷۲,۳۰	۲۸۷,۰۴
	$q_{0exp}(mg/g)$	۲۶۶,۶۱	۳۱۵,۴۳	۳۷۱,۳۹
	a	۳,۶۰۴	۲,۶۵۲	۲,۱۲۳
	$R^2$	۰,۹۹۵۲	۰,۹۹۵۶	۰,۹۹۷۴

جای گاه‌های پیوندی موجود در سطح جاذب دیرتر توسط یون‌های موجود در محلول اشغال شده و جاذب دیرتر اشباع می‌شود. لذا زمان رسیدن به نقطه‌ی شکست و اشباع افزایش می‌یابد. البته این گفته تنها در غلظت‌های پایین صادق است. یعنی در غلظت‌های خیلی بالا، تغییر در غلظت محلول ورودی، تأثیری بر روی ظرفیت جذب جاذب نخواهد داشت.

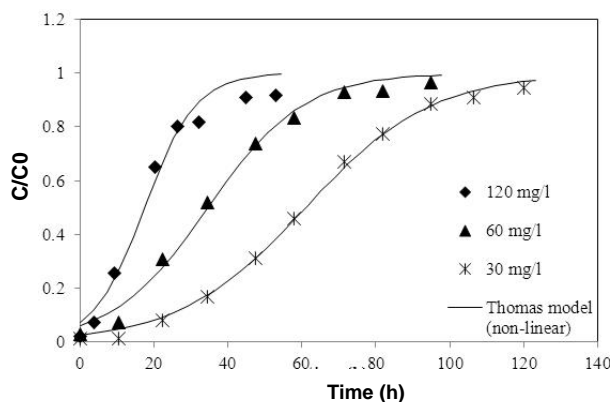
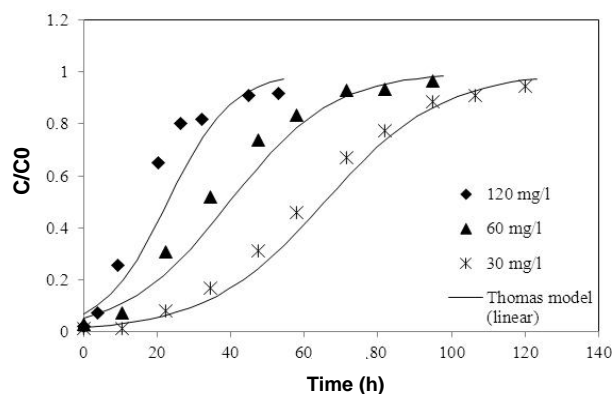
لازم به ذکر است که علت کاهش درصد حذف فلز با افزایش غلظت ورودی به ستون، این است که وقتی ستون به حالت اشباع نزدیک می‌شود، مقدار فلز جذب شده بسیار کم‌تر از مقدار فلز عبوری از ستون می‌باشد و این اختلاف، در غلظت‌های بالا با توجه به افزایش شیب منحنی شکست بسیار بیش‌تر است. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، جاذب‌های زیستی دارای سینتیک سریع جذب و بازجذب می‌باشند. سینتیک سریع جذب منجر به این می‌شود که بیش‌ترین میزان جذب در کوتاه‌ترین زمان صورت گیرد و شیب منحنی شکست در این جاذب‌ها زیاد باشد. سینتیک سریع بازجذب، باعث می‌شود که جاذب با حداقل مقدار محلول احیاکننده، احیا شود (این ویژگی، مزیت بزرگی برای این جاذب‌ها به حساب می‌آید). اما شیب زیاد منحنی شکست و تشدید آن بر اثر افزایش غلظت محلول ورودی به ستون، منجر به کاهش میزان درصد حذف فلز توسط جاذب می‌شود. لذا به همین دلیل است که اکثر محققین استفاده از جاذب‌های زیستی برای جذب فلزات سنگین را در محلول‌های با غلظت‌های پایین (کم‌تر از ۱۰۰ mg/l) توصیه نموده‌اند [۱۹ تا ۲۳].

در جدول ۲ پارامترهای مربوط به سه مدل استفاده شده‌ی توماس، مدل یون-نلسن و مدل دز- پاسخ آورده شده است. لازم به ذکر است برای به دست آوردن پارامترهای دو مدل توماس و مدل یون-نلسن از شکل خطی و غیرخطی آن‌ها استفاده شده است و در به دست آوردن پارامترهای شکل غیرخطی این دو مدل و مدل دز- پاسخ نرم‌افزار مطلب<sup>(۱۲)</sup> به کار رفته است. نمودار حاصل از پیش‌بینی‌های این سه مدل و نتایج آزمایشگاهی در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است.

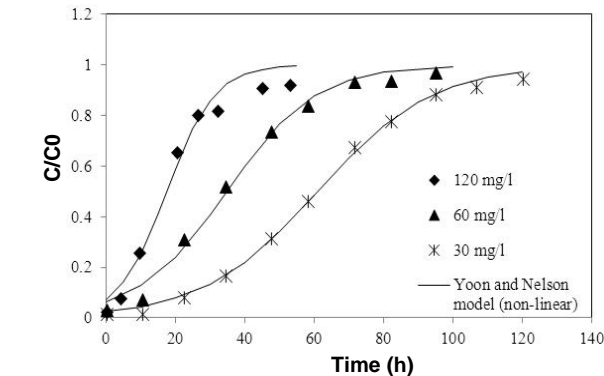
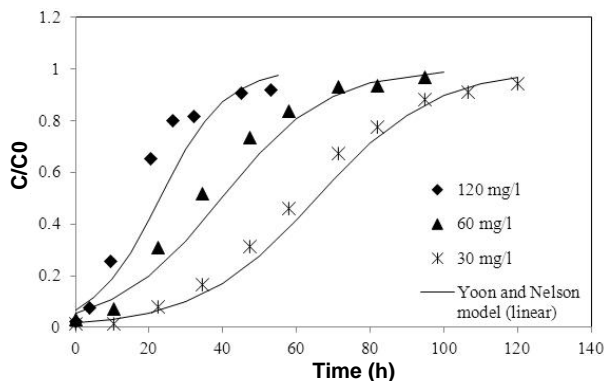


**شکل ۵.** نتایج آزمایشگاهی همراه با نتایج حاصل از مدل دز-پاسخ برای ستون‌های پر شده با یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲٫۳ ml/min و در غلظت‌های مختلف ورودی ستون.

با توجه به نتایج به دست آمده در مورد شکل خطی و غیرخطی مدل توماس، مشخص شد که با افزایش غلظت محلول ورودی به ستون، ظرفیت بیشینه‌ی ( $q_0$ ) جذب به دست آمده از مدل، افزایش و ثابت سینتیکی ( $k_{Th}$ ) کاهش می‌یابد. هم‌چنین  $q_0$  به دست آمده از هر دو شکل مدل تا حدودی نزدیک به  $q_0$  به دست آمده از آزمایش‌ها می‌باشد. اما با توجه به ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) به دست آمده برای هر دو شکل مدل، مشخص می‌شود که شکل غیرخطی مدل توماس نسبت به شکل خطی آن تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. لازم به توضیح است که هر چند که شکل خطی و غیرخطی یک مدل صرفاً بیان‌گر یک تغییر ریاضی در شکل معادله‌ی توصیف‌کننده‌ی مدل می‌باشد و قاعدتاً هنگام انطباق مدل با داده‌های تجربی نباید تأثیری بر مقادیر محاسباتی پارامترهای مدل داشته باشد، اما در عمل به علت وجود خطاهای محاسباتی در روش‌های ریاضی برازش و انطباق مدل با داده‌های تجربی توسط نرم‌افزار، مشاهده می‌شود که ضرایب رگرسیون و پارامترهای مدل با استفاده از دو شکل خطی و غیرخطی مدل توماس متفاوت می‌باشند. نتایج به دست آمده توسط سایر محققین نیز تأییدکننده‌ی این مطلب است که شکل غیرخطی مدل توماس بهتر از شکل خطی آن عملکرد ستون جذب را پیش‌بینی می‌نماید [۲۴ و ۲۵]. به عنوان مثال در پژوهشی، از شکل خطی و غیرخطی مدل توماس برای بررسی و پیش‌بینی عملکرد ستون‌های جذب زیستی سرب، کادمیم، نیکل و روی با استفاده از زیست‌توده‌ی *Mucor rouxii* استفاده و از نتایج به دست آمده مشخص گردید که ضریب رگرسیون به دست آمده از شکل غیرخطی به مراتب بزرگ‌تر از شکل خطی مدل می‌باشد [۲۵]. لذا بهتر است جهت بررسی و پیش‌بینی



**شکل ۳.** نتایج آزمایشگاهی همراه با نتایج حاصل از شکل خطی و غیرخطی مدل توماس برای ستون‌های پر شده با یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲٫۳ ml/min و غلظت‌های ورودی مختلف.



**شکل ۴.** نتایج آزمایشگاهی همراه با نتایج حاصل از شکل خطی و غیرخطی مدل یون-نلسن برای ستون‌های پر شده با یک گرم جاذب در نرخ جریان ۲٫۳ ml/min و غلظت‌های ورودی مختلف.



#### ۴. نتیجه گیری

جذب زیستی اورانیم محلول در آب توسط جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica*، در یک ستون بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر غلظت محلول ورودی به ستون بر روی عملکرد ستون ارزیابی شد و نشان داده شد که با افزایش غلظت (از ۳۰ به ۱۲۰ mg/l)، ظرفیت جذب جاذب حدود ۴۰ درصد افزایش می‌یابد، این در حالی است که درصد حذف فلز حدود ۴۵ درصد کاهش می‌یابد. هم‌چنین در این پژوهش نشان داده شد که مدل توماس، مدل یون-نلسن و مدل دز-پاسخ تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند.

#### تشکر و قدردانی

این پروژه توسط پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران حمایت مالی شده است. هم‌چنین نویسندگان از کلیه پرسنلی که در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابربن حیان از کمک‌های خود دریغ نورزیده‌اند، کمال تشکر را دارند.

#### پی‌نوشت‌ها:

۱. Biosorption
۲. Biomass
۳. Batch
۴. Continuous Stirred Tank Reactor
۵. Continuous Packed Bed Column
۶. Breakthrough Curve
۷. Steady State
۸. Modeling
۹. Thomas
۱۰. Yoon and Nelson
۱۱. Dose-Response
۱۲. Matlab

عملکرد ستون‌های جذب زیستی، از شکل غیرخطی این مدل استفاده شود. در مورد نتایج به دست آمده از شکل خطی و غیرخطی مدل یون-نلسن، نیز مشخص گردید که با افزایش غلظت محلول ورودی به ستون،  $\tau$  به دست آمده از هر دو شکل مدل کاهش و ثابت یون-نلسن ( $k_{YN}$ ) افزایش می‌یابد. در این مورد نیز،  $\tau$  به دست آمده از هر دو شکل مدل تا حدودی نزدیک به  $\tau$  به دست آمده از آزمایش‌ها می‌باشد (این اختلاف در مورد شکل غیرخطی بسیار ناچیز می‌باشد). بیش‌ترین مقدار ثابت سرعت، مربوط به زمانی است که غلظت محلول ورودی به ستون بالا باشد که این موضوع می‌تواند مربوط به افزایش در نیروهای کنترل‌کننده‌ی انتقال جرم در فاز مایع باشد. از یک دید دیگر، با افزایش غلظت محلول ورودی، زمان لازم برای این که غلظت محلول خروجی از ستون به ۵۰ درصد غلظت محلول ورودی به ستون برسد ( $\tau$ )، کاهش پیدا می‌کند زیرا اشباع شدن ستون بسیار سریع رخ می‌دهد. از  $R^2$  به دست آمده برای هر دو شکل خطی و غیرخطی مدل یون-نلسن، مشخص می‌شود که همانند مدل توماس، شکل غیرخطی این مدل، تطابق بهتری نسبت به شکل خطی آن با نتایج آزمایشگاهی دارد. در مورد مدل دز-پاسخ نیز نتایج مطلوبی حاصل شده است. روند افزایش  $q_0$  به دست آمده از این مدل، با افزایش غلظت ورودی و هم‌چنین نزدیکی آن با  $q_0$  به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی، همانند مدل توماس می‌باشد. اما نکته‌ی قابل توجه در رابطه با این مدل، تطابق خیلی خوب آن نسبت به سایر مدل‌ها با نتایج آزمایشگاهی می‌باشد ( $R^2$  بزرگ‌تر از ۰/۹۹). نتایج به دست آمده توسط سایر محققین نیز نشان داده است که مدل دز-پاسخ نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد [۱۶].

با توجه به نمودارها و نتایج به دست آمده، هر سه مدل فوق تطابق نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند. شکل غیرخطی دو مدل توماس و مدل یون-نلسن از شکل خطی آن‌ها بهتر و مدل دز-پاسخ نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. در این صورت با توجه به محدودیت‌هایی نظیر آنالیز، زمان و هزینه که نمی‌توان عملکرد ستون جذب را در تمام بازه‌ی زمانی و شرایط عملیاتی با استفاده از نتایج آزمایشگاهی به دست آورد، می‌توان جهت بررسی این عملکرد، از نتایج پیش‌بینی این مدل‌ها استفاده کرد.





## References:

1. K. Naddafi, R. Nabizadeh, R. Saedi, A.H. Mahvi, F. Vaezi, K. Yaghmaeian, A. Ghasri, S. Nazmara, "Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column," *J. Hazard Mater*, 147, 785-791 (2007).
2. F. Pagnanelli, A. Esposito, F. Veglio, "Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems," *Water Res*, 36, 4095-4105 (2002).
3. E. Valdman, L. Erijman, F.L.P. Pessoa, S.G.F. Leite, "Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.," *Process Biochem*, 36, 869-873 (2001).
4. Z. Aksu, "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*," *Process Biochem*, 38, 89-99 (2002).
5. R. Dabbagh, H. Ghafourian, A. Baghvand, G.R. Nabi, H. Riahi, M.A. Ahmadi Faghih, "Bioaccumulation and biosorption of stable strontium and strontium-90 by *Oscillatoria homogenea* cyanobacterium," *J. Radioanal Nucl. Ch*, 272, 53-597 (2007).
6. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae," *Water Res*, 37, 4311-4330 (2003).
7. M.W. Figueira, B. Volesky, V.S.T. Ciminelli, F.A. Roddick, "Biosorption of metals in brown seaweed biomass," *Water Res*, 34, 196-204 (2000).
8. B. Benguella and H. Benaissa, "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies," *Water Res*, 36, 2463-2474 (2002).
9. W. Ma and J.M. Tobin, "Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass," *Water Res*, 37, 3967-3977 (2003).
10. B. Volesky, "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century," *Hydrometallurgy*, 59, 203-216 (2001).
11. J. Wang and C. Chen, "Biosorbents for heavy metals removal and their future," *Biotechnol Adv*, 27, 195-226 (2009).
12. R. Senthilkumar, K. Vijayaraghavan, M. Thilakavathi, P.V. Iyer, M. Velan, "Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions," *J. Hazard Mater*, 136, 791-799 (2006).
13. R. Dabbagh, M. Ebrahimi, F. Aflaki, H. Ghafourian, M.H. Sahafipour, "Biosorption of stable cesium by chemically modified biomass of *Sargassum glaucescens* and *Cystoseira indica* in a continuous flow system," *J. Hazard Mater*, 159, 354-357 (2008).
14. M.H. Khani, A.R. Keshtkar, M. Ghannadi, H. Pahlavanzadeh, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseira indica* algae," *J. Hazard Mater*, 150, 612-618 (2008).
15. M.H. Khani, A.R. Keshtkar, B. Meysami, M.F. Zarea, R. Jalali, "Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marine algae *Cystoseira indica*," *Elec. J. Biotechnol*, 9, 100-106 (2006).
16. M. Calero, F. Hernainz, G. Blazquez, G. Tenorio, M.A. Martin-Lara, "Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column," *J. Hazard Mater*, 171, 886-893 (2009).
17. K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, "Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column," *J. Hazard Mater*, 113, 223-230 (2004).
18. Z. Aksu, S.S. Cagatay, F. Gonen, "Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity," *J. Hazard Mater*, 143, 362-371 (2007).
19. B. Volesky, "Sorption and Biosorption," BV Sorbex, St. Lambert, Que., Inc., Canada, (2003).
20. Z. Aksu and F. Gonen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves," *Process Biochem*, 39, 599-613 (2004).



21. Y.H. Yoon and J.H. Nelson, "Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life," *Am Ind Hyg Assoc J*, 45, 509-516 (1984).
22. V.J. Vilar, C.M. Botelho, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, "Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column," *Bioresour Technol*, 99, 5830-5838 (2008).
23. S.S. Ahluwalia and D. Goyal, "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," *Bioresour Technol*, 98, 2257-2243 (2007).
24. R. Han, Y. Wang, W. Zou, Y. Wang, J. Shi, "Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column," *J. Hazard Mater*, 145, 331-33 (2007).
25. G. Yan and T. Viraraghavan, "Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass," *Bioresour Technol*, 78, 243-249 (2001).