



بررسی پارامترهای فرایندی و مدل‌سازی نمودارهای شکست جذب زیستی توریم در یک ستون بستر ثابت با جاذب پوست پرتقال

علی اصغر قربانپور خمسه*^۱، سینا پوریان^۲، سهرابعلی قربانیان^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران
۲. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳، تهران - ایران

چکیده: هدف از این پژوهش، بررسی پارامترهای فرایندی و مدل‌سازی نمودارهای شکست جذب زیستی فلز سنگین توریم با جاذب پوست پرتقال از محلول‌های آبی در حالت جریان پیوسته‌ی ستون در یک بستر ثابت است. برای این منظور، آزمایش‌هایی با اندازه‌ی ذرات جاذب (۰/۴ تا ۲mm)، نرخ جریان (۱/۵ تا ۶mL/min)، ارتفاع بستر (۴ تا ۸cm) و غلظت اولیه‌ی فلز (۳۰ تا ۹۰mg/L) در pH بهینه‌ی ۳/۸ و دمای ۲۵°C بررسی شده است. جاذب با اندازه‌ی ذرات ۰/۴ تا ۰/۸mm بیش‌ترین ظرفیت جذب ستونی به میزان ۸۷.۷mg/g داشت. مشاهده شد که با کاهش ارتفاع، افزایش غلظت ورودی و افزایش نرخ جریان، نقطه‌ی شکست نمودار کاهش می‌یابد. هم‌چنین با کاهش اندازه‌ی ذرات جاذب و نرخ جریان محلول ورودی به ستون، ظرفیت جذب ستون افزایش می‌یابد. نتایج آزمایشگاهی به کمک مدل‌های توماس، یان و مدل مقدار - پاسخ اصلاح شده (MDR) برازش شد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت مدل‌های یان و MDR تطابق بهتری با نتایج تجربی دارند. نتایج آنالیز XRF و غلظت یون‌های کلسیم و پتاسیم در محلول خروجی از ستون نشان دادند که تبادل یون برای جذب توریم روی جاذب پوست پرتقال، سازوکار غالب است.

کلیدواژه‌ها: جذب زیستی، جذب ستونی، توریم، پوست پرتقال، مدل‌سازی جذب پیوسته، سازوکار جذب

Investigation of the Process Parameters and Breakthrough Modeling of Thorium Biosorption on Orange Peel in a Fixed-Bed Column

A.A. Gh. Khamseh*¹, S. Pourian², S.A. Ghorbanian²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tehran University, P.O.Box: 11365-4563, Tehran – Iran

Abstract: The aim of this research work is the investigation of process parameters and breakthrough modeling of thorium biosorption on orange peel in a fixed-bed column. For this purpose, a number of experiments have been performed on the sorbents with diameters (0.4–2 mm), flow rates (1.5–6 mL/min), bed heights (4–8 cm) and feed inlet concentration (30–90 mg/L) at 25°C and optimized pH of 3.8. The highest sorption capacity of 87.7 mg/g, occurred for the sorbents with 0.4–0.8 mm in diameter. The breakthrough point decreased with decreasing the bed height, increasing feed inlet concentration and increasing flow rate. Meanwhile, the sorption capacity increased with decreasing the bed height and flow rate. The experimental results were fitted by Thomas, Yan and Modified Dose-Response (MDR) models. Based on the experimental outcomes, the Yan and MDR models showed better results in comparison with the Thomas model. The XRF analysis results and calcium and potassium concentrations in the outlet stream of the bed showed that the ion exchange mechanism of the thorium biosorption by the orange peel sorbent is superior.

Keywords: Biosorption, Adsorption Column, Thorium, Orange Peel, Continuous Adsorption Modeling, Adsorption Mechanism



۱. مقدمه

آلودگی فلزهای سنگین یکی از مهم ترین مسائل زیست محیطی در دنیای امروز است. رشد فعالیت های صنعتی، آلودگی های زیست محیطی را تشدید کرده است و تجمع برخی آلوده کننده ها مانند فلزهای سنگین، ترکیبات سنتزی، پساب های هسته ای و غیره باعث نابودی برخی از اکوسیستم ها شده است. پساب حاصل از معدن کاری و استخراج و فراوری فلزها، مهم ترین منبع تولید آلودگی فلزهای سنگین به شمار می روند. فلز سنگین توریم یکی از پساب های تولید شده در صنایع هسته ای ناشی از فراوری توریم در سوخت هسته ای است که سبب ایجاد آلودگی زیست محیطی می شود [۱-۲]. این عنصر پس از ورود به بدن انسان وارد بافت های زیستی مثل کبد، طحال و مغز استخوان می شود و به صورت هیدروکسید رسوب می کند [۳].

بر این اساس، ضرورت حذف و بازیابی این عنصر با روشی مقرون به صرفه احساس می شود. روش های مختلفی برای جذب فلزهای سنگین مرسوم است که از جمله آن ها می توان به تبادل یون و استخراج با حلال اشاره کرد [۴، ۵]. اما روشی که عمده تاً برای جذب فلزهای سنگین از آب استفاده می شود، جذب سطحی است [۶]. مواد مختلفی به شکل جاذب به منظور جذب توریم استفاده شده است که می توان به کربن فعال، زئولیت ها [۷]، گیسیت [۸]، آلومینا و سیلیکا [۹] و پودرهای غربال مولکولی [۱۰] اشاره کرد. با توجه به قیمت بالای این جاذب ها، پژوهشگران به سمت استفاده از زیست توده ها، و به خصوص ضایعات کشاورزی به صورت جاذب های زیستی گرایش پیدا کرده اند. جاذب های زیستی مزایای بسیاری همانند قیمت ارزان، بازدهی بالا، کم بودن لجن های بیولوژیکی و شیمیایی، قابلیت بازیابی جاذب و قابلیت بازیابی فلزها دارند [۱۱-۱۳].

در این پژوهش، از پوست پرتقال که ماده ای ارزان و در دسترس است، برای جذب زیستی توریم در یک ستون بستر ثابت استفاده شده است. ترکیبات پوست پرتقال اصولاً شامل پکتین، سلولز، و همی سلولز است. این مواد شامل گروه های عاملی مختلف مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و غیره اند که نقش مهمی در جذب فلزهای سنگین دارند [۱۴]. در دهه های اخیر، مطالعاتی بر روی جذب سایر فلزهای سنگین با استفاده از پوست پرتقال انجام گرفته است [۱۵-۱۸]. در این پژوهش ها، جذب فلزهای

سنگین بر روی پوست پرتقال به صورت ناپیوسته [۱۸] و یا با استفاده از ستون بستر ثابت انجام شده است.

هدف مقاله حاضر، ارزیابی توان و ظرفیت پوست پرتقال در جذب زیستی ستونی توریم و اثر متغیرهای فرایندی همانند اندازه ذرات جاذب، نرخ جریان و غلظت محلول توریم ورودی به ستون، و ارتفاع جاذب در ستون بستر ثابت بر روی میزان جذب توریم است.

۲. تئوری

لازمه ی طراحی صحیح و خالی از نقص فرایندهای ستونی جذب سطحی، پیش بینی پروفایل غلظت - زمان یا همان منحنی شکست برای جریان خروجی از ستون است. زمان شکست نشان دهنده ی مدت زمان پیشرفت جذب تا هنگامی است که غلظت خروجی ستون به ۰/۰۵ غلظت ورودی می رسد. نقطه ی خستگی، زمانی است که غلظت خروجی از ستون به ۰/۹۵ غلظت ورودی می رسد و عملیات ستونی پایان می یابد. برای به دست آوردن ظرفیت جذب توریم در ستون، ابتدا مساحت بالای نمودار منحنی عبور با استفاده از رابطه ی $\int_0^{V_E} (1 - C/C_0) dV$ محاسبه می شود (V_E حجم کل محلول عبوری از ستون است که جاذب به حالت اشباع می رسد). با ضرب کردن C_0 در این مقدار، میزان فلز جذب شده بر روی جاذب در طول عملکرد ستون به دست می آید. با تقسیم میزان فلز جذب شده به وزن جاذب مورد استفاده، ظرفیت جذب ستون [رابطه ی (۱)] به دست می آید [۱۹]:

(۱)

$$q_{exp} = \frac{C_0}{M} \int_0^{V_E} (1 - \frac{C}{C_0}) dV$$

که M وزن جاذب (گرم) است. V حجم محلول عبوری از ستون (L)، C غلظت محلول خروجی از ستون (mg/L)، و C_0 غلظت محلول ورودی به ستون (mg/L) است.

هم چنین مقدار کل توریم عبوری از ستون از معادله ی زیر حاصل می شود [۱۹]:



ها به دست آمده است که به صورت رابطه‌ی (۵) ارائه شده است

[۲۱]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{q_0 C_0 Q}{q_0 M} \right) t^\alpha} \quad (5)$$

در این رابطه C_0 و C به ترتیب غلظت محلول ورودی به ستون و خروجی از ستون (mg/L) است. Q نرخ جریان محلول (mL/min)، q_0 ظرفیت جذب بیشینه (mg/g)، M جرم جاذب خشک (g)، t زمان (h) و a پارامتر تجربی یان هستند.

مدل مقدار- پاسخ اصلاح شده، خطای ناشی از استفاده از مدل توماس به خصوص در زمان‌های پایین و بالای نمودار را کمینه می‌کند. رابطه‌ی ارائه شده برای این مدل به صورت زیر است [۱۳]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (C_0 V_e / q_0 M)^{a_{MDR}}} \quad (6)$$

در این رابطه، C_0 و C غلظت در جریان خروجی و جریان ورودی به ستون (mg/L)، V_e حجم محلول عبوری از ستون (L)، M جرم جاذب (g)، q_0 ظرفیت جذب بیشینه، و a_{MDR} ثابت این مدل است.

به منظور مقایسه‌ی نتایج آزمایشگاهی با داده‌های پیش‌بینی شده با مدل، می‌توان از درصد متوسط خطا (E)، که مربوط به تطابق این نتایج است و از رابطه‌ی (۷) به دست می‌آید، استفاده کرد [۲۲]:

$$E\% = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{\left(\frac{C}{C_0} \right)_{exp} - \left(\frac{C}{C_0} \right)_{model}}{\left(\frac{C}{C_0} \right)_{exp}} \right|}{N} \times 100 \quad (7)$$

در رابطه‌ی بالا زیرنویس "exp." مربوط به داده‌های آزمایشگاهی، زیرنویس "model" مربوط به مقادیر پیش‌بینی مدل، و N تعداد داده‌ها را نشان می‌دهند.

(۲)

$$W_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000}$$

درصد جذب کل توریم از تقسیم رابطه‌ی $\int_0^{V_e} (1 - C/C_0) dV$ بر مجموع کلی توریم عبوری از ستون بستر ثابت به دست می‌آید. به عبارت دیگر درصد جذب فلز برابر مقدار فلز جذب شده (Mq_{exp}) به کل فلز گذرانده شده از ستون (W_{total}) است. درصد جذب کل توریم به صورت رابطه‌ی (۳) است [۱۹]:

(۳)

$$R = \frac{Mq_{exp}}{W_{total}} \times 100$$

۱.۲ مدل‌سازی

برای تجزیه و تحلیل منحنی شکست در ستون جذب و تطابق داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، به کمک نرم‌افزار متلب با مدل‌های توماس، یان و مقدار- پاسخ اصلاح شده (MDR) برازش (به صورت غیرخطی) انجام، و پارامترهای هر مدل محاسبه شد.

مدل توماس می‌تواند با توجه به اطلاعات آزمایش منحنی شکست یعنی پروفایل زمان و غلظت خروجی، منحنی شکست تئوری را پیش‌بینی کند و براین اساس، مقدار فلز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در ستون را تعیین کند. بیان ریاضی مدل توماس به شکل زیر است [۲۰]:

(۴)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq_0 k_{Th}}{Q} - \frac{C_0 k_{Th} t}{1000}\right)}$$

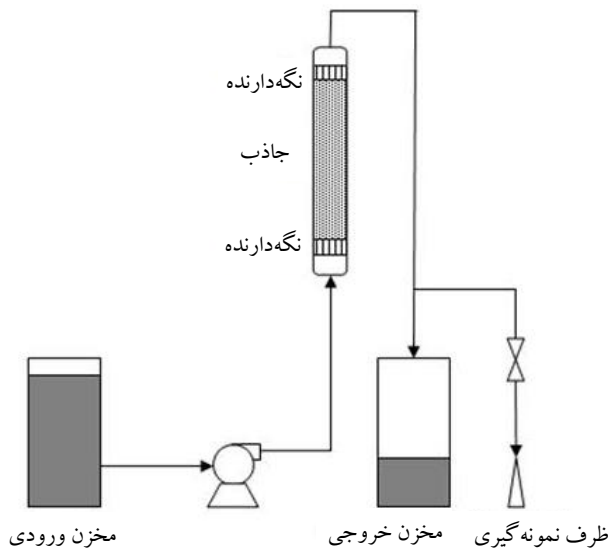
C_0 و C (mg/L) غلظت یون فلز به ترتیب در جریان ورودی و خروجی‌اند. k_{Th} ثابت توماس ((1/(g.min))، Q نرخ جریان (mL/min)، q_0 ظرفیت جذب بیشینه (mg/g)، M جرم جاذب (g) و t زمان (min) است.

یان و همکارانش معادله جدیدی برای مدل‌سازی ستون‌های جذب برای جذب فلزهای سنگین از محلول‌های آبی پیشنهاد دادند. این مدل براساس آنالیز آماری داده‌ها و برخی ساده‌سازی-



روی میزان جذب تحت شرایط ارتفاع بستر ۶cm و دبی عبوری ۳mL/min استفاده شد.

خروجی ستون نمونه برداری شده و غلظت توریم با دستگاه ICP در زمان های معین تعیین شد. به منظور افزایش دقت، تمامی آزمایش ها ۲ بار تکرار، و از میانگین داده ها استفاده شد.



شکل ۱. طرح واره ی تجهیزات آزمایشگاهی جریان پیوسته.

۴.۳ بررسی سازوکار جذب

به منظور تعیین گروه های عاملی مؤثر در جذب توریم موجود در جاذب، آنالیز FTIR انجام گرفت. برای بررسی سازوکار غالب در جذب زیستی، آنالیز XRF برای مشخص شدن نوع و درصد عناصر موجود در جاذب مورد استفاده، قبل و بعد از جذب توریم انجام شد. آزمایش تعیین غلظت یون های کلسیم و پتاسیم موجود در محلول خروجی از ستون با گذشت زمان، برای بررسی سازوکار غالب در جذب زیستی، بررسی شد. هم چنین pH محلول خروجی از ستون در غلظت های اولیه ی مختلف، با شروع فرایند جذب و با گذشت زمان اندازه گیری شد.

۴. نتایج

۱.۴ اثر اندازه ی ذرات جاذب

در شکل ۲، منحنی های شکست برای جاذب با اندازه ی ذرات ۰.۴ تا ۰.۸، ۰.۸ تا ۱.۲۵mm و ۱.۲۵ تا ۲mm ارائه شده

۳. مواد و روش ها

۱.۳ مواد

نمک نترات توریم $[Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O]$ ، اسید کلریدریک، اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان (Merck) خریداری شد. در این پژوهش از پوست پرتقال شمال ایران به عنوان جاذب استفاده شده است.

۲.۳ آماده سازی جاذب

ابتدا پوست های پرتقال سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شدند و سپس به تکه های کوچک خرد و برای خشک شدن در درون آون در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲۴h قرار گرفتند. پوست های خشک شده با استفاده از آسیاب گلوله ای خرد، و با الک های استاندارد در اندازه های ۰.۴ تا ۰.۸، ۰.۸ تا ۱.۲۵mm و ۱.۲۵ تا ۲mm دانه بندی، و برای آزمایش های جذب استفاده شدند.

۳.۳ آزمایش های پیوسته ی جذب زیستی ستونی

برای انجام آزمایش های پیوسته از یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته استفاده شد. این ستون شامل یک لوله ی شیشه ای به قطر ۱/۵ و ارتفاع ۱۵cm است (شکل ۱). آزمایش های پیوسته در دمای محیط ($25^\circ C$)، و pH بهینه ی (۳/۸) به دست آمده از آزمایش های ناپیوسته [۱۸] انجام شد. به منظور دستیابی به اندازه ی بهینه ی ذرات جاذب، آزمایش ها در ۳ مرحله با اندازه های جاذب

(۰.۴ تا ۰.۸)، (۰.۸ تا ۱.۲۵mm) و (۱.۲۵ تا ۲mm) در غلظت اولیه ی ۵۵mg/L محلول توریم، دبی عبوری محلول حاوی توریم ۱/۵mL/min و ارتفاع بستر ۶cm انجام شد. به منظور بررسی اثر نرخ جریان محلول عبوری از ستون بر روی میزان جذب، سری دیگری از آزمایش ها، در نرخ جریان های ۱/۵ تا ۶mL/min انجام شد. برای بررسی تأثیر ارتفاع بستر جاذب بر روی عملکرد و میزان جذب ستون، آزمایش های دیگری در نرخ جریان ۳mL/min، غلظت ۵۵ppm، و در ۳ ارتفاع ۰.۴، ۶ و ۸cm انجام شد. هم چنین محلول توریم با غلظت های اولیه ۳۰ تا ۹۰mg/L، برای بررسی اثر غلظت اولیه ی محلول توریم بر

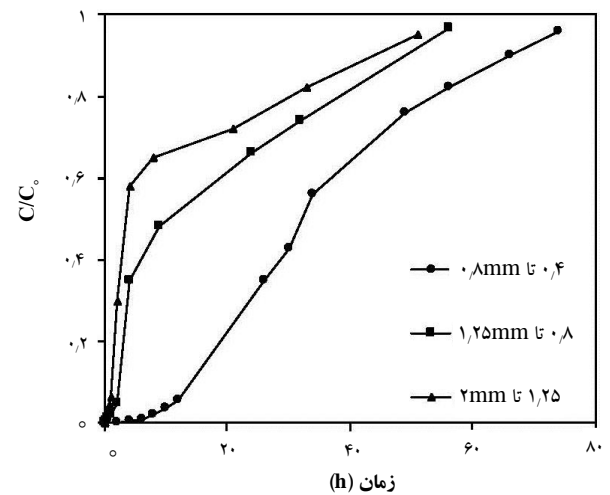


یافته است. هم‌چنین ظرفیت جذب ستون در نرخ جریان ۱٫۵ نسبت به دو نرخ جریان دیگر بیش‌تر است. این حالت به دلیل زمان اقامت کم‌تر جذب‌شونده در ستون در نرخ‌های جریان ۳ و ۶mL/min است (به همین دلیل منحنی‌های عبور مربوط به این دو نرخ جریان با شیب تندتری نسبت به نرخ جریان ۱٫۵mL/min به حالت اشباع می‌رسند).

جدول ۱. شرایط عملیاتی و نتایج تجربی حاصل از نمودارهای شکست توریم در pH=۳٫۸ و دمای ۲۵ °C

جذب فلز	Q _{exp} (mg/g)	نقطه‌ی اشباع (min)	نقطه‌ی شکست (min)	اندازه‌ی جاذب (mm)	دی-غلظت-ارتفاع (cm-mg/L-mL/min)
۴۸٫۷۴	۸۷٫۷۰	۴۴۴۰	۶۸۲٫۱	۰٫۴-۰٫۸	۶-۵۵-۱٫۵
۳۲٫۸۲	۳۹٫۵۶	۳۳۶۰	۱۲۰	۰٫۸-۱٫۲۵	۶-۵۵-۱٫۵
۲۷٫۷۲	۲۸٫۰۰	۳۰۶۰	۵۰	۱٫۲۵-۲	۶-۵۵-۱٫۵
۳۸٫۴۰	۷۳٫۴۳	۲۶۷۰	۲۷۶	۰٫۴-۰٫۸	۶-۵۵-۳
۲۶٫۵۸	۵۸٫۲۹	۱۵۱۵	۶۱٫۲	۰٫۴-۰٫۸	۶-۵۵-۶
۳۲٫۸۳	۶۱٫۰۳	۱۵۶۲	۸۱٫۵	۰٫۴-۰٫۸	۴-۵۵-۳
۳۶٫۶۷	۷۱٫۱۱	۳۹۰۰	۳۷۷٫۸	۰٫۴-۰٫۸	۸-۵۵-۳
۳۸٫۰۰	۶۱٫۷۰	۳۷۲۸٫۹	۳۶۹٫۵	۰٫۴-۰٫۸	۶-۳۰-۳
۴۱٫۹۱	۷۹٫۱۰	۱۷۴۰	۲۰۱٫۷	۰٫۴-۰٫۸	۶-۹۰-۳

است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که جاذب با اندازه‌ی ذرات ۰٫۴ تا ۰٫۸mm، بیش‌ترین درصد جذب (۴۸٫۷۴٪) و ظرفیت جذب (۸۷٫۷mg/g) را دارد. با کاهش اندازه‌ی ذرات جاذب، سطح مخصوص جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه جایگاه‌های فعالی که در فرایند جذب تأثیر دارند بیش‌تر می‌شود. در طول فرایند جذب، برای جاذب‌های با اندازه‌ی ذرات کم‌تر، یون‌های فلزی بیش‌تری درون سایت‌های فعال شیمیایی جاذب جای‌گزین



شکل ۲. نمودار شکست بستر برای جذب پیوسته‌ی توریم در اندازه‌های مختلف ذرات جاذب در pH=۳٫۸ و دمای ۲۵ °C.

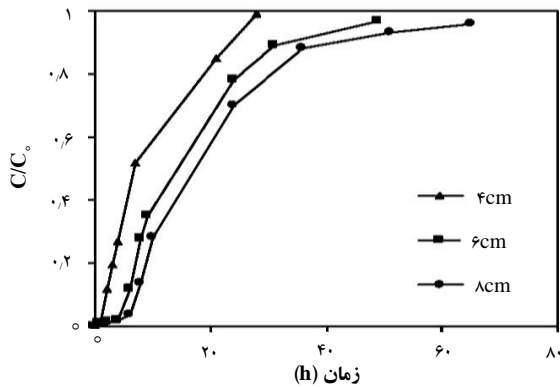
می‌شوند و در نتیجه میزان جذب و زمان رسیدن به نقطه‌ی اشباع افزایش می‌یابد. بنابراین مطابق شکل ۲، می‌توان گفت که زمان نقطه‌ی شکست با افزایش اندازه‌ی ذرات جاذب کاهش می‌یابد. اگر اندازه‌ی ذرات جاذب کم‌تر از اندازه ۰٫۴ تا ۰٫۸mm انتخاب شده باشند، به دلیل چگالی کم، مقاومت مکانیکی پایین، اندازه‌ی ذرات کوچک و استحکام کم، مشکلاتی از قبیل باد کردن (تورم) و کلوخه شدن جاذب و ایجاد آفت فشار بالا ایجاد می‌شوند. بنابراین جاذب با اندازه‌ی ۰٫۴ تا ۰٫۸mm به عنوان اندازه‌ی مناسب عملیاتی به منظور انجام فرایند جذب زیستی انتخاب شد.

۲.۴ اثر افزایش نرخ جریان

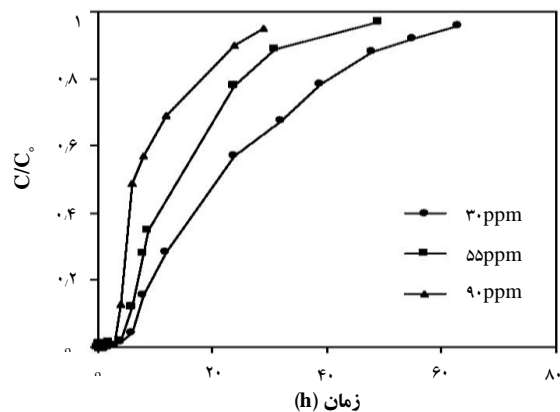
هر ۳ منحنی عبوری به دست آمده از انجام این آزمایش در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که از جدول ۱ و شکل ۳ پیداست، زمان شکست، زمان اشباع و درصد جذب توریم (جدول ۱) با افزایش نرخ جریان از ۱٫۵ به ۶mL/min کاهش



با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می شود که هر چه غلظت محلول یون توریم در ورودی ستون کم تر باشد، ظرفیت جذب ستون نیز کم تر، منحنی شکست کشیده تر و شیب نمودار شکست کم تر می شود. اما همان طور که در شکل ۵ و جدول ۱ نیز مشخص است نقاط شکست و تخلیه ی ستون در زمان های طولانی تری رخ می دهند.



شکل ۴. نمودار شکست بستر برای جذب پیوسته ی توریم در ارتفاع بسترهای مختلف در $\text{pH}=3.8$ و دمای 25°C .

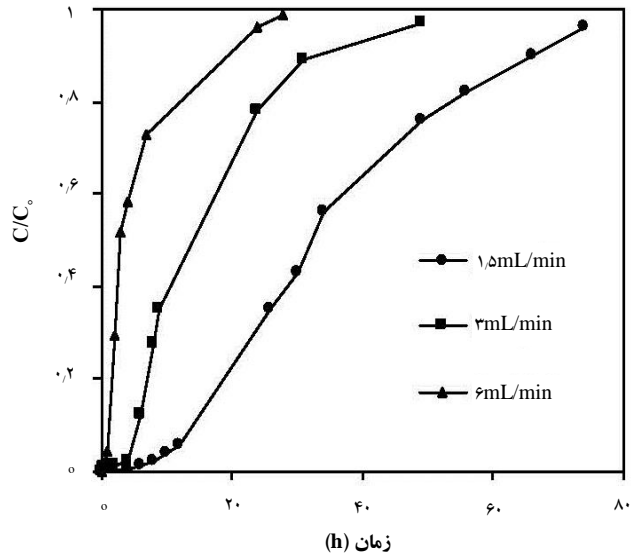


شکل ۵. نمودار شکست بستر برای جذب پیوسته ی توریم در غلظت های ورودی مختلف در $\text{pH}=3.8$ و دمای 25°C .

۵.۴ مدل سازی نمودارهای شکست

۱.۵.۴ مدل توماس

منحنی های شکست به دست آمده از مدل توماس به همراه نتایج آزمایشگاهی برای مقایسه در شکل ۶ نشان داده شده اند. هم چنین ثابت توماس، بیشینه ظرفیت جذب، ظرفیت جذب به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی، ضریب رگرسیون و درصد خطای نسبی در جداول ۲ و ۳ ارائه شده اند. با توجه به نتایج مربوط به مدل سازی، با استفاده از مدل توماس معلوم می شود که ثابت توماس (k_{Th}) با



شکل ۳. نمودار شکست بستر برای جذب پیوسته ی توریم در نرخ جریان های مختلف در $\text{pH}=3.8$ و دمای 25°C .

۳.۴ اثر افزایش ارتفاع

هر ۳ منحنی عبور به دست آمده از انجام این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده اند. ظرفیت جذب در سه ارتفاع ۴، ۶ و ۸cm از جذب به ترتیب ۶۱.۰۳، ۷۳.۴۳ و ۷۱.۱۱mg/g به دست آمد (جدول ۱). چنان که از شکل ۴ و جدول ۱ مشاهده می شود، با افزایش ارتفاع بستر، زمان شکست و زمان اشباع بیش تر، و شیب نمودار کم تر می شود. این موضوع به دلیل وجود جای گاه های پیوندی بیش تر جذب در ارتفاع های بیش تر است. در ارتفاع کم بستر (۴cm)، پراکندگی محوری در ستون غالب، و نفوذ یون های توریم کم تر می شود. در این جا زمان کافی برای نفوذ حل شونده، در جذب وجود ندارد و در نتیجه ظرفیت جذب، حجم تصفیه شده و درصد جذب کم تر می شوند.

۴.۴ اثر افزایش غلظت ورودی

مطابق جدول ۱، میزان ظرفیت جذب به دست آمده از داده های آزمایشگاهی برای غلظت های ۳۰، ۵۵ و ۹۰mg/L (نرخ جریان ۳mL/min و ارتفاع ۶cm) به ترتیب برابر ۶۱.۷، ۷۳.۴۳ و ۷۹.۱mg/g است. منحنی های عبور به دست آمده از انجام این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده اند.

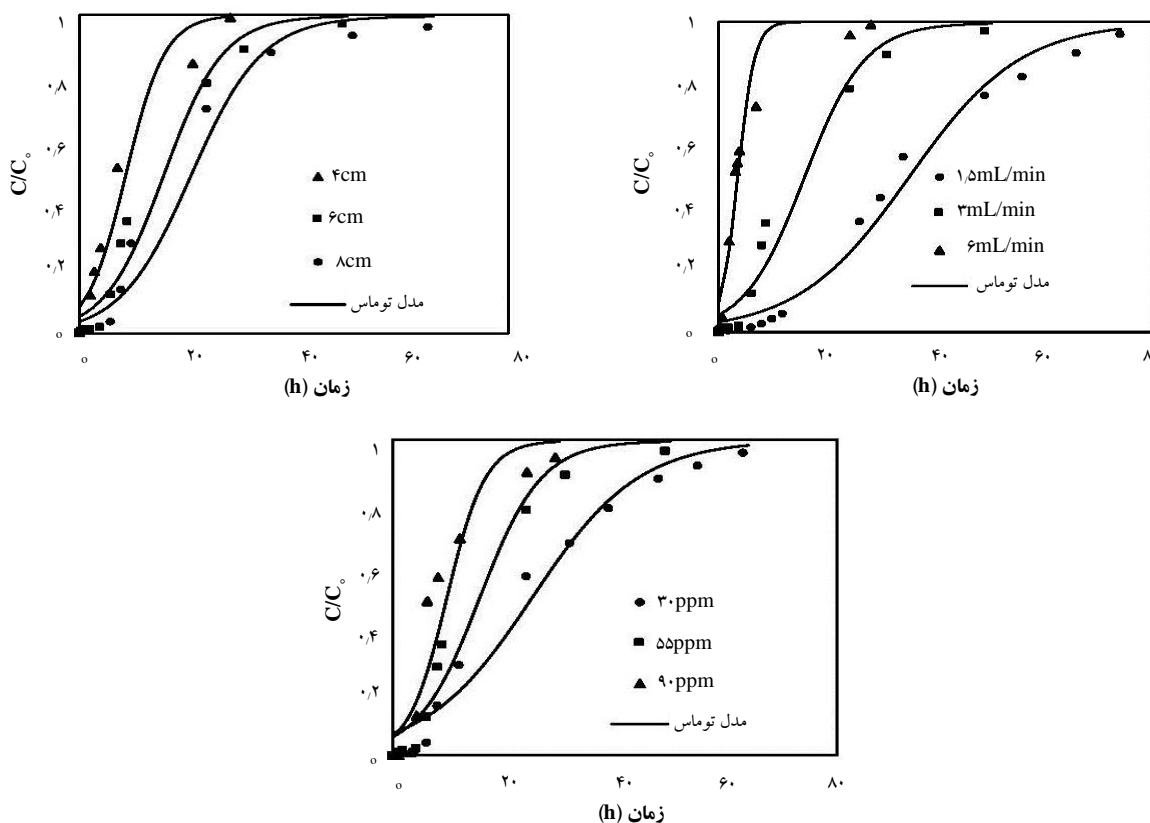


افزایش اندازه‌ی ذرات جاذب و نرخ جریان افزایش، اما با افزایش ارتفاع بستر کاهش می‌یابند.

۲.۵.۴ مدل یان

پارامترهای به دست آمده و هم‌چنین نتایج حاصل از مدل به همراه نتایج تجربی در شکل ۷ و جداول ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می‌شود که مدل یان تطابق خیلی خوبی با داده‌های تجربی دارد. طبق نتایج مدل یان، پارامتر a با افزایش نرخ جریان کاهش، و با افزایش ارتفاع بستر افزایش، و با افزایش اندازه‌ی ذرات جاذب کاهش می‌یابد.

۳.۵.۴ مدل میزان جواب اصلاح شده (MDR) نتایج حاصل در شکل ۸ و جداول ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. مطابق جدول ۲ و شکل ۸ می‌توان گفت این مدل نتایج خوبی را در همه‌ی شرایط عملیاتی به ما می‌دهد. با توجه به نتایج a_{MDR} ، با افزایش اندازه‌ی ذرات جاذب و دبی، کاهش، و با افزایش غلظت و ارتفاع افزایش می‌یابد و مقادیر q_0 در همه‌ی موارد از مقادیر تجربی کم‌تر است.



شکل ۶. نمودارهای شکست بستر برای جذب پیوسته‌ی توریم در شرایط عملیاتی مختلف به همراه مدل توماس در $pH=3.8$ و دمای $25^\circ C$.

جدول ۲. شرایط عملیاتی، ثابت‌ها و خطای مدل‌های توماس، یان و MDR ($pH=3.8$) دمای $25^\circ C$ و جاذب با اندازه‌ی ذرات 0.4 تا $0.8mm$

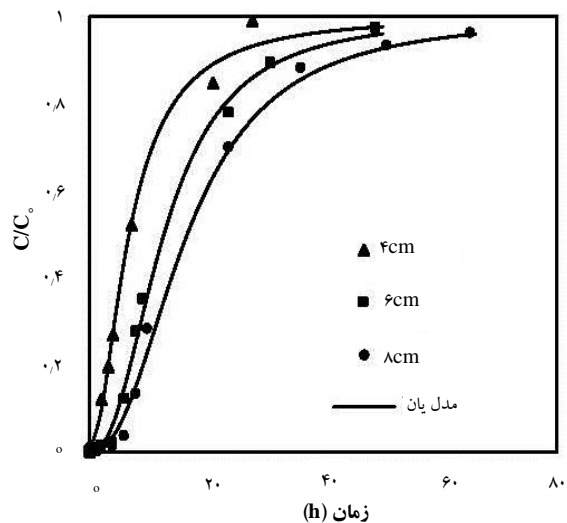
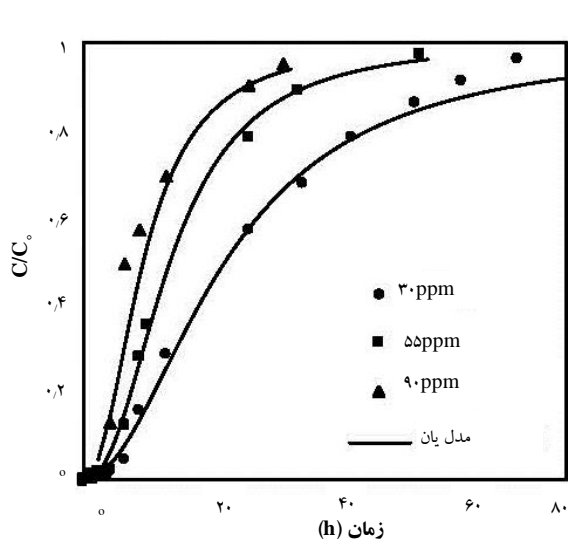
توماس				MDR				یان				دبی	ارتفاع	غلظت
q_0	k_{Th}	R^2	% ϵ	q_0	a	R^2	% ϵ	q_0	a	R^2	% ϵ			
۸۵,۰۲	۰,۰۲۹۸۱	۰,۹۸۲۶	۴۶,۱	۸۲,۳	۳,۰۳۴	۰,۹۹۹۶	۲۵,۱۹	۷۸,۵۲	۲,۹۶۱	۰,۹۹۸۳	۱۸,۰۷	۵۵	۶	۱,۵
۶۸,۲۲	۰,۰۵۴۷۹	۰,۹۶۸۴	۶۶,۴۲	۵۴,۹۱	۲,۲۹۴	۰,۹۹۵۸	۴۱,۴	۵۴,۹۱	۲,۲۹۴	۰,۹۹۵۳	۲۱,۱	۵۵	۶	۳
۳۰,۴۴	۰,۱۹۵۵	۰,۹۳	۴۱,۷	۳۱,۵۶	۱,۵۸۲	۰,۹۸۲۲	۲۰,۷۷	۲۸,۷۵	۱,۶۴	۰,۹۸۷۷	۴۱	۵۵	۶	۶
۵۵,۱۹	۰,۰۸۳۴۴	۰,۹۶۹۳	۵۷,۳	۴۵,۵	۱,۷۷۵	۰,۹۹۲۷	۳۱,۴۲	۴۳,۱۵	۱,۸۱۸	۰,۹۹۳۹	۲۹,۳۵	۵۵	۴	۳
۶۶,۳۷	۰,۰۴۵۶۴	۰,۹۶۹۸	۴۷,۲	۵۳,۶۵	۲,۲۹۸	۰,۹۹۵۴	۳۴,۸۸	۵۳,۶۵	۲,۲۹۸	۰,۹۹۵۴	۳۰,۳۳	۵۵	۸	۳
۵۹,۶۰	۰,۰۵۸۱۲	۰,۹۶۴۵	۷۰,۴	۵۰,۲	۲,۰۱۳	۰,۹۹۴۸	۲۱	۴۸,۸۶	۱,۹۸۸	۰,۹۹۵۱	۲۵,۴	۳۰	۶	۳



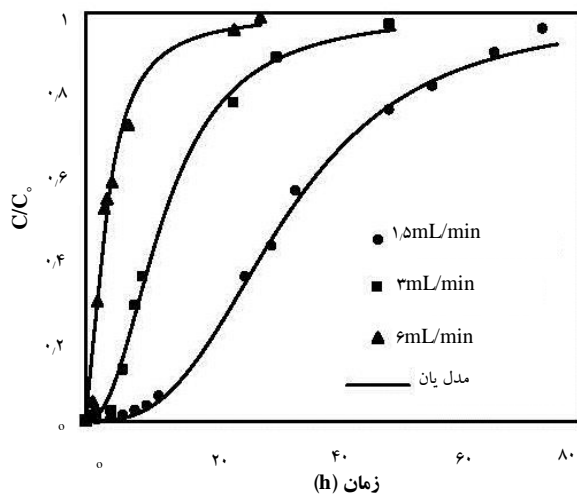
۶۹٫۲۹	۰٫۰۵۳۶	۰٫۹۰	۱۰۲	۵۲٫۹	۲٫۴۱	۰٫۹۷۵	۳۸	۶۱٫۳	۲٫۱۶۲	۰٫۹۶۱	۴۲	۹۰	۶	۳
-------	--------	------	-----	------	------	-------	----	------	-------	-------	----	----	---	---

جدول ۳. ثابت‌ها و خطای مدل‌های توماس، یان و MDR براساس اندازه‌ی ذرات (pH=۳٫۸، دمای ۲۵°C، دبی ۱٫۵ mL/min، غلظت اولیه ۵۵mg/L و ارتفاع ۶cm)

توماس				MDR				یان				اندازه‌ی ذرات
q _۰	k _{Th}	R ^۲	% ε	q _۰	a	R ^۲	% ε	q _۰	a	R ^۲	% ε	
۸۵٫۰۲	۰٫۰۲۹۸۱	۰٫۹۸۲۶	۴۶٫۱	۸۲٫۳	۳٫۰۳۴	۰٫۹۹۶	۲۵٫۱۹	۷۸٫۵۲	۲٫۹۶۱	۰٫۹۹۸۳	۱۸٫۰۷	۰٫۴-۰٫۸
۶۸٫۲۲	۰٫۰۵۴۷۹	۰٫۹۶۸۴	۶۶٫۴۲	۵۴٫۹۱	۲٫۲۹۴	۰٫۹۹۵۸	۴۱٫۴	۵۴٫۹۱	۲٫۲۹۴	۰٫۹۹۵۳	۲۱٫۱	۰٫۸-۱٫۲۵
۳۰٫۴۴	۰٫۱۹۵۵	۰٫۹۳	۴۱٫۷	۳۱٫۵۶	۱٫۵۸۲	۰٫۹۸۲۲	۲۰٫۷۷	۲۸٫۷۵	۱٫۶۴	۰٫۹۸۷۷	۴۱	۱٫۲۵-۲



شکل ۷. نمودارهای شکست بستر برای جذب پیوسته‌ی توریم در تحت شرایط عملیاتی مختلف به همراه مدل یان در pH=۳٫۸ و دمای ۲۵°C.



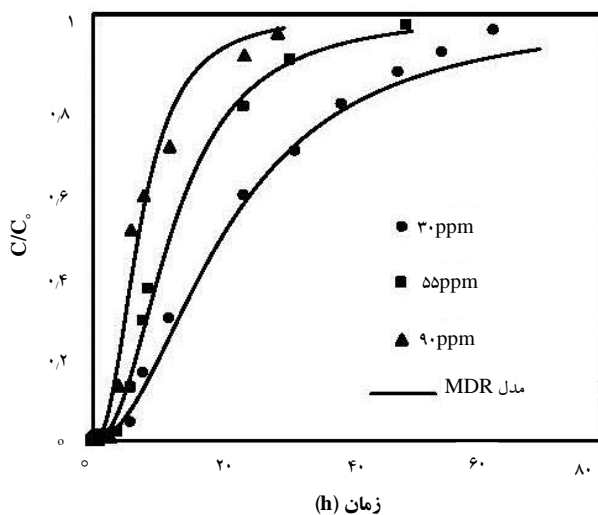
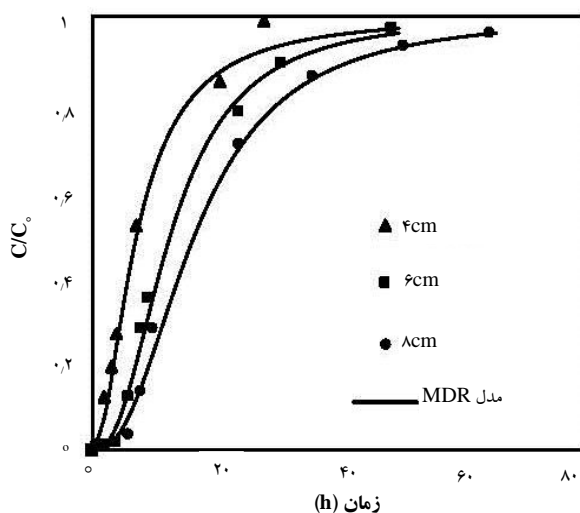
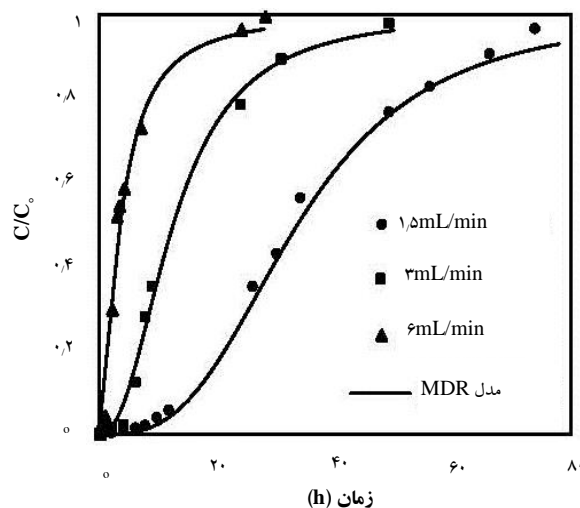


۶.۴ بررسی سازوکار جذب زیستی توریم

طیف FTIR پوست پرتقال در شکل ۹ نشان داده شده است. در تمام طیف‌های FTIR، قله‌ی مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH) بین 3424 تا 3450 cm^{-1} ، پیوند غیر یونی C=O موجود در اسیدهای کربوکسیلیک در محدوده‌ی 1735 تا 1750 cm^{-1} ، پیوند متقارن و نامتقارن C=O موجود در گروه یونی کربوکسیلیک در محدوده‌ی 1617 تا 1637 cm^{-1} ، و ارتعاش متقارن گروه یونی کربوکسیلیک در محدوده‌ی 1300 تا 1500 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۲۰].

قله‌ی نمایش داده شده در 3440 cm^{-1} حضور هیدروژن آزاد یا پیوند O-H موجود در الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها که در پکتین، سلولز و لیگنین موجود در سطح جاذب زیستی حضور دارند را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود این قله در پوست پرتقال بعد از جذب به اندازه‌ی ۸ واحد تغییر کرده است که نشان‌دهنده‌ی تأثیر این گروه عاملی در جذب توریم است. قله‌ی 1741 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O موجود در گروه‌های غیر یونی کربوکسیل (-COOH) و پیوند -COOCH_3 و یا به استر یا کربوکسیلیک است [۲۰]. پیوند C-O در قله‌های 1062 تا 1070 cm^{-1} مشاهده می‌شوند که ناشی از گروه C-OH مربوط به گروه‌های الکلی و کربوکسیلیک اند [۲۳]. با توجه به طیف FTIR پوست پرتقال، تأثیر گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل که به وفور در این جاذب وجود دارند، در جذب توریم مشخص است. جذب توریم روی پوست پرتقال به احتمال قوی ناشی از جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین این گروه‌های عاملی و کاتیون فلزی است. گروه عاملی کربوکسیلیک،

برای مشخص شدن نوع و درصد عناصر موجود در جاذب مورد استفاده، از این جاذب قبل و بعد از اشباع شدن با توریم آنالیز XRF گرفته شده است. نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که درصد یون کلسیم و پتاسیم بعد از جذب به شدت کاهش، و از طرف دیگر با جذب توریم، درصد وزنی توریم در جاذب بعد از عمل جذب به شدت افزایش پیدا کرده است (۹۳٪ وزنی) و این



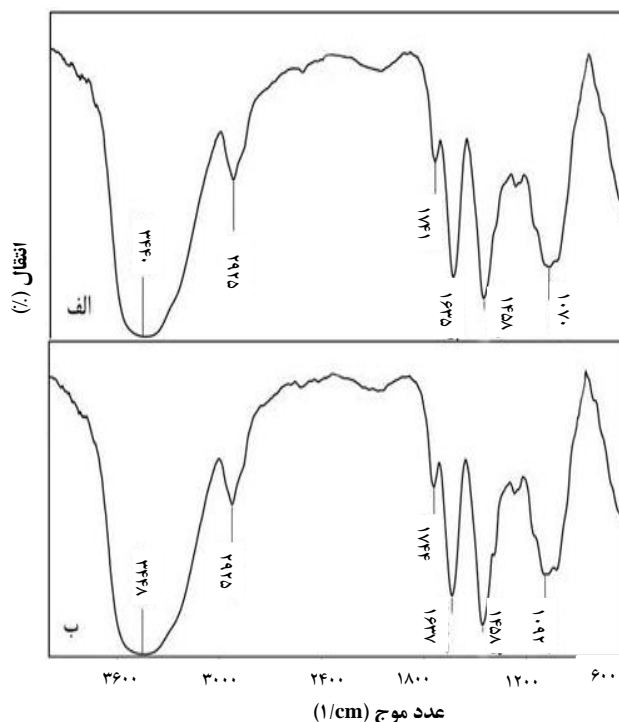
شکل ۸. نمودارهای شکست بستر برای جذب پیوسته‌ی توریم در تحت شرایط عملیاتی مختلف به همراه مدل MDR در $\text{pH}=3.8$ و دمای 25°C .



اندازه گیری میزان غلظت یون های کلسیم و پتاسیم در نمونه های گرفته شده از محلول خروجی ستون نیز می توان در مورد سازوکار فرایند بحث کرد. برای تعیین غلظت یون های کلسیم و پتاسیم در محلول خروجی از ستون، آزمایش پیوسته در غلظت 90 mg/L با اندازه ی بهینه ی ذرات جاذب و هم چنین ارتفاع بستر 6 cm و دبی عبوری 3 mL/min انجام شد. تغییرات غلظت یون های کلسیم و پتاسیم در محلول خروجی از ستون نسبت به زمان در شکل ۱۰ نشان داده شده اند. مطابق این شکل مشخص می شود که یون های توریم جایگزین یون های کلسیم و پتاسیم شده اند زیرا در ابتدا که میزان جذب بالاست، مقدار یون های کلسیم و پتاسیم در محلول خروجی نیز زیاد است و به مرور زمان که از میزان جذب کاسته می شود، این مقادیر نیز در جریان خروجی کاسته می شوند. مطابق شکل ۱۰ و نتایج آنالیز XRF (جدول ۴)، مشخص می شود که تبادل یون، سازوکار غالب در جذب زیستی توریم با پوست پرتقال است.

هم چنین pH محلول خروجی از ستون، در غلظت های ۳۰، ۵۵ و 90 mg/L اندازه گیری شد. مطابق شکل ۱۱، pH محلول خروجی از ستون یک افزایش ناگهانی در شروع فرایند جذب دارد و سپس به مرور کاهش می یابد، و در نهایت به pH محلول ورودی ($3/8$) نزدیک می شود. این می تواند به دلیل جذب فلز توریم و آزاد شدن یون های Ca^{2+} و K^{+} از پوست پرتقال به محلول باشد. این مشاهده تأیید می کند که تبادل یون یکی از سازوکارهای اصلی جذب توریم با پوست پرتقال است.

یعنی یون های توریم جایگزین یون های کلسیم و پتاسیم شده است. با



شکل ۹. طیف FTIR پوست پرتقال قبل از جذب توریم (الف)، بعد از جذب توریم (ب).

جدول ۴. آنالیز XRF برای جاذب پوست پرتقال دانه ای (گرانوله) شده و اشباع شده با توریم

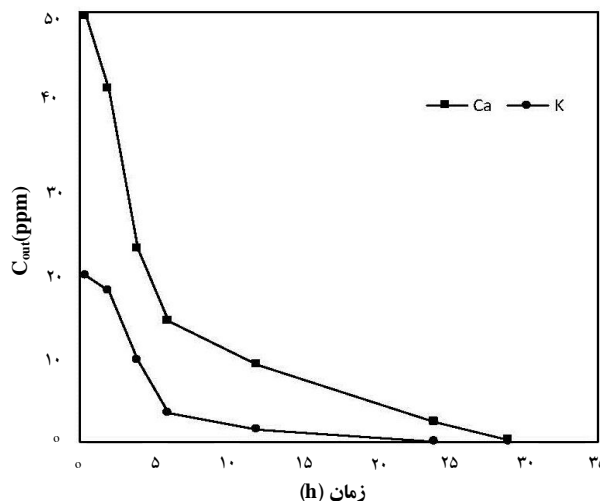
آنالیت	درصد وزنی	
	قبل جذب	بعد جذب
MgO	۲,۸۱	۱
Al ₂ O ₃	۲,۸۵	۰,۷۱
SiO ₂	۱۲,۹۲	۲
P ₂ O ₅	۲,۲۲	۰,۲۵
SO ₃	۶,۲۸	۰
Cl	۰,۶۷	۰
K ₂ O	۱۹,۸۵	۰
CaO	۴۴,۴۵	۱,۳۴
Fe ₂ O ₃	۰,۷۳	۰,۲۸
CuO	۰,۲۰	۰,۱۵
Zn	۰,۳۱	۰,۱۲
SrO	۰,۲۳	۰
ThO ₂	۰	۹۳



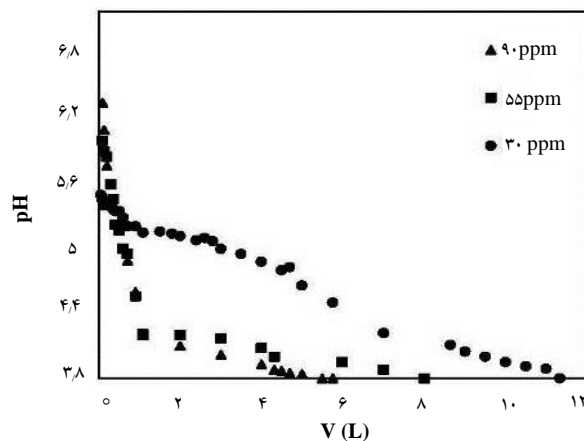
۵. نتیجه‌گیری

منحنی‌های شکست به دست آمده از جذب زیستی توریم تحت تأثیر اندازه‌ی ذرات جاذب، ارتفاع، غلظت ورودی و دبی ورودی است. مشاهده شد که با کاهش ارتفاع، افزایش اندازه‌ی ذرات جاذب و غلظت ورودی و افزایش دبی، نقطه‌ی شکست نمودار کاهش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش غلظت و دبی ورودی به بستر، میزان ظرفیت جذب به ترتیب زیاد و کم می‌شود. نمودارهای شکست به دست آمده از مدل‌ها با نتایج تجربی تطابق خوبی داشتند. با توجه به مدل‌سازی‌های انجام شده می‌توان گفت مدل‌های یان و MDR تطابق بهتری با نتایج تجربی دارند.

مطابق آنالیز FTIR به دست آمده از جاذب پوست پرتقال، گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل به وفور در این جاذب وجود دارند که در پیوند با فلز توریم شرکت می‌کنند. نتایج آنالیز XRF و غلظت یون‌های کلسیم و پتاسیم در محلول خروجی از ستون نشان داد که تبادل یون برای جذب توریم روی جاذب پوست پرتقال، سازوکاری غالب است.



شکل ۱۰. میزان یون‌های کلسیم و پتاسیم در جریان خروجی نسبت به زمان، با جاذب در اندازه‌ی ذرات ۰٫۴ تا ۰٫۸mm در pH=۳٫۸ (ارتفاع بستر ۶cm، غلظت ورودی ۹۰mg/L و نرخ جریان ورودی ۳ mL/min).



شکل ۱۱. تغییرات pH محلول خروجی از ستون در نرخ جریان ۳ mL/min و ارتفاع ۶cm.

مراجع

- [1] K. Furukawa, K. Arakawa, A road map for the realization of global-scale thorium breeding fuel cycle by single molten-fluoride flow, *Energy Conv. and Manag.* **49** (2008) 1832-1848.
- [2] M.S. Wickleder, B. Fourest P.K. Dorhout, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 4th edition, Springer, Vol. 1 (2010) 52-55.
- [3] K.C. Bhainsa, S.F. D'Souza, Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass, *J. Hazard. Mat.* **165** (2009) 670-676.
- [4] B. Volesky, *Sorption and Biosorption*, BV-Sorbex, Inc., Canada, (2003).
- [5] H.F. Walton, R.D. Rocklin, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
- [6] R. Keim, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Supplement, Cation-Exchange and Chromatography*, Springer-Verlag, Berlin, (1993).
- [7] N. Demirel, M. Merdivan, Thorium (IV) and uranium (VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methyl calixresorcinarene



- impregnated on a polymeric support, *Analytica Chimica Acta* **485** (2003) 213-219.
- [8] Z. Talip, M. Eral, U. Hicsonmez, Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite, *J. Environ. Radio.* **10** (2009) 139-143.
- [9] M. Metaxas, V. Kasselouri-Rigopoulou, P. Galiatsatou, C. Konstantopoulou, D. Oikonomou, Thorium removal by different adsorbents, *J. Hazard. Mat.* **97** (2003) 71-82.
- [10] A. Dyer, L.C. Jozefowicz, The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites, *J. Radio. Nucl. Chem.* **159** (1992) 47-62.
- [11] U. Kumar, Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review, *Scient. Res.and Essay* **1** (2006) 33-37.
- [12] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manag.* **92** (2011) 407-418.
- [13] M. Ghasemian, A.R. Keshtkar, R. Dabbagh, S.J. Safdari, Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling, *J. Hazard. Mat.* **189** (2011) 141-149.
- [14] D. Lu, Q. Cao, X. Li, X. Cao, F. Luo, W. Shao, Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents, *Hydrometallurgy* **95** (2009) 145-152.
- [15] S. Schiewer, M. Iqbal, The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectin acid, *J. Hazard. Mat.* **177** (2010) 899-907.
- [16] A. Chatterjee, S. Schiewer, Biosorption of Cadmium (II) Ions by Citrus Peels in a Packed Bed Column: Effect of Process Parameters and Comparison of Different Breakthrough Curve Models', *Clean-Soil Air Water* **39** (2011) 874-881.
- [17] A.B. Perez Marin, M.I. Aguilar, V.F. Meseguer, J.F. Ortuno, J. Saez, M. Llorens, Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus Sinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chem. Eng. J.* **155** (2009) 199-206.
- [18] A. Movafaghpour, Kinetic and isotherm studies for biosorption of Thorium on orange peel, Tehran University, M.SC. Thesis (2013).
- [19] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *J. of Hazard. Mat.* **135** (2006) 328-336.
- [20] M. R. Lasheen, N. S. Ammar, H. S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sciences* **14** (2012) 202-210.
- [21] Thomas, H. C., Heterogeneous ion exchange in following system, *J. Am. Chem. Sec.* **66** (1994) 1646-1664.
- [22] Z. Aksu, F. Gonen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Bioch.* **39** (2004) 599-613.
- [23] R. Gnanasambandam, A. Proctor, Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chem.* **68** (2000) 327-332.