



## بررسی دینامیک جذب‌زیستی اورانیم (VI) در ستون بستر ثابت: محاسبه مقاومت‌های انتقال جرمی و شناسایی مرحله کنترل‌کننده فرایند

هژبر صحبت‌زاده، علیرضا کشتکار\*، جابر صفدری

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران  
\*Email: akeshkar@aeoi.org.ir

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۹/۲۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۲/۲۰

### چکیده

در پژوهش حاضر، مقاومت‌های انتقال جرمی مراحل مختلف جذب‌زیستی اورانیم توسط جاذب‌زیستی *Pseudomonas putida @ Chitosan* درون ستون بستر ثابت محاسبه شد. تشریح پارامترهای دینامیکی در قالب اعداد بدون بعد نشان داد که عدد بایوت در تمامی آزمایش‌ها بزرگ‌تر از ۳۰ است که تأییدکننده نرخ بالای انتقال جرم از فیلم مایع در مقایسه با نفوذ درون‌ذره‌ای می‌باشد. افزایش نیروی محرکه انتقال جرم در عرض فیلم مایع از طریق افزایش در غلظت خوراک و کاهش ضخامت فیلم مایع از طریق کاهش اندازه جاذب موجب کاهش مقاومت انتقال جرم فیلم مایع شد. هم‌چنین افزایش ارتفاع بستر و کاهش اندازه جاذب موجب افزایش عدد پکلت شد که به معنی کوتاه شدن ضخامت ناحیه انتقال جرمی درون ستون و کاهش مقاومت پراکندگی محوری می‌باشد. ساختار جاذب‌زیستی باعث شد تا شار نفوذ حفره‌ای در مقایسه با شار نفوذ سطحی قابل صرف‌نظر کردن باشد و عملاً فرایند نفوذ درون‌ذره‌ای از نوع نفوذ سطحی باشد. نتایج ثابت کرد که مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای در تمامی آزمایش‌ها چندین برابر مقاومت فیلم مایع و مقاومت پراکندگی محوری بوده و مرحله کنترل‌کننده فرایند می‌باشد. به دلیل تأثیرپذیری کم نفوذ درون‌ذره‌ای از تغییر شرایط عملیاتی، بازدهی ستون تنها با زمان ماند فرایند و در محدوده صفر تا ۵۳٪ تغییر کرد.

**کلیدواژه‌ها:** دینامیک، جذب‌زیستی اورانیم (VI)، ستون بستر ثابت، مقاومت انتقال جرمی، مرحله کنترل‌کننده

## Investigation of U(VI) biosorption dynamic in fixed bed column: calculation of mass transfer resistances and identification of rate-controlling step

H. Sohbatzadeh, A.R. Keshtkar\*, J. Safdari

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

### Research Article

Received 14.12.2020, Accepted 10.3.2021

### Abstract

In the present research, mass transfer resistances of various steps of uranium biosorption using *Pseudomonas putida @ Chitosan* biosorbent in a fixed bed column were calculated. The description process dynamic parameters using dimensionless numbers showed that the Biot number was greater than 30 in all experiments which confirms the high mass transfer rate of the liquid film in comparison with intra-particle diffusion. Increment of the mass transfer driving force across the liquid film via enhancement in the inlet concentration along with a decrease in the liquid film thickness through a reduction in the sorbent particle size caused a decline in the mass transfer resistance of the liquid film. Furthermore, the Peclet number was found to be increased with increment of the bed height and decrement of the sorbent particle size which indicates a shortening in the mass transfer region thickness and reduction in the axial dispersion resistance. The biosorbent structure caused the pore diffusion flux to be negligible in comparison with the surface diffusion flux. The surface diffusion was the dominant intraparticle diffusion mechanism. The obtained results showed that intraparticle diffusion resistances were several times greater than liquid film resistances and axial dispersion resistances in all experiments, and also were the rate-controlling step. Since the change in operational conditions has a small effect on the intraparticle diffusion, the column efficiency was only proportional to the process residence time, varying between 0.00% to 53.00%.

**Keywords:** Dynamic, U(VI) biosorption, Fixed bed column, Mass transfer resistance, Rate-controlling step

## ۱. مقدمه

اعداد بدون بعد در انتقال جرم استفاده می‌شود. مهم‌ترین این اعداد، عدد بایوت<sup>۵</sup> ( $Bi$ ) و عدد پکلت<sup>۶</sup> ( $Pe$ ) می‌باشد. با توجه به نتایج قبلی به دست آمده توسط گروه نویسندگان در زمینه تثبیت موفق سلول‌های باکتریایی درون ژل‌دانه‌های کیتوزان و عملکرد مناسب جاذب‌زیستی ترکیبی حاصل (*Pseudomonas putida* @ Chitosan) در جذب‌زیستی اورانیم از محلول‌های آبی در حالت ناپیوسته [۹] و شناسایی سازوکار فرایند جذب‌زیستی [۱۰]، هدف اصلی در این پژوهش، محاسبه ضرایب و مقاومت‌های انتقال جرمی فرایند پیوسته جذب‌زیستی اورانیم درون ستون بستر ثابت و شناسایی مرحله(های) کنترل‌کننده فرایند و نیز شناسایی تأثیر پارامترهای فرایندی بر بازدهی و عملکرد ستون بوده است.

## ۲. مواد و روش‌ها

## ۱۰۲ میکروارگانسیم و مواد

باکتری *Pseudomonas Putida* به شکل لیوفیلیزه از مرکز کلکسیون میکروارگانسیم‌های صنعتی ایران (PTCC) و پودر کیتوزان از محصولات شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. محلول‌های آبی حاوی اورانیم نیز از انحلال نمک اورانیل نیترات  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (شرکت مرک) در آب بدون یون تهیه شد. مقادیر pH محلول‌ها با استفاده از  $HNO_3$  و  $NaOH$  یک مولار و به‌وسیله یک pHسنج (مدل ۶۹۱، شرکت Metrohm) تنظیم شد.

## ۲۰۲ محیط کشت

برای احیای باکتری از حالت لیوفیلیزه و کشت آن از محیط کشت نوترینت برات (Nutrient broth): پپتون  $5 \text{ g.L}^{-1}$ ، بیف اکسترکت  $3 \text{ g.L}^{-1}$  و آب مقطر ۱ L در دمای  $30^\circ \text{C}$ ، دور هم‌زن  $150 \text{ rpm}$  به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به فاز ساکن استفاده شد. ۴۰ mL از محیط کشت در دمای  $4^\circ \text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه و دور  $7000 \text{ rpm}$  سانتریفوژ و دو بار با آب مقطر شستشو شد. برای به‌دست آوردن باکتری غیرفعال شده، باکتری با محلول  $60\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$  به مدت یک ساعت و در دمای اتاق آمایش شد. سپس سلول‌ها با بافر فسفات شستشو و در نهایت ۴۰ mL سوسپانسیون ترکیبی درون آب مقطر به منظور اضافه کردن به محلول کیتوزان تهیه شد [۱۱].

## ۳۰۲ آماده‌سازی جاذب‌ها

برای تهیه جاذب ترکیبی، ۲ g پودر کیتوزان درون ۶۰ mL محلول ۵٪ حجمی اسید استیک اضافه شده و با اعمال اختلاط،

در سال‌های اخیر، به‌کارگیری بیوتکنولوژی در زمینه کنترل و حذف آلودگی‌های ناشی از فلزات در محیط‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. از میان روش‌های مختلف بیولوژیکی، ثابت شده است که جذب‌زیستی (Biosorption) از پتانسیل مناسبی جهت جای‌گزین شدن به‌جای روش‌های متداول شیمیایی در حذف آلودگی‌ها برخوردار می‌باشند [۲]. جذب‌زیستی به روش ناپیوسته برای آمایش محلول‌های آبی در مقیاس بزرگ مناسب نیست و به‌کارگیری یک سیستم پیوسته که جذب‌زیستی بتواند در آن چندین سیکل پشت سرهم جذب/اجذب را داشته باشد، کاربردی‌تر می‌باشد [۳]. مطالعات جذب‌زیستی در حالت پیوسته به‌منظور ارزیابی توجیه فنی یک فرایند برای کاربردهای واقعی، از اهمیت بالایی برخوردار است. از میان شکل‌بندی‌های مختلف برای تماس‌دهنده میان محلول آبی و جاذب در حالت پیوسته، ستون بستر ثابت به‌عنوان یک گزینه‌ی مؤثر، اقتصادی و بسیار مناسب مورد تأیید قرار گرفته است [۴].

شناسایی مقاومت‌های انتقال جرمی و مقاومت کنترل‌کننده فرایند جذب‌زیستی می‌تواند نقشی مهم در بهینه‌سازی مؤثر و آگاهانه فرایند ایفا نماید. برای این منظور لازم است تا مراحل انتقال جرمی این فرایند درون ستون‌های بستر ثابت معرفی گردد. به‌طور کلی جذب‌سطحی یک ماده از فاز مایع به‌وسیله یک جاذب، یک فرایند سه مرحله‌ای شامل (۱) نفوذ از میان فیلم مایع اطراف ذره جاذب (نفوذ یا انتقال جرم فیلمی<sup>۱</sup>)، (۲) نفوذ به‌درون ذره جاذب (نفوذ یا انتقال جرم درون ذره‌ای<sup>۲</sup>) که ممکن است ناشی از نفوذ حفره‌ای<sup>۳</sup> یا نفوذ سطحی و یا ترکیبی از آن‌ها باشد و (۳) جذب‌سطحی بر روی سطح حفره جاذب (واکنش سطحی) می‌باشد [۵]. برحسب نوع فرایند و شرایط عملیاتی، ممکن است یک یا بیش از یک مرحله کنترل‌کننده فرایند باشد [۶]. ثابت شده است که در فرایند جذب‌سطحی، معمولاً واکنش سطحی (مرحله سوم) کنترل‌کننده فرایند نمی‌باشد. هم‌چنین در حالت پیوسته درون ستون، علاوه بر مقاومت انتقال جرمی فیلم مایع و مقاومت نفوذ درون ذره‌ای، مقاومت ناشی از پراکندگی محوری<sup>۴</sup> نیز ظاهر می‌شود [۷]. برای این منظور، یک تحلیل جامع با تمرکز بر تشریح پارامترهای دینامیکی در قالب اعداد بدون بعد می‌تواند به‌ویژه در افزایش مقیاس فرایند مفید باشد [۸]. جهت بررسی میزان بزرگی و هم‌چنین مقایسه مقاومت‌های مختلف، از برخی

1. Film Mass Transfer (Diffusion)
2. Intraparticle Diffusion
3. Pore Diffusion
4. Axial Dispersion

5. Biot Number, Bi  
6. Peclet Number, Pe

$$V_e = Qt_e \quad (1)$$

$$m_{ad} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} dt \quad (2)$$

در رابطه ۱،  $Q$  (mL/min) و  $t_e$  (min) به ترتیب دبی خوراک ورودی به ستون و زمان اشباع شدن ستون می باشند و در رابطه ۲،  $t_{total}$  (min) کل زمان خوراک‌دهی و  $A$  مساحت زیر منحنی شکست می‌باشند.

ظرفیت جذب تعادلی  $q_e$  (mg/g) از رابطه ۳ تعیین می‌شود:

$$q_e = \frac{m_{ad}}{m} \quad (3)$$

که در آن  $m$  (g) جرم جاذب ترکیبی بارگذاری شده درون ستون می‌باشد.

۵.۲ محاسبه اعداد بدون بعد و ضرایب و مقاومتهای انتقال جرمی عدد بایوت ( $Bi$ ) به صورت نسبت نرخ انتقال از میان فیلم مایع به نرخ انتقال جرم درون ذره‌ای تعریف شده است. به عبارت دیگر، عدد بایوت نشان‌دهنده نسبت مقاومت درون‌ذره‌ای به مقاومت فیلم مایع می‌باشد. فرم اصلاح‌شده عدد بایوت به صورت رابطه ۴ نشان داده می‌شود [۱۴-۱۶].

$$Bi = \frac{k_f r_p c_0}{D_{int} \rho_p q_0} = \frac{\text{liquid film mass transfer rate}}{\text{int raparticle diffusion rate}} \quad (4)$$

که  $k_f$  ( $\frac{m}{s}$ ) ضریب انتقال جرم فیلمی،  $r_p$  (m) شعاع جاذب،  $C_0$  ( $\frac{mg}{L}$ ) غلظت اولیه،  $D_{int}$  ( $\frac{m^2}{s}$ ) ضریب نفوذ درون‌ذره‌ای،  $\rho_p$  ( $\frac{kg}{m^3}$ ) دانسیته جاذب و  $q_0$  ( $\frac{mg}{g}$ ) غلظت ماده جذب‌شونده درون جاذب در تعادل با غلظت اولیه درون محلول می‌باشند.

براساس تحقیقات مختلف انجام شده، در حالتی که  $Bi < 0.5$  باشد، انتقال جرم فیلم مایع به عنوان مرحله کنترل‌کننده حاکم می‌باشد. در حالی که اگر  $0.5 < Bi \leq 30$  باشد، هر دو مرحله انتقال جرم فیلم مایع و نفوذ درون ذره‌ای نرخ فرایند را کنترل می‌نمایند. و چنانچه  $Bi > 30$  باشد، مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای فرایند انتقال جرم را کنترل می‌کند [۱۷].

اجازه داده شد تا کل کیتوزان درون محلول اسیدی حل شود. به منظور انحلال کامل کیتوزان، عمل اختلاط به مدت یک شب اعمال گردید. پس از انحلال کامل کیتوزان، ۴۰ mL سوسپانسیون حاوی سلول‌ها به محلول اضافه و تا دستیابی به یک محلول کاملاً همگن، اختلاط ادامه پیدا کرد. سپس یک سیستم الکتروستاتیکی مولد ژل‌دانه که مجهز به پمپ سرنگی و منبع تغذیه می‌باشد برای تهیه ژل‌دانه در اندازه‌های مختلف، مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط با دبی  $40 \text{ mL.h}^{-1}$  از پمپ سرنگی به درون محلول ۰/۵ مولار NaOH (۵۰۰ mL) چکانده شد. ارتفاع چکاندن در ۵ cm و ولتاژ سیستم برحسب اندازه ژل‌دانه مورد نظر تنظیم شد. برای جلوگیری از چسبیدن ژل‌دانه‌ها، درون محلول اختلاط اعمال گردید. همچنین برای استحکام مکانیکی ژل‌دانه‌ها اجازه داده شد تا حداقل نیم‌ساعت درون محلول بازی بمانند. ژل‌دانه‌ها سپس از محلول بازی خارج و با آب مقطر شستشو داده شد تا تمام هیدروکسید سدیم آن حذف گردد. سپس ژل‌دانه‌ها در دمای اتاق خشک شدند [۱۲].

۴.۲ ارزیابی عملکرد جذب‌زیستی در ستون بستر ثابت جهت بررسی جذب‌زیستی در حالت پیوسته، آزمایش‌ها درون ستون بستر ثابت از جنس شیشه با قطر داخلی ۳۰ mm و خوراک‌دهی از پایین ستون توسط میتیرینگ پمپ (ProMinent, Gamma/۴b) مطابق جدول ۱ انجام شد. برای توزیع بهتر جریان ورودی به بستر، در ورودی ستون از دانه‌های شیشه‌ای<sup>۱</sup> استفاده شد. شرایط عمومی انجام آزمایش‌های حالت پیوسته به این صورت بوده که تمامی آزمایش‌ها در pH=۵ و دمای آزمایشگاه انجام شد. خوراک‌دهی توسط میتیرینگ پمپ تا زمان رسیدن به نقطه اشباع بستر و نمونه‌گیری از جریان خروجی از ستون در فواصل زمانی معین انجام شد. اندازه‌گیری غلظت اورانیوم درون نمونه‌ها به کمک یک دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی- پلاسمای جفت شده‌ی القایی (مدل ۱۵۰ AX Turbo Liberty، شرکت Varian) صورت گرفت. منحنی شکست جذب‌زیستی اورانیوم از طریق ترسیم  $C_t / C_0$  نسبت به  $t$  به دست آمد.

کل حجم محلول آمایش‌شده ( $V_e$ ) از رابطه ۱ و جرم ماده جذب‌شده درون ستون  $m_{ad}$  (mg) با محاسبه مساحت زیر منحنی شکست از طریق رابطه ۲ محاسبه شد [۱۳].

#### 1. Glass Beads

جدول ۱. پارامترهای عملیاتی و انتقال جرمی جذب تک‌جزیی اورانیم درون ستون

پارامتر (واحد)	آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
غلظت ورودی	$C_{in}$ (mg/L)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰	۲۰۰	۱۰۰
دبی ورودی	$Q$ (mL/min)	۴	۴	۸	۸	۴	۴	۴
ارتفاع بستر	$H$ (cm)	۵	۱۰	۵	۱۰	۵	۵	۵
قطر ذره (جاذب)	$D_p$ (mm)	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱٫۵
تخلخل بستر	$\epsilon_b$ (-)	۰٫۴۵	۰٫۴۴	۰٫۴۵	۰٫۴۴	۰٫۴۵	۰٫۴۵	۰٫۴۷
تخلخل جاذب	$\epsilon_p$ (-)	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵	۰٫۲۲۵
زمان ماند	$HRT$ (min)	۸٫۸۴	۱۷٫۶۸	۴٫۴۲	۸٫۸۴	۸٫۸۴	۸٫۸۴	۸٫۸۴
ظرفیت تعادلی	$q_e$ (mg/g)	۲۹۶٫۸۷	۳۴۱٫۸۸	۲۶۶٫۰۷	۳۱۲٫۳۹	۱۸۸٫۷۶	۴۲۹٫۲۸	۱۶۷٫۰۲
جرم جذب‌شده	$M_{ad}$ (mg)	۲٫۴۸	۵٫۸۱	۲٫۲۲	۵٫۳۱	۱٫۵۸	۳٫۵۸	۱٫۳۷
	$Re$	(-)	۱۰۶۰	۲۱٫۱۹	۲۱٫۱۹	۱۰۶۰	۱۰۶۰	۱۵٫۹۰
	$Sc$	(-)	۱۰۰۷٫۹۳	۱۰۰۷٫۹۳	۱۰۰۷٫۹۳	۱۰۰۷٫۹۳	۱۰۰۷٫۹۳	۱۰۰۷٫۹۳
	$Sh$	(-)	۶۶٫۸۳	۶۶٫۸۳	۸۴٫۲۰	۸۴٫۲۰	۶۶٫۸۳	۷۶٫۵۰
	$Bi$	(-)	۸۷٫۶۴	۸۷٫۶۴	۸۷٫۶۴	۸۷٫۶۴	۲۲۹٫۴۷	۸۶٫۶۶
	$Pe$	(-)	۴۶٫۲۳	۹۱٫۲۶	۴۷٫۲۱	۸۶٫۸۴	۴۴٫۷۳	۳۴٫۳۸
	$k_f - exp. \times 10^5$	۹٫۹۹	۹٫۹۹	۹٫۹۹	۹٫۹۹	۷٫۵۵	۲۰٫۷۶	۸٫۴۵
	$k_f - calc. \times 10^5$	۵٫۹۰	۵٫۹۰	۷٫۴۴	۷٫۴۴	۵٫۹۰	۵٫۹۰	۴٫۵۰
	$D_p \times 10^{14}$	۸٫۵۶	۸٫۵۶	۸٫۵۶	۸٫۵۶	۸٫۵۶	۸٫۵۶	۸٫۵۶
	$D_s \times 10^{13}$	۲٫۹۷	۲٫۹۷	۲٫۹۷	۲٫۹۷	۳٫۲۵	۲٫۶۷	۴٫۳۲
	$D_{ax} \times 10^5$	۱٫۰۲	۱٫۰۳	۱٫۹۸	۲٫۱۷	۱٫۰۸	۱٫۰۵	۱٫۳۷
	$R_f$	۱٫۶۶۷	۱٫۶۶۷	۱٫۶۶۷	۱٫۶۶۷	۲٫۲۰۸	۰٫۸۰۳	۲٫۹۵۷
	$R_{int}$	۱۰٫۱۳۰	۱۰٫۱۳۰	۱۰٫۱۳۰	۱۰٫۱۳۰	۹٫۲۶۴	۱۱٫۲۵۹	۱۲٫۱۳۹
	$R_{ax}$	۰٫۲۹	۰٫۲۹	۰٫۱۴	۰٫۱۵	۰٫۳۰	۰٫۲۹	۰٫۳۸
	$R_{tot.}$	۱۱٫۸۲۶	۱۱٫۸۲۶	۱۱٫۸۱۱	۱۱٫۸۱۲	۱۱٫۵۰۲	۱۲٫۰۹۲	۱۵٫۱۴۵
Controller step نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای نفوذ درون‌ذره‌ای								
بازدهی حذف	R% (-)	۴۴٫۷۱	۷۴٫۰۶	۲۸٫۵۷	۵۷٫۰۳	۵۴٫۲۸	۴۳٫۴۲	۲۹٫۱۱
بازدهی ستون	$\eta$ (-)	۲۷٫۰۷	۵۳٫۰۰	۰٫۰۰	۳۰٫۷۱	۲۹٫۱۰	۲۸٫۷۸	۲۱٫۶۰

جدایش و ترکیب خطوط جریان در اطراف ذرات جامد ایجاد می‌شود. این عدد به صورت رابطه ۵ نشان داده می‌شود [۱۸].

$$Pe = \frac{9L}{D_{ax}} = \frac{\text{convection rate}}{\text{dispersion rate}} \quad (5)$$

عدد پکلت (Pe) برای پراکندگی محوری، نشان‌دهنده نسبت نرخ جابه‌جایی به نرخ پراکندگی می‌باشد. افزایش عدد پکلت (در صورت ثابت ماندن سایر پارامترها) موجب افزایش شیب منحنی شکست (تیزی منحنی) و کاهش ضخامت ناحیه انتقال جرم می‌شود. پراکندگی محوری درون یک ستون بستر ثابت به دلیل نفوذ مولکولی و نیز اختلاط متلاطم ناشی از

$$r_o \equiv \left( \frac{dq_t}{dt} \right)_{t=0} = \frac{\gamma k_f C_o}{R_p \rho_p} \quad (12)$$

که در آن  $r_o$  ( $\frac{mg}{g \text{ min}}$ ) نرخ جذب سطحی اولیه و  $\rho_p$  ( $\frac{kg}{m^3}$ ) دانسیته جاذب می‌باشند. از آن‌جا که جذب سطحی در شروع فرایند بسیار سریع رخ می‌دهد، اندازه‌گیری دقیق تغییرات غلظت (یا مقدار ماده جذب‌شده) در این بازه زمانی کوتاه دشوار می‌باشد. بنابراین لازم است تا مرحله جذب سطحی اولیه<sup>۷</sup> که طی آن میزان ماده جذب‌شده از صفر تا نصف مقدار آن در حالت تعادلی تغییر می‌کند، از داده‌های سینتیکی شناسایی شود. سپس داده‌های سینتیکی مرحله اولیه با رابطه سینتیکی مرحله اولیه که به صورت رابطه ۱۳ می‌باشد، برازش شوند:

$$q_t = \frac{r_o t}{1 + at} \quad (13)$$

$\alpha$  ( $\frac{1}{\text{min}}$ ) پارامتر برازشی می‌باشد. مقادیر  $r_o$  و  $a$  با رسم  $t/q_t$  بر حسب  $t$  به دست می‌آیند. با مشخص شدن مقادیر مورد نیاز، مقدار تجربی ضریب نفوذ فیلم مایع از رابطه ۱۴ قابل محاسبه می‌باشد:

$$k_f = \frac{R_p \rho_p r_o}{\gamma C_o} \quad (14)$$

هم‌چنین برای محاسبه ضخامت فیلم مایع از رابطه ۱۵ استفاده می‌شود [۲۰]:

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

که  $\delta$  (m) ضخامت فیلم مایع می‌باشد.

مقاومت نفوذ درون ذره‌ای از رابطه ۱۵ محاسبه می‌شود [۷]:

$$R_{int} = r_p^\gamma / 15K \rho_p D_{int} \quad (16)$$

که در آن  $R_{int}$  (s) مقاومت ناشی از نفوذ درون ذره‌ای و  $K = \frac{dq}{dc}$  (L/g) شیب ایزوترم در نقطه تعادل می‌باشد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، ضریب نفوذ درون ذره‌ای ممکن است ناشی از نفوذ حفره‌ای، نفوذ سطحی و

عدد پکلت در واقع معیاری برای میزان انحراف از جریان قالبی<sup>۱</sup> ایده‌آل ( $Pe = \infty$ ) درون ستون می‌باشد. در حالت برقراری جریان قالبی، ضخامت ناحیه انتقال جرم به کم‌ترین مقدار ممکن کاهش پیدا می‌کند. در چنین شرایطی، منحنی شکست به شکل پله‌ای در می‌آید [۱۹].

مقاومت فیلم مایع اطراف ذره‌ی کروی از رابطه (۶) محاسبه می‌شود [۷].

$$R_f = r_p / \gamma k_f \quad (6)$$

که  $R_f = (s)$  مقاومت ناشی از فیلم مایع می‌باشد. ثابت شده است که ضریب انتقال جرم فیلمی ( $k_f$ ) از روابط تجربی و نیز داده‌های سینتیکی حالت ناپیوسته قابل محاسبه می‌باشد. روابط تجربی مورد استفاده برای محاسبه تئوری  $k_f$  به صورت مجموعه روابط ۷ تا ۱۱ هستند [۷].

$$Sh = 0.4 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (7)$$

$$Re = \frac{\rho d_p g \varepsilon_b}{\mu} \quad (8)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (9)$$

$$D_{AB} = \gamma_f \times 10^{-8} \left[ \frac{(\varphi M_B)^{0.5} T}{\mu V_A^{0.6}} \right] \quad (10)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} \rightarrow k_f = \frac{Sh D_{AB}}{d_p} \quad (11)$$

که  $Sh$ ،  $Re$  و  $Sc$  به ترتیب اعداد بدون بعد شروود<sup>۲</sup>، رینولدز<sup>۳</sup> و اشمیت<sup>۴</sup>،  $\rho$  ( $\frac{kg}{m^3}$ ) دانسیته محلول آبی،  $d_p$  (m) قطر جاذب،  $g$  ( $\frac{m}{s}$ ) سرعت واقعی<sup>۵</sup>،  $\varepsilon_b$  تخلخل بستر،  $\mu$  (Pa s) ویسکوزیته محلول آبی،  $D_{AB}$  ( $\frac{m^2}{s}$ ) نفوذ مولکولی ماده حل‌شده،  $\varphi$  پارامتر ترکیب آبی،  $M_B$  ( $\frac{g}{mol}$ ) جرم مولکولی آب،  $T$  (K) دمای مطلق و  $V_A$  ( $\frac{cm^3}{mol}$ ) حجم مولی ماده حل‌شده در دمای جوش نرمال خود می‌باشند. هم‌چنین برای محاسبه تجربی ضریب انتقال جرم فیلمی، از نرخ جذب سطحی اولیه<sup>۶</sup> (رابطه ۱۲) استفاده می‌شود [۱۵، ۵].

1. Plug Flow
2. Sherwood Number, Sh
3. Reynolds Number, Re
4. Schmidt Number, Sc
5. Interstitial Velocity
6. Initial Adsorption Rate

7. Early Adsorption Stage

که  $m(g)$  جرم جاذب،  $V (L \text{ or } m^3)$  حجم محلول و  $D_s \left(\frac{m^2}{s}\right)$  ضریب نفوذ سطحی می‌باشند. رابطه ۱۹ به شکل رابطه ۲۰ قابل بازنویسی است:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{1 + \frac{m}{V} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e} \frac{R_p^v}{\pi^v D_s} + \frac{1}{1 + \frac{m}{V} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e} \frac{R_p^v \rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e \quad (20)$$

سمت چپ این رابطه نشان‌دهنده مقاومت انتقال جرمی کل در مرحله تأخیری و دو جمله سمت راست به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت‌های نفوذ سطحی و انتقال جرم فیلمی هستند. مقدار ضریب نفوذ سطحی از رابطه ۲۰ به صورت رابطه ۲۱ قابل محاسبه می‌باشد:

$$D_s = \frac{(R_p^v / \pi)^v}{\frac{1}{k_e} \left[ 1 + \frac{m}{V} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e \right] - \frac{R_p^v \rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e} \quad (21)$$

ضریب نفوذ حفره‌ای نیز از رابطه ۲۲ قابل محاسبه است [۲۱]:

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

که  $D_p \left(\frac{m^2}{s}\right)$  ضریب نفوذ حفره‌ای،  $\varepsilon_p$  تخلخل جاذب و  $\tau$  ضریب پیچش<sup>۲</sup> می‌باشند. ضریب پیچش نیز از رابطه ۲۳ به دست می‌آید:

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

برای محاسبه مقاومت پراکندگی محوری می‌توان از رابطه (۲۴) استفاده نمود [۷]:

$$R_{ax} = D_{ax} (1 - \varepsilon_b) / 9^v \varepsilon_b \quad (24)$$

یا ترکیبی از هر دو باشد. لذا لازم است ضرایب هر دو نوع نفوذ (حفره‌ای و سطحی) محاسبه شود تا نقش و سهم آن‌ها در میزان شار انتقال جرم و کنترل‌کنندگی مشخص شود. نفوذ حفره‌ای بیش‌تر در جاذب‌هایی با تخلخل بالا مطرح است [۲۱]. بنابراین، در صورتی که سهم یکی از روش‌های نفوذ بسیار کم‌تر از دیگری باشد، عملاً می‌توان از میزان نفوذ انجام شده و متعاقباً مقاومت ناشی از آن صرف‌نظر نمود. هم‌چنین اگر یکی از ضرایب بسیار کوچک‌تر از دیگری باشد، به‌عنوان ضریب نفوذ درون‌ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود. در غیر این صورت، هر دو ضریب در محاسبه ضریب نفوذ درون ذره‌ای به‌کار گرفته می‌شوند.

برای تعیین ضریب نفوذ سطحی ( $D_s$ )، از داده‌های مرحله جذب سطحی تأخیری (نزدیک به حالت تعادل)<sup>۱</sup> مربوط به سینتیک حالت ناپیوسته که در آن غلظت سطح جاذب نزدیک به غلظت تعادلی می‌باشد، به صورت رابطه ۱۷ استفاده می‌شود:

$$\frac{q_s - q_e}{C_s - C_e} \approx \left(\frac{dq}{dc}\right)_e \quad (17)$$

سمت راست این رابطه، شیب ایزوترم تعیین شده در حالت تعادلی است. برای تعادل خطی، معادله بالا دقیق می‌باشد هم‌چنین برای تعادل غیرخطی (مانند ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرندلیچ)، در مرحله جذب سطحی تأخیری (نزدیک به حالت تعادل) دارای تخمین معتبری می‌باشد. مرحله جذب سطحی تأخیری به صورت محدوده تغییر مقدار ماده جذب شده ( $q_t$ ) از ۷۰ تا ۱۰۰٪ مقدار تعادلی ( $q_e$ ) خود تعریف شده است که از رابطه (۱۸) به دست می‌آید [۱۵]:

$$-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = b + k_e t \quad (18)$$

که  $ke \left(\frac{1}{\min}\right)$  ثابت نرخ جذب سطحی تأخیری و  $b \left(\frac{g}{mg}\right)$  پارامترهای برازشی هستند که با رسم  $-\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$  بر حسب  $t$  به دست می‌آیند. مقدار  $k_e$  براساس مقاومت‌ها به صورت رابطه ۱۹ تعریف می‌شود:

$$k_e = \frac{1 + \frac{m}{V} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e}{\frac{R_p^v}{\pi^v D_s} + \frac{R_p^v \rho_p}{3k_f} \left(\frac{dq}{dc}\right)_e} \quad (19)$$



که نرخ انتقال جرم از فیلم مایع در مقایسه با نرخ انتقال جرم نفوذ درون ذره‌ای بسیار بالا می‌باشد و به عبارت دیگر مقاومت نفوذ درون ذره‌ای بسیار بیشتر از مقاومت فیلم مایع است [۴]. با مقایسه تأثیر پارامترهای مختلف، مشخص شد که غلظت جریان ورودی به ستون مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر عدد بایوت می‌باشد، به طوری که افزایش چهار برابری غلظت از ۵۰ mg/L (آزمایش ۵) به ۲۰۰ mg/L (آزمایش ۶)، موجب افزایش عدد بایوت از ۵۹/۷۷ تا ۲۲۹/۴۷ شد. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، افزایش غلظت از طریق تقویت ضریب انتقال جرم فیلمی ( $k_f - exp.$ ) موجب افزایش عدد بایوت شده است، زیرا بر ضریب نفوذ درون ذره‌ای تأثیری نداشته است.

مقادیر عدد پکلت آزمایش‌ها نیز در محدوده ۳۴/۳۸ تا ۸۶/۸۴ متغیر بوده است. مقایسه تغییرات عدد پکلت ثابت می‌کند که افزایش ارتفاع بستر موجب افزایش عدد پکلت شده است. این به معنی کوتاه شدن ضخامت ناحیه انتقال جرمی درون ستون می‌باشد، در حالی که اندازه ذره دارای تأثیری معکوس است. همچنین مشخص شد که دبی جریان تأثیری بر عدد پکلت ندارد، زیرا اگر سهم نفوذ مولکولی در پراکندگی محوری قابل صرف‌نظر کردن باشد (که اغلب همین‌طور است)، تقریباً می‌توان  $D_{ax} \propto \vartheta$  در نظر گرفت. بنابراین (با توجه به رابطه ۲۵)، پکلت مستقل از دبی بوده و برای جذب با اندازه ثابت، تنها با تغییر ارتفاع بستر می‌توان آن را تغییر داد [۱۸]. مقاومت ناشی از پراکندگی محوری را می‌توان از طریق کاهش میزان توزیع بد جریان و نفوذ محوری به وسیله افزایش تخلل و ساختار همگن بستر کاهش داد [۷].

ضرایب انتقال جرم فیلمی به دست آمده از آزمایش‌های سینتیک ( $k_f - exp.$ ) توافق تقریباً مناسبی با ضرایب انتقال جرم فیلمی تئوری ( $k_f - calc.$ ) داشته‌اند. با توجه به این که آزمایش‌های سینتیک در حالت ناپیوسته انجام شد، به دلیل اعمال سرعت اختلاط یکسان در تمامی آزمایش‌ها، تنها امکان بررسی تأثیرات غلظت اولیه محلول و اندازه ذرات بر ضریب انتقال جرم فیلمی فراهم بوده است. با این حال مقادیر بزرگ‌تر به دست آمده برای ضرایب آزمایشگاهی نسبت به مقادیر تئوری ممکن است ناشی از اعمال سرعت اختلاط بالا (معادل با دبی جریان بالا) در آزمایش‌های ناپیوسته در مقایسه با مقادیر واقعی دبی جریان ورودی به ستون باشد.

نتایج به دست آمده نشان داد که افزایش غلظت خوراک و کاهش اندازه ذره باعث تقویت ضریب انتقال جرم فیلم مایع شده است. افزایش غلظت خوراک ورودی از طریق افزایش نیروی محرکه و متعاقباً کاهش مقاومت انتقال جرمی در عرض

$R_{ax}(S)$  مقاومت ناشی از پراکندگی محوری درون ستون و  $D_{ax} \left(\frac{m^2}{s}\right)$  ضریب پراکندگی محوری می‌باشند. ضریب پراکندگی محوری از رابطه ۲۵ به دست می‌آید [۷]:

$$D_{ax} = 29R_p \left( \frac{20}{Re Sc} + \frac{1}{2} \right) \quad (25)$$

هم‌چنین می‌توان ضریب پراکندگی محوری را به صورت جمله‌های نفوذ مولکولی و اختلاط نیز به صورت رابطه ۲۶ بیان نمود [۱۸]:

$$D_{ax} = 0.7D_m + \frac{\Delta_i R_p \vartheta}{1 + 1.4D_m / (R_p \vartheta)} \quad (26)$$

در سمت راست رابطه، جمله اول نفوذ مولکولی و جمله دوم، اختلاط متلاطم را نشان می‌دهد.

### ۳. نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از جذب تک‌جزیی اورانیوم در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول،  $t_b$  و  $t_e$  به ترتیب زمان شکست و زمان اشباع،  $q_b$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه شکست و اشباع و  $V_e$  حجم محلول آمایش شده می‌باشد. در این پژوهش، زمانی که غلظت در جریان خروجی از ستون به ۵٪ غلظت در جریان ورودی برسد، به عنوان زمان شکست و زمان اشباع برابر با زمانی که غلظت در جریان خروجی از ستون به ۹۰٪ غلظت در جریان ورودی برسد، در نظر گرفته شد. هم‌چنین مقادیر مربوط به دبی جریان ورودی به ستون و ارتفاع بستر بر اساس آزمایش‌های اولیه با هدف شناسایی حدود زمان ماند مطلوب و نیز بررسی منابع مشابه تعیین شد [۱، ۲۲].

### ۱.۲ شناسایی مقاومت‌های انتقال جرمی و مرحله (های) کنترل‌کننده فرایند جذب‌زیستی

مقادیر مربوط به پارامترهای انتقال جرمی شامل اعداد بدون بعد، ضرایب انتقال جرم و مقاومت‌های مربوطه در شرایط عملیاتی مختلف برای جذب‌زیستی تک‌جزیی اورانیوم درون ستون محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است. آزمایش‌های حالت ناپیوسته برای محاسبه تجربی ضرایب نفوذ فیلم مایع و نفوذ درون ذره‌ای گزارش نشده و تنها نتایج این آزمایش‌ها بر اساس روش پیشنهاد شده در مراجع ارایه شده است [۵، ۱۵].

عدد بایوت برای تمامی آزمایش‌ها در محدوده ۵۹/۷۷ تا ۲۲۹/۴۷ متغیر بوده است. این مقادیر ( $Bi > 30$ ) ثابت می‌کند

محوری می‌باشد. اعداد بایوت بزرگ‌تر از ۳۰ به‌دست آمده از تمامی آزمایش‌ها نیز محدودکنندگی مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای را تأیید نموده است.

برحسب این‌که معیار یک عملیات مطلوب، غلظت محلول خروجی از ستون تا نقطه شکست باشد یا مدت زمان سرویس‌دهی ستون تا نقطه شکست، بازدهی ستون‌های بستر ثابت به دو صورت قابل بیان می‌باشند. اول نسبت مقدار ماده جذب‌شده تا نقطه شکست ( $q_b$ ) به مقدار ماده جذب‌شده در حالت اشباع ستون ( $q_e$ ) (رابطه ۲۷) [۲۵] و دوم نسبت مدت زمان در سرویس بودن تا نقطه شکست ( $t_b$ ) به کل زمان در سرویس بودن ستون ( $t_e$ ) (رابطه ۲۸) [۲۶، ۶]:

$$\eta_q (\%) = \frac{q_b}{q_e} \times 100 \quad (27)$$

$$\eta_t (\%) = \frac{t_b}{t_e} \times 100 \quad (28)$$

که در آن  $\eta_t$  و  $\eta_q$  به‌ترتیب نشان‌دهنده بازدهی ستون براساس میزان جذب انجام شده تا نقطه شکست و بازدهی ستون براساس مدت زمان سرویس‌دهی تا نقطه شکست هستند.

با توجه به اهمیت مقدار جذب انجام شده تا نقطه شکست نسبت به مقدار جذب انجام شده در نقطه اشباع، بازده ستون محاسبه و داده‌های مربوطه در جدول ۱ ارائه شد. عطف به تغییر این بازده در محدوده صفر تا ۵۳٪، به‌نظر می‌رسد که این پارامتر تابعی از زمان ماند و مقاومت‌های انتقال جرمی باشد. بنابراین در شکل ۱، تغییرات زمان ماند، مقاومت انتقال جرم و بازدهی آزمایش‌های مختلف نشان داده شده است. مشخص شد که علی‌رغم تغییر شرایط عملیاتی طی آزمایش‌های مختلف و تغییرات زیاد در بازدهی ستون، مقادیر مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای (به‌عنوان مرحله کنترل‌کننده فرایند) چندان تغییر نمی‌کند. به‌طوری‌که بیش‌ترین تأثیر بر میزان مقاومت درون‌ذره‌ای ناشی از افزایش اندازه ذرات جاذب است. به‌عبارت دیگر، تغییرات بازدهی ستون به‌طور قابل‌توجهی متناسب و متأثر از تغییرات مقاومت درون‌ذره‌ای سیستم نبوده است. این رفتار می‌تواند ناشی از عدم تغییر در ساختار جاذب‌زیستی (تخلخل پایین) باشد که مانع از بروز تغییرات معنی‌دار در ضریب و مقاومت درون‌ذره‌ای ناشی از تغییر در شرایط عملیاتی می‌شود. از سوی دیگر، تغییرات بازدهی ستون متناسب با زمان ماند است. به‌طوری‌که اگر مدت زمان تماس محلول با جای‌گاه‌های فعال جاذب از مقدار مشخصی کم‌تر باشد، بازده ستون به صفر میل می‌کند.

فیلم مایع موجب تقویت ضریب انتقال جرم فیلم مایع می‌شود [۲۱]. هم‌چنین عطف به ثابت بودن مقدار نفوذ مولوکولی ماده حل شده ( $D_{AB}$ ) در شرایط انجام آزمایش‌های جذب‌زیستی و مطابق رابطه ۱۵، حاصل‌ضرب ضخامت فیلم مایع در ضریب انتقال جرم فیلمی مقداری ثابت است [۲۰]. از این‌رو با کاهش اندازه ذره (از آزمایش ۷ به ۱)، مقادیر  $k_f$  تئوری و تجربی افزایش پیدا کرده است. بنابراین، افزایش مقادیر  $k_f$  با کاهش در ضخامت فیلم مایع همراه می‌باشد. به‌عبارت دیگر، کاهش در اندازه ذره از طریق کاهش در ضخامت و مقاومت فیلم مایع موجب تقویت ضریب انتقال جرم فیلم مایع شده است.

مقادیر ضریب نفوذ سطحی (به‌دست آمده از آزمایش‌های سینتیک) و نفوذ حفره‌ای (محاسبه شده از رابطه ۲۲) نشان داد که ضرایب نفوذ سطحی حدود ۱۹ تا ۳۲ مرتبه بزرگ‌تر از ضرایب نفوذ حفره‌ای هستند. مقادیر بسیار کوچک‌تر ضریب نفوذ حفره‌ای ناشی از تخلخل پایین جاذب‌زیستی است که افزایش شدید ضریب پیچش ( $\tau$ ) و کاهش شدید ضریب نفوذ حفره‌ای ( $D_p$ ) را به‌همراه داشته است. با توجه به این‌که نفوذ حفره‌ای در جاذب‌هایی با تخلخل بالا اهمیت پیدا می‌کند [۲۳]، تخلخل پایین جاذب‌زیستی باعث شد که شار (سهم) نفوذ حفره‌ای در مقایسه با شار (سهم) نفوذ سطحی قابل صرف‌نظر کردن باشد و عملاً سازوکار نفوذ درون‌ذره‌ای از نوع نفوذ سطحی باشد. در آزمایش‌های انجام‌شده و در غیاب تغییر در مشخصات ساختاری جاذب‌زیستی، اندازه ذره مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر مقاومت درون‌ذره‌ای بوده است؛ به‌طوری‌که افزایش اندازه ذره، علی‌رغم تقویت نسبی ضریب نفوذ سطحی (درون‌ذره‌ای)، موجب افزایش مقاومت درون‌ذره‌ای شد. دلیل این افزایش می‌تواند مرتبط با مساحت سطح ویژه کم‌تر و طول بلندتر مسیر نفوذ درون‌ذره‌ای در ذرات بزرگ باشد که می‌توانند به‌طور مؤثری مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای را افزایش داده و نرخ نفوذ را کاهش دهد [۷]. برای جاذب‌هایی با هندسه کروی از چند طریق شامل کاهش اندازه ذره، افزایش میزان نفوذپذیری ذره (استفاده از ذراتی با تخلخل بالا و یا اعمال شرایط عملیاتی مناسب) بدون کاهش اندازه ذره و یا ذراتی با خاصیت جذب فقط روی پوسته [۲۴]، می‌توان میزان مقاومت درون‌ذره‌ای را کاهش داد.

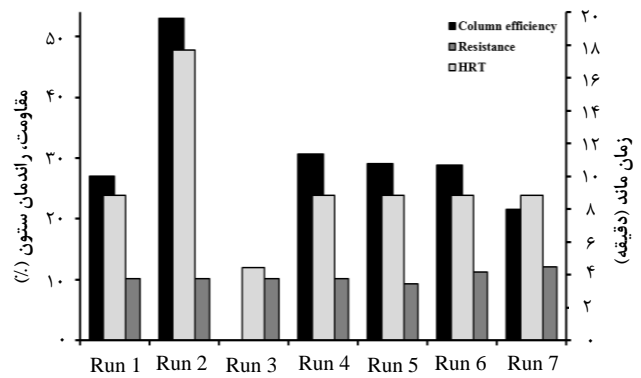
با مقایسه مقادیر مربوط به مقاومت‌های سه‌گانه موجود در فرایند، ثابت شد که نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله کنترل‌کننده در تمامی آزمایش‌ها بوده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای در تمامی آزمایش‌ها چندین برابر مقاومت فیلم مایع و مقاومت ناشی از پراکندگی



کنترل‌کننده فرایند می‌باشد. این نتایج نشان داد که در صورت اصلاح جاذب‌زیستی (افزایش تخلخل‌های قابل دسترس) یا تغییر شرایط عملیاتی (افزایش زمان ماند از طریق کاهش دبی جریان یا افزایش ارتفاع بستر) می‌توان بازدهی ستون را بهبود بخشید.

## مراجع

1. B. Hayati, et al, *Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems*, *Chem. Eng. J.* **346**, 258-270 (2018).
2. K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, *Biotechnol. Adv.* **26**, 266-291 (2008).
3. D. Bulgariu, L. Bulgariu, *Sorption of Pb(II) onto a mixture of algae waste biomass and anion exchanger resin in a packed-bed column*, *Bioresource Technol.* **129**, 374-380 (2013).
4. M. Zheng, et al, *Adsorption desulfurization performance and adsorption-diffusion study of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag-CeOx/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>*, *J. Hazard. Mater.* **362**, 424-435 (2019).
5. C. Yao, T. Chen, *A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data*, *Chem. Eng. J.* **265**, 93-99 (2015).
6. L. Denise Fiorentin, et al, *Biosorption of the Reactive Blue 5G Dye in a Fixed Bed Column Packed with Orange Bagasse: Experimental and Mathematical Modelling*, *Sep. Sci. Technol.* **50**, 2267-2275 (2015).
7. Y. Shao, H. Zhang, Y. Yan, *Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrillar entrapped activated carbon*, *Chem. Eng. J.* **225**, 481-488 (2013).
8. A. Hethnawi, et al, *Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles*, *J. Colloid. Interf. Sci.* **513**, 28-42 (2018).
9. H. Sohbatazadeh, et al, *U(VI) biosorption by bi-functionalized Pseudomonas putida @ chitosan bead: Modeling and optimization using RSM*, *Int. J. Biol. Macromol.* **89**, 647-658 (2016).
10. H. Sohbatazadeh, et al, *Insights into the biosorption mechanisms of U(VI) by chitosan bead containing bacterial cells: A supplementary approach using desorption eluents, chemical pretreatment and PIXE-RBS analyses*, *Chem. Eng. J.* **323**, 492-501 (2017).
11. J. Choi, J.Y. Lee, J.-S. Yang, *Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and Pseudomonas putida*, *J. Hazard. Mater.* **161**, 157-162 (2009).



شکل ۱. تغییرات بازدهی ستون متناسب با زمان ماند و مقاومت انتقال جرمی.

نتایج آزمایش‌های جذب تک‌جزیی اورانیم درون ستون نشان داد که در صورت اصلاح جاذب‌زیستی (افزایش تخلخل‌های قابل دسترس) یا تغییر شرایط عملیاتی (افزایش زمان ماند از طریق کاهش دبی جریان یا افزایش ارتفاع بستر) می‌توان عملکرد سیستم جذب را بهبود داد. لازم به ذکر است که با کاهش دبی جریان، ممکن است فرایند توسط مقاومت خارجی کنترل گردد. این دو تأثیر متضاد می‌بایست از طریق بررسی و انتخاب دبی مناسب بهینه گردد [۲۷].

## ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش مقدار و سهم مقاومت هر یک از مراحل انتقال جرم محاسبه و پس از شناسایی مرحله کنترل‌کننده سرعت در فرایند جذب‌زیستی اورانیم توسط جاذب‌زیستی *Pseudomonas putida @ Chitosan* درون ستون بستر ثابت، تأثیر پارامترهای فرایندی بر بازدهی ستون بررسی شد. در همه آزمایش‌ها، عدد بایوت در محدوده ۵۹/۷۷ تا ۲۲۹/۴۷ متغیر بود که نشان می‌دهد نرخ انتقال جرم از فیلم مایع بسیار بیش‌تر از نفوذ درون‌ذره‌ای می‌باشد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت خوراک ورودی از طریق افزایش نیروی محرکه انتقال جرم در عرض فیلم مایع و کاهش اندازه ذره از طریق کاهش ضخامت فیلم مایع، موجب تقویت ضریب انتقال جرم فیلم مایع شده است. هم‌چنین افزایش ارتفاع بستر و کاهش اندازه جاذب موجب افزایش عدد پکلت شد که به معنی کوتاه شدن ضخامت ناحیه انتقال جرمی درون ستون و کاهش مقاومت پراکندگی محوری است. مشخص شد که ساختار جاذب‌زیستی (تخلخل پایین) موجب شده است تا عمده‌ی مقاومت فرایند (۸۰٪ تا ۹۳٪) در مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای متمرکز شود. در نتیجه مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای در همه آزمایش‌ها چندین برابر مقاومت فیلم مایع و مقاومت پراکندگی محوری بوده و عملاً

12. W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, S.S. Yong, *Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies*, *Colloid. Surface. B.* **65**, 18-24 (2008).
13. M.S. Podder, C.B. Majumder, *Fixed-bed column study for As(III) and As(V) removal and recovery by bacterial cells immobilized on Sawdust/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite*, *Biochem. Eng. J.* **105**, 114-135 (2016).
14. N. Sonetaka, et al, *Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve*, *J. Hazard. Mater.* **164**, 1447-1451 (2009).
15. V.M. Esquerdo, et al, *Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosan sponge*, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **116**(1), 105-117 (2015).
16. J. Fujiki, *Experimental determination of fluid-film mass transfer coefficient from adsorption uptake curve*, *Chem. Eng. J.* **173**, 49-54 (2011).
17. A. Sperlich, *Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters*, *Water R.* **42**, 2073-2082 (2008).
18. T. Gu, *Mathematical Modeling and Scale-Up of Liquid Chromatography*, *Second ed.*, Springer (2015).
19. G. Naja, B. Volesky, *Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column*, *Environ. Sci. Technol.* **40**, (2006) 3996-4003.
20. T. Salmi, et al, *Application of film theory on the reactions of solid particles with liquids: Shrinking particles with changing liquid films*, *Chem. Eng. Sci.* **160**(16), 161-170 (2017).
21. G.L. Dotto, C. Buriol, L.A.A. Pinto, *Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films*, *Chem. Eng. Res. Des.* **92**(11), 2324-2332 (2014).
22. W. Zou, L. Zhao, L. Zhu, *Adsorption of uranium(VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves*, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **295**, 717-727 (2013).
23. H. Cui, et al, *Exceptional arsenic (III,V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO<sub>2</sub> spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling*, *Water res.* **47**(16), 6258-6268 (2013).
24. Y. Zhang, C. Banks, *A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns*, *Water Res.* **40**, 788-798 (2006).
25. I. Nuic, M. Trgo, N.V. Medvidovic, *The application of the packed bed reactor theory to Pb and Zn uptake from the binary solution onto the fixed bed of natural zeolite*, *Chem. Eng. J.* **295**, 347-357 (2016).
26. G. Hodaifa, *Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves*, *Ecol. Eng.* **73**, 270-275 (2014).
27. P. Marin, et al, A. Dimitrov Kroumov, *Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models*, *Environ. Technol.* **35**(18), 2356-2364 (2014).

**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

هژبر صحبت‌زاده، علیرضا کشتکار، جابر صفدری (۱۴۰۰)، بررسی دینامیک جذب‌زیستی اورانیم (VI) در ستون بستر ثابت: محاسبه مقاومت‌های انتقال جرمی و شناسایی مرحله کنترل‌کننده فرایند، ۹۵، ۸۲-۹۱

DOI: [10.24200/nst.2021.1188](https://doi.org/10.24200/nst.2021.1188)

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1188.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1188.html)