

بررسی تاثیر غلظت و نرخ جریان ورودی به ستون بستر ثابت بر روی عملکرد جذب زیستی نیکل توسط جلبک قهوه‌ای پروتونه شده *Cystoseira indica* و مدل سازی نتایج تجربی

علیرضا کشتکار^۱، حسین دسته‌باشی^۲، مرتضی قاسمی ترک آباد^۳، محمدعلی موسویان^۴

پذیرش: ۹۲/۰۳/۲۱

دریافت: ۹۱/۱۲/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: جذب زیستی یک فناوری جدید و ارزان جهت حذف و بازیابی فلزات سنگین از محلول‌های آبی است. به منظور بررسی پتانسیل این روش در حذف یون‌های نیکل، جذب زیستی نیکل از محلول‌های آبی توسط زیست‌توده *Cystoseira indica* در یک ستون بستر ثابت بررسی شد.

روش بررسی: میزان جذب یون‌های نیکل توسط جاذب زیستی پروتونه شده در غلظت و نرخ جریان‌های ورودی متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، منحنی شکست بدست آمده تحت یک شرایط آزمایشگاهی مشخص، با استفاده از مدل‌های *Thomas, Yoon & Nelson, Dose Response* و *Belter* مدل سازی شد.

یافته‌ها: نتایج بدست آمده نشان داد افزایش غلظت ورودی به ستون از ۵۸ تا 100 mg/L ، باعث افزایش نیروی محرکه انتقال جرم شده و ظرفیت جذب جاذب از $55/84 \text{ mg/g}$ به $95/69 \text{ mg/g}$ افزایش می‌یابد. بررسی اثر نرخ جریان نشان داد هنگامی که فرآیند توسط انتقال جرم داخلی کنترل می‌شود، نرخ جریان‌های پایین مطلوب است. در مورد کنترل فرآیند توسط انتقال جرم خارجی، نرخ جریان‌های بالا باعث کاهش مقاومت لایه نازک سیال اطراف جاذب شده و باعث افزایش انتقال جرم می‌شوند. مدل سازی داده‌های آزمایشگاهی، نشان داد مدل‌های فوق‌الذکر، به ویژه مدل *Dose-Response*، برای پیش‌بینی منحنی‌های شکست مناسب هستند. بررسی *pH* محلول خروجی از ستون نشان داد که مکانیسم تبادل یونی یکی از مکانیسم‌های اصلی در جذب زیستی نیکل توسط این جاذب است.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش تکمیل‌کننده آزمایش‌های جذب ناپیوسته تعادلی است. لذا، از نقطه نظر فرآیندی، این زیست‌توده می‌تواند در ستون‌های جذب به عنوان جاذب یون‌های نیکل مطرح باشد.

واژگان کلیدی: جذب زیستی، ستون بستر ثابت، نیکل، جلبک، مدل‌سازی

۱- (نویسنده مسئول): دکترای مهندسی شیمی، دانشیار پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران
akeshtkar@aeoi.org.ir

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران
۳- دانشجوی دکترای مهندسی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران
۴- دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

مقدمه

پساب صنایعی نظیر معدن‌کاری و متالورژی فلز نیکل، آب-کاری فلزات، ساخت فولاد زنگ‌نزن، باتری‌سازی، رنگ، لعاب‌کاری سرامیک و چینی و غیره مقادیر زیادی نیکل وارد محیط زیست می‌کنند. مقادیر جزئی یون‌های نیکل می‌تواند به عنوان فعال‌کننده بعضی از سیستم‌های آنزیمی مفید باشد، اما وجود مقادیر بیش از حد آن، سلامت محیط زیست را تهدید می‌کند. فلزات سنگین نظیر نیکل، سرب، جیوه و غیره 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 دریافت‌کننده نهایی این فلزات هستند. لذا، آلودگی محیط‌های آبی توسط فلزات سنگین، سمی بودن این فلزات و باقی‌ماندن آنها در زنجیره مواد غذایی موجودات زنده، باعث شده است که این مساله به یک مشکل زیست‌محیطی جدی در دنیا تبدیل شود (۱-۵). فناوری‌های مرسوم برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها (رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یون، جذب سطحی، فرآیندهای غشایی، استخراج با حلال و تبخیر)، نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری زیاد است. بنابراین، نیاز به روش‌های ارزان احساس می‌شود تا حذف یون‌های فلزی اقتصادی‌تر شود (۱، ۴، ۶ و ۷).

پژوهش حاضر بر روی یکی از فناوری‌های جدید جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی یعنی جذب زیستی (Biosorption) تمرکز دارد. جذب زیستی اصطلاحاً به حذف فلزات سنگین توسط جایگاه‌های تاثیرپذیر میکروارگانیسم‌های غیرزنده (باکتری، جلبک و قارچ‌ها) و زیست‌توده‌های (Biomass) دیگر (نظیر برخی از گیاهان، سبوس برنج، پوست میوه، پوست و برگ درختان و غیره) از محلول‌های آبی گفته می‌شود (۸-۱۱). 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 (۱۷-۱۲).

تحقیق و بررسی در زمینه فناوری جذب جامد-مایع به دو صورت آزمایش‌های جذب ناپیوسته تعادلی و مطالعات جذب

جریان پیوسته دینامیکی انجام می‌گیرد. ارزیابی عملکرد جذب تعادلی، می‌بایست توسط مطالعات جهت‌دار سینتیکی و در نهایت آزمایش‌های جریان پیوسته دینامیکی تکمیل گردد (۱۸). اگرچه انواع مختلفی از راکتورها همانند راکتورهای ناپیوسته یا مخازن هم‌زن‌دار جریان پیوسته را می‌توان جهت عملیات جذب استفاده نمود، اما در اغلب فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی که از فناوری جذب در حالت پیوسته استفاده می‌کنند، از یک ستون بستر ثابت استفاده می‌شود. یک ستون بستر ثابت، با ایجاد اختلاف غلظت مناسب، می‌تواند نیروی محرکه لازم برای جذب یون‌های فلزی را ایجاد نماید تا جاذب بیشترین بازدهی را داشته باشد. این ستون‌ها از لحاظ عملیاتی ساده هستند و بازدهی زیادی دارند. همچنین می‌توان به آسانی در مقیاس آزمایشگاهی از آنها استفاده نمود (۳ و ۱۹).

جلبک‌ها به عنوان مواد تجدیدپذیر، قابل دسترس و فراوان در طبیعت، ارزان، دارای سطح مخصوص نسبتاً زیاد و میل ترکیبی بالا، قادر به جذب زیستی یون‌های فلزات سنگین با راندمان 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 موثرتر از دیگر گونه‌های آن تشخیص داده شده‌اند (۸ و ۲۰). در پژوهش‌های پیشین آزمایش‌های ناپیوسته بر روی جذب زیستی نیکل توسط جاذب زیستی *Cystoseira indica* که گونه‌ای از جلبک قهوه‌ای است، انجام شده است و پارامترهای تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی این فرآیند در حالت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته شده است (۲۱ و ۲۲). در مجموع نتایج بدست آمده در سیستم آزمایشگاهی ناپیوسته، مشخص‌کننده این است که این زیست‌توده می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مناسب برای جذب یون‌های نیکل از محلول‌های آبی مطرح باشد. لذا جهت تکمیل پژوهش‌های قبلی (و با هدف بررسی رفتار جاذب در سیستم‌های جریان پیوسته دینامیکی)، در پژوهش حاضر، آزمایش‌ها و بررسی‌ها در یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته انجام شد. تاثیر غلظت و نرخ جریان محلول ورودی به ستون، بر روی عملکرد ستون مطالعه شده و منحنی‌های شکست بدست آمده توسط مدل‌های ریاضی آنالیز و تجزیه و تحلیل شد.

مواد و روش‌ها

۱. آماده‌سازی جاذب

جاذب زیستی که در این پژوهش از آن استفاده شد از نوع جلبک قهوه‌ای با نام *Cystoseira indica* است که از سواحل خلیج فارس جمع‌آوری شده است. در مطالعه‌های قبلی (۲۱ و ۲۲)، آزمایش‌های ناپیوسته به منظور بدست آوردن تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت زیست توده، دما، آمایش جاذب و غلظت اولیه فلز بر روی فرآیند جذب نیکل از محلول‌های آبی توسط این زیست توده، صورت گرفت و شرایط بهینه هر کدام از پارامترهای فوق بدست آورده شد. نتایج بدست آمده نشان-دهنده این است که جذب یون‌های نیکل توسط این زیست توده وابسته به pH محلول بوده و pH بهینه بدست آمده برابر با ۶ است. همچنین ماکزیمم ظرفیت جذب یون‌های نیکل در این pH بهینه، برابر با ۹/۳۲ mg/g است (در غلظت اولیه ۳۰ mg/L و غلظت جاذب ۲ g/L). جاذب اشباع شده از فلز، قابل بازیابی بوده و سیکل‌های جذب و دفع تاثیر خاصی بر روی ظرفیت جذب جاذب ندارند. از بین ایزوترم‌های تعادلی دو پارامتری، مدل فروندلیچ (Freundlich) و مدل لانگمویر (Langmuir) و از بین ایزوترم‌های تعادلی سه پارامتری، مدل خان (Khan) تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارند. هم-چنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order) تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند (ΔG° ، ΔH° و ΔS°)، نشان‌دهنده امکان پذیری، خود به خودی و گرماگیر بودن فرآیند جذب یون‌های نیکل توسط این جاذب زیستی است.

جهت آماده‌سازی این زیست توده برای انجام فرآیند جذب در یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته، ابتدا زیست توده توسط آب بدون یون شسته و جهت خشک شدن به مدت ۸ h در یک آون در دمای 70°C قرار داده شد. سپس زیست توده خشک شده در یک هاون آزمایشگاهی خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد مش‌بندی شد (۲mm-۱). در ادامه، فرآیند آمایش بر روی جاذب صورت گرفت. هدف از این فرآیند، افزایش ظرفیت جذب جاذب است. روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی جهت آمایش جاذب‌های زیستی گزارش شده است. روش‌های فیزیکی شامل فریز کردن، جوشاندن و حرارت دادن،

اتوکلاو کردن و خرد کردن مکانیکی و روش‌های شیمیایی شامل تماس با ترکیبات آلی و غیرآلی مختلف نظیر متانول، فرمالدهید، سود، اسید کلریدریک و محلول کلرید کلسیم است (۱۸). با توجه به این که در پژوهش‌های پیشین (۲۲) مشخص شد که استفاده از اسید کلریدریک جهت آمایش این جاذب، باعث افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود، لذا در این پژوهش نیز برای آمایش زیست توده از این اسید استفاده شد. برای این منظور مقدار ۵۰ g زیست توده در داخل ۱ L محلول ۰/۱ M اسید کلریدریک ریخته شد و سپس به مدت ۲ h داخل شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm و دمای 25°C به هم زده شد. سپس زیست توده آمایش شده با اسید از محلول جدا و جهت حذف یون‌های هیدروژن غیرپیوندی از آن با مقدار زیادی آب بدون یون شستشو داده شد. در ادامه زیست توده آمایش شده به مدت ۸ h در یک آون در دمای 70°C قرار داده شد و پس از خشک شدن، مجدداً مش‌بندی گردید (۲mm-۱).

۲. مواد شیمیایی

تمام محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش، از مواد خالص آزمایشگاهی تهیه شد. محلول‌ها با استفاده از آب بدون یون و نمک $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ساخت شرکت مرک آلمان) ساخته شد. pH محلول‌ها با استفاده از ۰/۱ HCl تا ۱ M و ۰/۱ NaOH تا ۱ M و به وسیله یک pH متر در مقادیر دلخواه تنظیم شد.

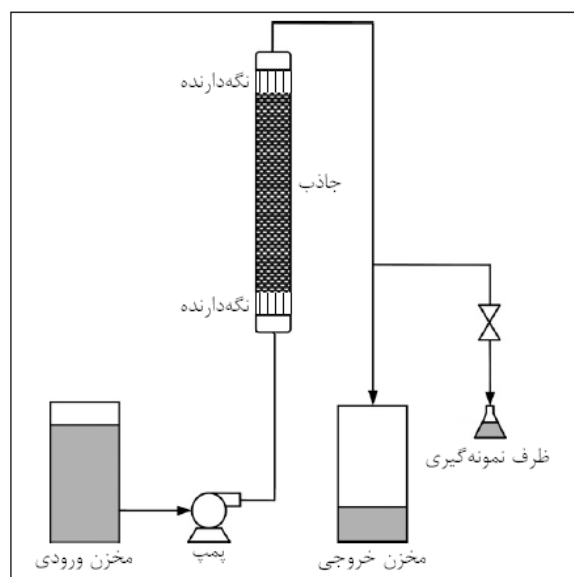
۳. سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت (ستون بستر ثابت با جریان پیوسته) شامل قسمت‌های زیر است: لوله شیشه‌ای به قطر داخلی ۲/۶ cm و ارتفاع ۲۵ cm، دو عدد نگهدارنده که هر کدام شامل یک توری پلاستیکی به قطر ۲/۶ cm و یک استوانه پلاستیکی به قطر خارجی ۲/۶ cm و قطر داخلی ۲/۴ cm و ارتفاع ۲ cm هستند، دو عدد چوب پنبه که با سوراخ کردن آنها لوله‌های شیشه‌ای به قطر شیلنگ‌های ورودی محلول به ستون و خروجی محلول از ستون، از آنها عبور داده شده است، پمپ جهت به جریان انداختن مایع بر روی بستر جاذب که از نوع Peristaltic است، پایه نگهدارنده ستون، مخازن ورودی و خروجی و شیلنگ‌های مربوط به برقراری جریان مایع. شکل ۱ شمایی از نحوه چیدمان تجهیزات فوق جهت انجام دادن آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.

جذب شونده در جریان خروجی از ستون و رسم نمودار آن بر حسب زمان یا حجم خروجی از ستون، مورد بررسی قرار می گیرد. به نمودار حاصل منحنی شکست یا منحنی عبور گفته می شود. منحنی های شکست اغلب به شکل S بوده ولی ممکن است با شیب تند و یا نسبتاً پهن باشند و بعضی مواقع شکل کشیده ای داشته باشند. اگر فرآیند جذب بیش از حد سریع باشد، منحنی شکست یک خط کاملاً عمودی می شود. منحنی های شکست تابعی از مشخصات جریان، مقادیر تعادلی و سرعت انتقال جرم است. نوعاً منحنی شکست هنگامی ایجاد می شود که غلظت جذب شونده در جریان خروجی از ستون به ۰.۵٪ میزان غلظت جذب شونده در جریان ورودی به ستون برسد (که به این نقطه، نقطه ی شکست می گویند). زمانی که غلظت خروجی به ۰.۹۵٪ غلظت ورودی برسد، بستر جاذب را اشباع شده در نظر می گیرند. گفتنی است اشباع کامل بستر جاذب زمانی است که غلظت خروجی دقیقاً همان غلظت جریان ورودی به ستون باشد (۱). مساحت زیر منحنی شکست، نشان دهنده جرم فلز جذب شده توسط جاذب است و از رابطه زیر بدست می آید (۲۵-۲۳):

$$m_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad (1)$$

که در این رابطه، m_{ad} جرم فلز جذب شده (mg)، Q نرخ جریان محلول ورودی به ستون (mL/min)، C غلظت یون فلز در محلول خروجی از ستون (mg/L)، t زمان (min)، t_{total} زمان اشباع کامل ستون است (min). از تقسیم جرم فلز جذب شده به جرم جاذب داخل ستون، ظرفیت جذب ستون (q_0) بر حسب میلی گرم فلز جذب شده به گرم جاذب بدست می آید. استخراج و توسعه مدلی که بتواند منحنی های شکست را توصیف نماید، در اغلب موارد بسیار دشوار است. زیرا غلظت فلز در محلولی که در طول بستر در حال حرکت است به صورت پیوسته در حال تغییر بوده و یک فرآیند پایدار نیست. معادله های پایه برای یک ستون بستر ثابت به مکانیسم فرآیند انتقال جرم از مایع به سطح جامد، نفوذ و یا واکنش بر روی سطح جامد) و مقادیر تعادلی جذب شونده بین جامد و مایع



شکل ۱: شمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایش ها

۴. آنالیز غلظت نیکل محلول

غلظت نیکل محلول در آب با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy مدل A-200 ساخت شرکت Varian کشور استرالیا) در طول موج ۲۳۲ nm اندازه گیری شد.

۵. شرایط آزمایش

تمام آزمایش ها در دمای محیط (۲۵-۲۰ °C) و pH برابر ۶ که بهینه بدست آمده در حالت ناپیوسته است (۲۱)، انجام شد. جهت بررسی اثر غلظت و نرخ جریان محلول ورودی به ستون بر روی عملکرد ستون، مقدار ۳/۵ g از جاذب مورد نظر داخل ستون ریخته شد. قبل از برقراری جریان محلول خوراک، به مدت ۳۰ min جریان آب بدون یون از ستون عبور داده شد و بعد از این زمان، که ستون به یک حالت پایدار از نظر ارتفاع جاذب رسید، جریان آب بدون یون قطع و محلول آزمایش از ستون عبور داده شد و در زمان های مختلف از جریان خروجی از ستون نمونه گرفته شد. آزمایش فوق برای محلول های نیکل با غلظت های ۵۸، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L و نرخ جریان های ۲، ۴/۲ و ۱۰/۵ mL/min انجام شد.

۶. تجزیه و تحلیل منحنی های شکست

کارایی یا عملکرد ستون بستر ثابت، با اندازه گیری غلظت

τ زمان مورد نیاز جهت رسیدن غلظت خروجی از ستون به نصف غلظت ورودی به ستون (min) و t زمان است (min). مدل Dose-Response ابتدا در صنایع داروسازی (برای مثال، جهت بررسی ارتباط واکنش و عکس‌العمل یک ارگانسیم با میزان دارو) مورد استفاده قرار می‌گرفت. اخیراً از این مدل جهت بررسی جذب زیستی نیز استفاده شده است. شکل تغییر یافته این مدل که برای فرآیند جذب زیستی استفاده می‌شود، به صورت رابطه زیر است (۲۴):

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i V}{M q_0}\right)^a} \quad (۴)$$

C و C_i غلظت یون فلز به ترتیب در جریان ورودی و خروجی (mg/L)، V حجم محلول عبوری از ستون (L)، M جرم جاذب (g)، q_0 ماکزیم ظرفیت جذب (mg/g) و a ثابت Dose-Response است.

مدل ساده و تجربی دیگری نیز توسط Belter و همکارانش جهت بررسی رفتار منحنی شکست ستون‌های بستر ثابت با جاذب زیستی، پیشنهاد داده شد. این مدل دو پارامتری به صورت رابطه زیر است (۲۸):

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - t_{0.5}}{\sqrt{2\sigma t_{0.5}}} \right) \right] \quad (۵)$$

در این رابطه، C و C_i غلظت در جریان خروجی و جریان ورودی به ستون (mg/L)، $\operatorname{erf}(x)$ تابع خطای x ، t زمان (min)، $t_{0.5}$ زمان مشخصه‌ای است که در این زمان غلظت در جریان محلول خروجی از ستون به نصف غلظت محلول ورودی به ستون می‌رسد (min) و σ مقیاسی از شیب منحنی شکست و نشان‌دهنده انحراف استاندارد است.

پارامترهای مربوط به هر کدام از مدل‌های ذکر شده، از روش غیرخطی، با استفاده از جعبه‌ابزار Curve fitting نرم‌افزار متلب (MATLAB) و از تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی بدست می‌آید.

بستگی دارد. معادله‌های استخراج شده جهت مدل‌سازی این سیستم‌ها که با ریزه‌کاری‌های تئوری همراه هستند، طبیعتی دیفرانسیلی دارند و جهت حل آنها نیاز به روش‌های عددی پیچیده است. به این دلیل، محققین مدل‌های ریاضی ساده مختلفی نظیر مدل Thomas، مدل Yoon & Nelson، مدل Dose-Response، مدل Belter و غیره را جهت پیش‌بینی رفتار دینامیکی ستون و تعیین ضرایب سینتیکی فرآیند توسعه داده‌اند. اما در این مدل‌ها، هیچ‌گونه ملاحظات انتقال جرمی در نظر گرفته نشده است. لذا دقت پایین تری نسبت به مدل‌های تئوری دارند (۲۴).

با توجه به ضرورت مدل‌سازی فرآیند جذب زیستی و شباهت این فرآیند با فرآیند جذب سطحی، می‌توان از مدل‌های ساده ریاضی که جهت مدل‌سازی ستون‌های جذب استفاده شده است، برای مدل‌سازی ستون جذب زیستی نیز استفاده نمود (۲۶). از جمله این مدل‌ها، مدل Thomas است که به صورت گسترده جهت توصیف رفتار ستون‌های بستر ثابت جذب زیستی استفاده شده است. این مدل به صورت زیر است (۱)، (۲۴ و ۲۷):

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{M q_0 k_{Th}}{Q} - \frac{C_i k_{Th} t}{1000}\right)} \quad (۲)$$

که C و C_i غلظت یون فلز به ترتیب در جریان ورودی و خروجی (mg/L)، k_{Th} ثابت Thomas (L/(g.min))، Q نرخ جریان (mL/min)، q_0 ماکزیم ظرفیت جذب (mg/g)، M جرم جاذب (g) و t زمان است (min).

مدل نسبتاً ساده‌ای را که بر روی جذب سطحی گاز و بخار بر روی کربن فعال تمرکز داشت، توسعه داده‌اند. این مدل به صورت رابطه زیر است (۲۳ و ۲۴):

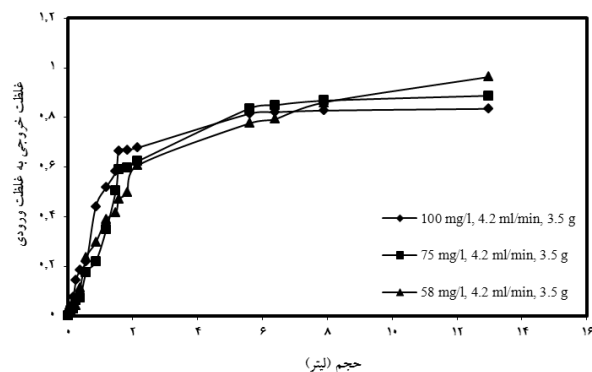
$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau - t))} \quad (۳)$$

که در آن C و C_i غلظت یون فلز به ترتیب در جریان ورودی و خروجی (mg/L)، k_{YN} ثابت Yoon & Nelson (1/min)،

یافته ها

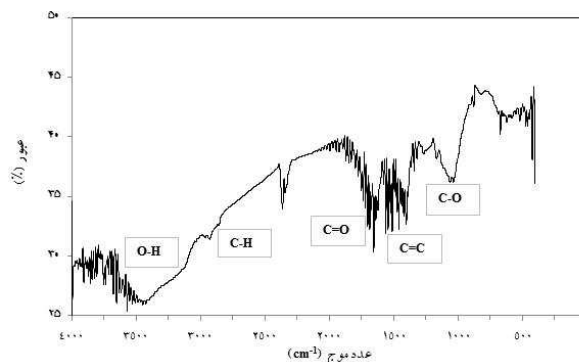
همانطور که قبلا نیز بیان شد جاذب زیستی که در این پژوهش از آن استفاده شده است از نوع جلبک قهوه‌ای با نام *C. indica* است. گفتنی است دیواره سلولی جلبک‌های قهوه‌ای (محلی که در آن جذب یون‌های فلزی انجام می‌شود) عموماً شامل سه ترکیب سلولز، اسید آلژینیک و پلی ساکاریدهای سولفاته شده بوده و همچنین کربوکسیل و سولفات‌های گروه‌های فعال غالب در این نوع جلبک‌ها است. طیف این زیست توده با استفاده از یک دستگاه (Fourier Transform Infrared) FTIR Spectroscopy مدل Vector22 ساخت شرکت Bruker کشور آمریکا) در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شد (نمودار ۲). در طیف این زیست توده، پیک‌های مربوط به گروه‌های H-O ، C=O و C-O ، همچنین ساختارهای C-H و C=C دیده می‌شود. همچنین تصویر SEM (Scanning Electron Microscopy) سطح این زیست توده نیز در شکل ۳ آورده شده است.

جهت بررسی اثر غلظت محلول ورودی به ستون بر روی میزان جذب جاذب و عملکرد ستون، آزمایش در سه غلظت ۵۸، ۷۵ و 100 mg/L و تحت شرایطی که قبلاً بیان گردید، انجام شد. هر سه منحنی شکست بدست آمده، در نمودار ۴ آورده شده است.

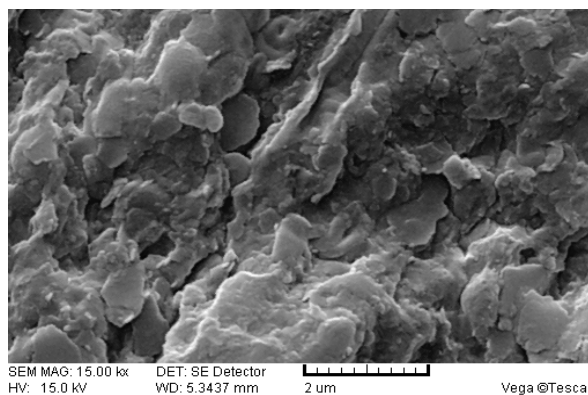


نمودار ۴: منحنی شکست بدست آمده از جذب زیستی نیکل توسط جاذب زیستی پروتونه شده *C. indica* در یک ستون جریان پیوسته با $2/5\text{ g}$ جاذب، نرخ جریان ورودی $4/2\text{ mL/min}$ و با غلظت‌های ورودی متفاوت

یکی از پارامترهای مهم در طراحی ستون‌های بستر ثابت، تعیین زمان اقامت و یا زمان ماند بهینه جذب شونده در بستر است. این زمان ماند بهینه، ارتباط مستقیمی با نرخ جریان محلول ورودی به ستون دارد. همانطور که قبلاً توضیح داده شد مشخصات جریان (نظیر نرخ جریان، غلظت و غیره) بر روی شکل منحنی شکست و نهایتاً عملکرد ستون تاثیرگذار است. لذا، هدف از بدست آوردن اثر نرخ جریان ورودی به ستون و بهینه‌سازی آن، بدست آوردن بهترین زمان ماند جذب شونده در ستون بستر ثابت بوده که در آن زمان، ظرفیت جذب ماکزیمم باشد. جهت بررسی اثر نرخ جریان محلول ورودی به ستون بر روی میزان جذب جاذب و عملکرد ستون، آزمایش در سه نرخ جریان ۲، $4/2$ و $10/5\text{ mL/min}$ که شرح نحوه انجام آن قبلاً بیان گردید، انجام شد. هر سه منحنی شکست بدست آمده از انجام این آزمایش در نمودار ۵ آورده شده است.

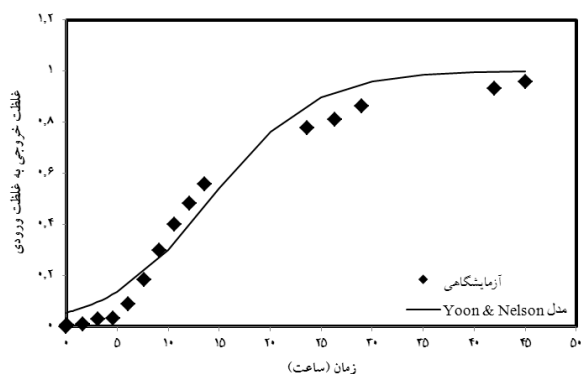
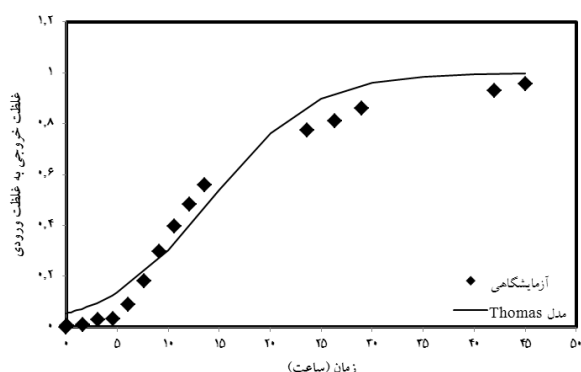


نمودار ۲: آنالیز FTIR زیست توده *C. indi*

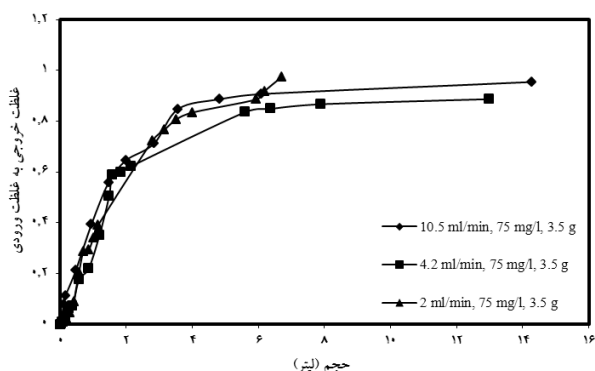


شکل ۳: تصویر SEM زیست توده *C. indica*

همانطور که قبلا نیز اشاره شد، معمولا منحنی های شکست به شکل S بوده و با توجه به نتایج بدست آمده در این پژوهش، در صورتی که از ۳/۵ g جذب در ستون استفاده شود نقاط ابتدایی منحنی شکست خیلی مشخص نیست. لذا جهت بررسی تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل های مدنظر، در داخل ستون از ۱۴/۴ g جذب استفاده شد تا منحنی شکست کاملی ایجاد شود و نتایج حاصل از مدل سازی دقیق و قابل استفاده باشد. پارامترهای مربوط به هر کدام از مدل ها، از تطابق مدل با نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای ستون با ۱۴/۴ g جذب، غلظت محلول ورودی ۵۸ mg/L و نرخ جریان ۱۰/۵ mL/min بدست آورده شد. مقادیر بدست آمده برای هر کدام از پارامترها در جدول ۱ آورده شده است. همچنین منحنی شکست بدست آمده از نتایج پیش بینی شده هر کدام از مدل های مذکور و نتایج آزمایشگاهی در نمودار ۶ آورده شده است.



نمودار ۶: منحنی های شکست بدست آمده از نتایج حاصل از پیش بینی مدل به همراه نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای ستون با ۱۴/۴ g جذب زیستی پروتونه شده *C. indica*، محلول ورودی نیکل با غلظت ۵۸ mg/L و نرخ جریان ورودی ۱۰/۵ mL/min



نمودار ۵: منحنی شکست بدست آمده از جذب زیستی نیکل توسط جاذب زیستی پروتونه شده *C. indica* در یک ستون جریان پیوسته با ۳/۵ g جذب، غلظت های ورودی ۷۵ mg/L و با نرخ جریان ورودی متفاوت

جدول ۱: پارامترهای مربوط به مدل Thomas، مدل Yoon & Nelson، مدل Dose-Response و مدل Belter برای ستون با ۱۴/۴ g جذب زیستی پروتونه شده *C. indica*، محلول ورودی نیکل با غلظت ۵۸ mg/L و نرخ جریان ورودی ۱۰/۵ mL/min

| مدل | پارامترها* | مقادیر بدست آمده |
|---------------|--------------------|------------------|
| Thomas | q_{0cal} (mg/g) | ۳۵/۹۶ |
| | q_{0exp} (mg/g) | ۴۲/۴۹ |
| | k_{Th} L/(g.min) | ۰/۰۵۷۸ |
| Yoon & Nelson | R^2 | ۰/۹۵۸۲ |
| | τ_{cal} (min) | ۸۵۰/۲ |
| Dose-Response | τ_{exp} (min) | ۷۴۵/۸ |
| | k_{YN} (1/min) | ۰/۰۰۳۴ |
| Belter | R^2 | ۰/۹۵۸۲ |
| | q_{0cal} (mg/g) | ۳۳/۲۵ |
| | q_{0exp} (mg/g) | ۴۲/۴۹ |
| | a | ۲/۴۲۹ |
| Belter | $t_{0.5cal}$ (min) | ۸۷۸/۴ |
| | $t_{0.5exp}$ (min) | ۷۴۵/۸ |
| Belter | σ | ۰/۵۹۱۲ |
| | R^2 | ۰/۹۵۹۳ |

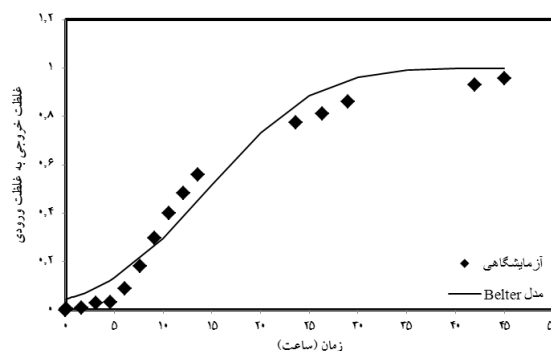
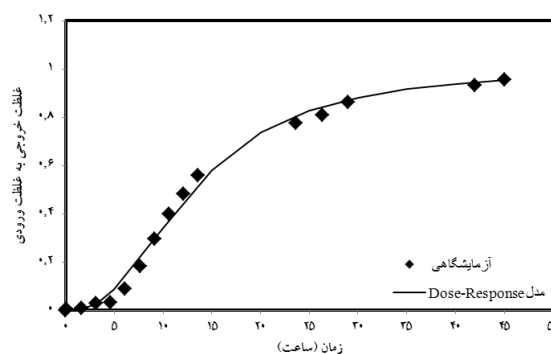
* اندیس cal مربوط به پارامترهای مدل و اندیس exp مربوط به نتایج آزمایشگاهی است.

بحث

همانطور که از نتایج آنالیز FTIR و SEM مشخص است این زیست توده دارای گروه‌های عاملی موثر در فرآیند جذب و همچنین تخلخل‌ها با اندازه‌های مختلف بوده که این تخلخل‌ها نیز محل‌های مناسبی برای جذب یون‌های فلزی است. در مجموع می‌توان گفت که خواص فیزیکی و شیمیایی این زیست توده، نشان‌دهنده قابلیت خوب آن به عنوان یک جاذب زیستی است.

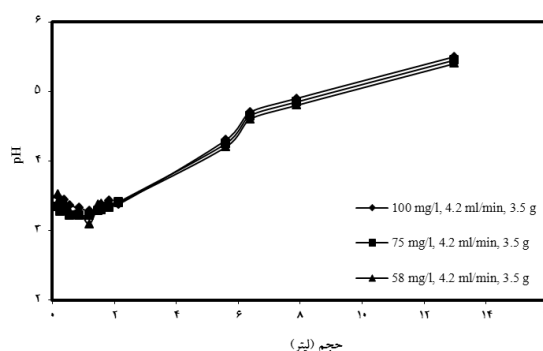
نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل منحنی‌های شکست بدست آمده از آزمایش بررسی اثر غلظت، نشان می‌دهد که ظرفیت جذب ستون‌ها با غلظت ورودی ۵۸، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L به ترتیب برابر با ۵۵/۸۴، ۷۱/۱۴ و ۹۵/۶۹ mg/g است. با توجه به نتایج بدست آمده، مشخص می‌شود که هر چه غلظت یون فلزی در محلول ورودی به ستون افزایش یابد، ظرفیت جذب ستون نیز افزایش می‌یابد. نتایج مشابه‌ای توسط سایر محققین، در استفاده از ستون‌های جذب زیستی بدست آمده است (۲۴، ۲۹-۳۲).

فرآیند جذب شامل دو مرحله می‌شود، مرحله‌ی اول آن انتقال یون فلز از توده سیال به سطح جاذب و مرحله دوم آن نفوذ در خلل و فرج جاذب و انجام واکنش با جاذب است. علت این که با افزایش غلظت محلول ورودی به ستون، ظرفیت جذب ستون افزایش پیدا می‌کند بر می‌گردد به این که عامل انتقال جرم بین جاذب و سیال و یا به نوعی نیروی محرکه انتقال جرم در فرآیند جذب که بر مقاومت در برابر انتقال جرم غلبه می‌کند، افزایش یافته است. بنابراین میزان انتقال جرم بیشتر و در نتیجه ظرفیت جذب بیشتر می‌شود. البته این پدیده فقط در غلظت‌های پایین صادق است، یعنی در غلظت‌های خیلی بالا، تغییر در غلظت محلول ورودی، تاثیری بر روی ظرفیت جذب جاذب نخواهد داشت. لازم به ذکر است که Baral و همکاران (۳۱) در پژوهشی با بررسی اثر غلظت یون‌های Cr(VI) در محلول ورودی به ستون بستر ثابتی که در آن از زیست توده جاذب استفاده می‌شد، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت، ظرفیت جذب جاذب نیز افزایش می‌یابد. آنها عامل این مشاهده را همان افزایش نیروی محرکه فرآیند دانسته‌اند.



نمودار ۶: منحنی‌های شکست بدست آمده از نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل به همراه نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای ستون با ۱۴/۴ g جاذب زیستی پروتونه شده‌ی *C. indica*، محلول ورودی نیکل با غلظت ۵۸ mg/L و نرخ جریان ورودی ۱۰/۵ mL/min

جهت بررسی مکانیسم غالب در جذب زیستی، pH نمونه‌های گرفته شده از محلول خروجی از ستون با جاذب پروتونه شده (در آزمایش بررسی اثر غلظت محلول ورودی بر روی میزان جذب جاذب و عملکرد ستون) اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده در نمودار ۷ نشان داده شده است (نمودار pH محلول خروجی بر حسب حجم محلول خروجی از ستون).



نمودار ۷- pH محلول خروجی بر حسب حجم محلول خروجی از ستون در آزمایش بررسی اثر غلظت نیکل در محلول ورودی به ستون بر روی میزان جذب جاذب زیستی پروتونه شده *C. indica* و عملکرد ستون

نازک سیال اطراف ذره جاذب شده و باعث افزایش انتقال جرم می شود (۲۵). با توجه به نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای ستون جذب مورد آزمایش، نرخ جریان $4/2 \text{ mL/min}$ بهترین زمان ماند را برای جذب شونده در داخل ستون ایجاد می کند. در پژوهشی مشابه (۳۷)، مشاهدات فوق در رابطه با اثر نرخ جریان بر روی ظرفیت جذب جاذب و عملکرد ستون جذب زیستی دیده شد. در آن پژوهش نیز از زیست توده *C. indica* برای حذف یون های اورانیوم استفاده شده بود.

لازم به ذکر است، همان طور که در مقدمه اشاره شد، جاذب های زیستی دارای سینتیک سریع جذب و بازجذب هستند. سینتیک سریع جذب منجر به این می شود که بیشترین میزان جذب در کوتاه ترین زمان صورت گیرد و شیب منحنی شکست در این جاذب ها زیاد باشد. سینتیک سریع بازجذب، باعث می شود که جاذب با حداقل مقدار محلول احیاکننده، احیا شود (این ویژگی، مزیت بزرگی برای این جاذب ها به حساب می آید). لذا شیب زیاد منحنی های شکست بدست آمده، به علت سینتیک سریع جذب در این جاذب ها است.

مدل سازی نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مدل های Thomas و Yoon & Nelson دارای شکل کلی یکسانی بوده و فقط از نظر ضرایبی که در آنها تعریف شده است، متفاوت اند. لذا پروفایل بدست آمده از آنها یکسان است. اما شکل کلی مدل Dose-Response متفاوت بوده و در نتیجه پروفایل حاصل از آن نیز متفاوت است. لازم به ذکر است، با توجه به نمودارها و نتایج بدست آمده، هر چهار مدل تطابق نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند. به طوری که q_0 بدست آمده از نتایج حاصل از مدل های Thomas و Dose-Response نزدیک به q_0 بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی است. همچنین پارامتر زمان مشخصه (τ) در مدل Yoon & Nelson و t_{90} در مدل Belter که از نتایج مدل Yoon & Nelson و مدل Belter بدست آمده است تا حدودی مشابه با نتایج آزمایشگاهی است. ضریب همبستگی (R^2) برای مدل Thomas، مدل Yoon & Nelson، مدل Dose-Response و مدل Belter به ترتیب برابر با $0/9582$ ، $0/9582$ ، $0/9952$ و $0/9593$ است. لذا مدل Dose-Response نسبت به سایر مدل ها، تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. در این صورت با توجه به محدودیت هایی

همچنین آنها ابراز داشته اند که در غلظت های ورودی کم، منحنی شکست پهن بوده و نشان دهنده این است که ناحیه انتقال جرم نسبتاً پهن و بزرگ است و لایه نازک از سیال اطراف جاذب، کنترل کننده سرعت فرآیند است. اما در غلظت های ورودی زیاد، منحنی شکست تیز است که این موضوع دلالت بر کوچکتر بودن ناحیه انتقال جرم دارد و مرحله نفوذ در داخل خلل و فرج جاذب، کنترل کننده سرعت فرآیند است.

میزان ظرفیت جذب بدست آمده از داده های آزمایشگاهی برای نرخ جریان های 2 ، $4/2$ و $10/5 \text{ mL/min}$ به ترتیب برابر با $47/79$ ، $71/14$ و $53/88 \text{ mg/g}$ است. با افزایش نرخ جریان، زمان ایجاد نقطه شکست کاهش پیدا می کند. زیرا یون های نیکل قبل از این که با جاذب به تعادل برسند، به دلیل زمان ماند ناکافی، مجبور به ترک ستون می شوند. نتایج مشابه ای توسط سایر محققین نیز گزارش شده است (۳۲-۳۶). برای مثال، Saha و همکاران (۳۳) در پژوهش خود مشاهده نمودند که با افزایش نرخ جریان ورودی به ستون بستر ثابتی که در آن از پودر برگ درخت *Artocarpus heterophyllus* به عنوان جاذب استفاده شده بود، زمان رسیدن به نقطه شکست نیز افزایش می یابد.

در نرخ جریان های پایین (زمان ماند زیاد)، عامل کنترل کننده سرعت حذف یون های نیکل در ستون، محدودیت های انتقال جرمی خارجی است. بنابراین در نرخ جریان های پایین، ظرفیت جذب به شدت تحت تاثیر نرخ جریان بوده و با افزایش آن از 2 تا $4/2 \text{ mL/min}$ ، ظرفیت جذب از $47/79$ به $71/14 \text{ mg/g}$ افزایش می یابد. در محدوده نرخ جریان های بالا (زمان ماند کم)، عامل کنترل کننده سرعت، محدودیت های نفوذ جذب شونده به داخل خلل و فرج جاذب است. لذا، هنگامی که نرخ جریان از $4/2$ به $10/5 \text{ mL/min}$ افزایش می یابد، زمان ماند در ستون کاهش یافته و در نتیجه جذب یون های نیکل کم می شود. در نتیجه، ظرفیت جذب از $71/14$ به $53/88 \text{ mg/g}$ کاهش یافته است. در مجموع می توان گفت که هنگامی که فرآیند توسط محدودیت های انتقال جرمی داخلی کنترل می شود، نرخ جریان های پایین مطلوب است و هنگامی که فرآیند توسط محدودیت های انتقال جرمی خارجی کنترل می شود، نرخ جریان های بالا باعث کاهش مقاومت لایه

قرار گرفت. تاثیر غلظت و نرخ جریان محلول ورودی به ستون بر روی عملکرد ستون ارزیابی و نشان داده شد که با افزایش غلظت، نیروی محرکه انتقال جرم افزایش یافته و لذا ظرفیت جذب جذب بیش از ۷۰٪ افزایش می‌یابد. از بررسی اثر نرخ جریان بر روی عملکرد ستون، مشاهده شد که در نرخ جریان های پایین یا همان زمان ماند زیاد، محدودیت های انتقال جرمی خارجی عامل کنترل کننده سرعت حذف یون های نیکل است. بنابراین در نرخ جریان های پایین، با افزایش نرخ جریان از ۲ تا ۴/۲ mL/min، ظرفیت جذب از ۴۷/۷۹ به ۷۱/۱۴ mg/g افزایش می‌یابد. در محدوده نرخ جریان های بالا، انتقال جرم داخلی عامل کنترل کننده سرعت جذب بوده و لذا، هنگامی که نرخ جریان از ۴/۲ به ۱۰/۵ mL/min افزایش می‌یابد، زمان ماند در ستون کاهش یافته و در نتیجه جذب یون های نیکل از ۷۱/۱۴ به ۵۳/۸۸ mg/g کاهش می‌یابد. همچنین در این پژوهش نشان داده شد که مدل های ریاضی تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند (به ویژه مدل Dose Response نسبت به سایر مدل ها، تطابق بهتری دارد). در نهایت، تشخیص داده شد که از جمله مکانیسم های غالب در جذب زیستی نیکل توسط جاذب مورد نظر، مکانیسم تبادل یونی است. نتایج این پژوهش که در آن به بررسی فرآیند جذب جریان پیوسته دینامیکی پرداخته شده است مکمل نتایج حاصل از مطالعات جذب ناپیوسته تعادلی است. لذا در مجموع می‌توان گفت که این زیست توده دارای پتانسیل خوبی برای جذب یون های نیکل از محلول های آبی است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با استفاده از جاذب های زیستی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۸۷ است که با حمایت سازمان انرژی اتمی ایران (پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای) اجرا شده است.

نظیر آنالیز، زمان و هزینه که نمی‌توان عملکرد ستون جذب را در تمام بازه زمانی و شرایط عملیاتی و با استفاده از نتایج آزمایشگاهی بدست آورد، می‌توان جهت بررسی این عملکرد، از نتایج پیش‌بینی این مدل‌ها، مخصوصاً مدل Dose-Response، استفاده کرد. نتایج مشابهی توسط Calero و همکاران (۲۴) در جذب زیستی Cr(III) توسط هسته زیتون در یک ستون بستر ثابت بدست آمده است. نتایج بدست آمده توسط آنها نیز نشان دهنده تطابق بهتر مدل Dose-Response نسبت به سایر مدل ها با نتایج آزمایشگاهی است.

با بررسی pH محلول خروجی از ستون، مشخص می‌شود که یون های نیکل جایگزین یون های H⁺ شده است. زیرا، pH جریان خروجی هم‌زمان با جذب یون نیکل کاهش پیدا می‌کند. همان‌طور که در نمودار ۵ نیز مشخص است منحنی بدست آمده از رسم pH محلول خروجی بر حسب حجم محلول خروجی از ستون، شبیه منحنی شکست است. در شروع عملیات با جایگزینی یون های نیکل به جای یون های H⁺ روی جایگاه های جاذب، pH خروجی تا حدود ۳/۵ کاهش پیدا می‌کند (pH ورودی ۶ است). سپس با کاهش جایگاه های پروتونه شده و همچنین کاهش سرعت جذب یون نیکل، pH خروجی به تدریج افزایش پیدا می‌کند تا این که ستون کاملاً اشباع شود. لذا سرعت جذب یون فلز متناسب با جایگزینی یون هیدروژن است. با این مشاهده ها، می‌توان گفت که یکی از مکانیسم های اصلی در جذب زیستی یون های نیکل توسط *C. indica*، مکانیسم تبادل یونی است. لازم به ذکر است این موضوع توسط سایر محققین نیز گزارش شده است. به عنوان مثال، Naddafi و همکاران (۱) میزان جذب یون های سرب و کادمیوم توسط جلبک قهوه ای *Sargassum glaucescen* را در یک ستون بستر ثابت بررسی کرده و با ثبت روند تغییرات pH محلول خروجی از ستون، مشاهده نمودند که یکی از مکانیسم های اصلی جذب توسط جلبک ها، مکانیسم تبادل یونی است.

نتیجه گیری

جذب زیستی نیکل از محلول های آبی توسط جلبک قهوه‌ای پروتونه شده *C. indica* در یک ستون بستر ثابت مورد بررسی

منابع

- Naddafi K, Nabizadeh R, Saeedi R, Mahvi AH, Vaezi F, Yaghmaeian K, et al. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated Sargassum glaucescens biomass in a continuous packed bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147:785-91.
- Pagnanelli F, Esposito A, Veglio F. Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Research*. 2002;36:4095-105.
- Valdman E, Erijman L, Pessoa FLP, Leite SGF. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass Sargassum sp.. *Process Biochemistry*. 2001;36:869-73.
- Haq Nawaz B, Rubina K, Muhammad Asif H. Biosorption of Pb(II) and Co(II) on red rose waste biomass. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*. 2011;30:81-88.
- Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, Khataee AR, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3:261-70(in Persian).
- Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*. 2002;38:89-99.
- Dabbagh R, Ghafourian H, Baghvand A, Nabi GR, Riahi H, Ahmadi Faghih MA. Bioaccumulation and biosorption of stable strontium and strontium-90 by *Oscillatoria homogena* cyanobacterium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007;272:593-97.
- Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 2003;37:4311-30.
- Figueira MW, Volesky B, Ciminelli VST, Roddick FA. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research*. 2000;34:96-104.
- Bashardoost R, Vahabzadeh F, Shokrollahzadeh S, Monazzami AR. Sorption performance of live and heat-inactivated loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in mercury removal from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*. 2010;29:79-89.
- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic(V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3:439-50 (in Persian).
- Benguella B, Benaissa H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*. 2002;36:2463-74.
- Ma W, Tobin JM. Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass. *Water Research*. 2003;37:3967-77.
- Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 2001;59:203-16.
- Alipoortorab S. Removal of cadmium from agricultural wastewater using sugarcane bagasse. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3:439-50 (in Persian).

- an Journal of Chemistry & Chemical Engineering. 2010;29:99-07 (in Persian).
16. Mehrasbi MR, Farahmand Kia Z. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. Iranian Journal of Health and Environment. 2008;1:57-66 (in Persian).
 17. Fouladi Fard R, Ebrahimi AA. Efficiency study of nickel (II) and cadmium (II) biosorption by powder of waste activated sludge from aqueous solutions. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;3:419-30 (in Persian).
 18. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnology Advances. 2009;27:195-226.
 19. Senthilkumar R, Vijayaraghavan K, Thilakavathi M, Iyer PV, Velan M. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. Journal of Hazardous Materials. 2006;136:791-99.
 20. Dabbagh R, Ebrahimi M, Aflaki F, Ghafourian H, Sahafipour MH. Biosorption of stable cesium by chemically modified biomass of *Sargassum glaucescens* and *Cystoseira indica* in a continuous flow system. Journal of Hazardous Materials. 2008;159:354-57.
 21. Pahlavanzadeh H, Keshtkar AR, Safdari J, Abadi Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials. 2010;175:304-10.
 22. Montazer-Rahmati MM, Rabbani P, Abdolali A, Keshtkar AR. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. Journal of Hazardous Materials. 2011;185:401-407.
 23. Aksu Z, Cagatay SS, Gonen F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. Journal of Hazardous Materials. 2007;143:362-71.
 24. Calero M, Hernainz F, Blazquez G, Tenorio G, Martin-Lara MA. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials. 2009;171:886-93.
 25. Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. Journal of Hazardous Materials. 2004;113:223-30.
 26. Volesky B. Sorption and Biosorption. Montreal: BV Sorbex; 2003.
 27. Aksu Z, Gonen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry. 2004;39:599-613.
 28. Lodeiro P, Herrero R, de Vicente ME. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials. 2006;137:244-53.
 29. Vilar VJ, Botelho CM, Loureiro JM, Boaventura RA. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. Bioresource Technology. 2008;99:5830-38.
 30. Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2012;5:107-20 (in Persian).
 31. Baral SS, Das N, Ramulu TS, Sahoo SK, Das SN, Roy Chaudhury G. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials. 2009;161:1427-35.
 32. Singh A, Kumar D, Gaur JP. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. Water Research. 2012;46:779-88.
 33. Saha PD, Chakraborty S, Chowdhury S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2012;92:262-70.
 34. Charumathi D, Das N. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. Desalination. 2012;285:22-30.
 35. Nabarlats D, Celis Jd, Bonelli P, Cukierman AL. Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor. Journal of Environmental Management.

2012;97:109-15.

36. Ahamad KU, Jawed M. Breakthrough studies with mono- and binary-metal ion systems comprising of Fe(II) and As(III) using community prepared wooden charcoal packed columns. *Desalination*. 2012;285:345-51.
37. Ghasemi M, Keshtkar AR, Dabbagh R, Safdari SJ. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;189:141-49.

Investigation of Effect of Influent Concentration and Flow Rate on Nickel Biosorption using Protonated *Cystoseira indica* Brown Alga in a Packed Bed Column and Modeling the Experimental Data

*Keshtkar Ali Reza¹, Dastebashi Hossein², Ghasemi Torkabad Morteza³, Moosavian Mohammad Ali²

¹ Nuclear Fuel Cycle School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran, Iran

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

³ Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran, Iran

Received: 13 March 2013 ; Accepted: 11 June 2013

ABSTRACT

Background and Objectives: Biosorption is a new and inexpensive technique in heavy metals removal and recovery from aqueous solutions. In order to evaluate the potential of this method for the removal of nickel ions, biosorption of nickel ions from aqueous solution was studied using *Cystoseira indica* biomass in a packed bed column.

Materials and Methods: The uptake capacity of nickel ions was investigated using protonated biomass at different influent concentrations and flow rates. In addition, the experimental breakthrough curve obtained under definite experimental conditions was modeled using Thomas, Yoon & Nelson, Dose-Response, and Belter models.

Results: It was found that increasing influent concentration from 58 to 100 mg/L led to the increase of driving force for mass transfer and uptake capacity raised from 55.84 to 95.69 mg/g. The investigation of flow rate effect showed when the process is intraparticle mass transfer controlled, a slower flow rate favors the sorption. In the case of external mass transfer control, a higher flow rate decreases the film resistance and leads to an increase in mass transfer. Modeling the experimental data revealed that the abovementioned models were suitable to predict the breakthrough curves, especially Dose-Response. Measurement of pH of the effluent solution indicated that ion exchange is one of the main mechanisms of nickel biosorption using this biosorbent.

Conclusion: The results of this study are complementary of the batch equilibrium sorption experiments. Therefore, from process viewpoint, this biomass can be proposed in the sorption columns as a sorbent for nickel ions.

Key words: Biosorption, Fixed bed column, Nickel, Alga, Modeling

*Corresponding Author: akeshtkar@aeoi.org.ir

Tel: +982182064478, Fax: +982188221127