

مطالعه و بررسی سینتیکی حذف اورانیوم از محلول‌های آبی توسط جلبک سبز کلورلا

ولگاریس

INC29-1073

محمدحسن خانی^۱، علی اصغر قربانپور خمسه^{۱*}، حسن آقایان^۱

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران- ایران

چکیده:

در این پژوهش حذف اورانیوم از محلول‌های آبی توسط جاذب بیولوژیکی جلبک سبز کلورلا ولگاریس در یک سیستم ناپیوسته به منظور بررسی قابلیت و پتانسیل این جاذب در تصفیه پساب‌های هسته‌ای حاوی اورانیوم مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه اورانیوم، دما و به ویژه اثر pH مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نتایج اثر pH بر میزان جذب اورانیوم، pH 5/4 به عنوان pH بهینه تعیین شد. همچنین به منظور بررسی اثر پیش تصفیه جاذب بر میزان و ظرفیت جذب، کلیه آزمایش‌ها عیناً برای جلبک پیش تصفیه شده نیز انجام گردید که نشان داد میزان و ظرفیت جذب با پیش تصفیه بهبود می‌یابد. جهت تشریح سرعت جذب زیستی از مدل سینتیکی نوع اشباعی برای برازش داده‌های تجربی در دماهای مختلف ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد در غلظت اولیه معین استفاده شد و ضرایب همبستگی نشان داد که این مدل برای فرآیند جذب بیولوژیکی اورانیوم و حذف آن از محلول‌های آبی مناسب می‌باشد. **کلیدواژه‌ها:** اورانیوم، سینتیک جذب زیستی، جلبک سبز کلورلا ولگاریس، پساب‌های هسته‌ای.

Kinetic study and investigation of uranium removal from aqueous solutions by green algae *Chlorella vulgaris*

M. H. Khani¹, A. A. Ghorbanpour Khamseh^{1*}, H. Aghayan¹

1. Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.BOX: 14395-836

Abstract:

In this study, the removal of uranium from aqueous solutions by the green algae *Chlorella vulgaris* was studied in a batch system in order to investigate the potential in the treatment of uranium-containing nuclear wastes. The effect of different parameters such as the initial concentration, temperature and pH was studied. The results of the effect of pH study on the uranium absorption, pH of 4.5 was determined as the optimal pH. Also, in order to investigate the effect of pre-treatment on the sorption capacity, all experiments were performed for the pre-treated algae as well, which showed that the capacity of absorption improves with pre-treatment. For kinetic studies, the saturated type kinetic model was used to fit the experimental data at different temperatures from 15 to 35 °C at a certain initial concentration. Correlation coefficients showed that this model is suitable for the process of biological absorption of uranium and its removal from aqueous solutions.

Keywords: Uranium, Bioabsorption kinetics, Green algae *Chlorella vulgaris*, Nuclear wastes.

۱. مقدمه

صنایع هسته‌ای و معادن اورانیوم سالانه مقادیر زیادی اورانیوم و دیگر مواد رادیواکتیو را وارد محیط‌زیست می‌کنند [۱]. اورانیوم از خطرناک‌ترین فلزات سنگین آلاینده محیط‌زیست می‌باشد که نه تنها به دلیل پرتوزایی بلکه به دلیل سمیت بالای شیمیایی نیز محیط‌زیست را تهدید می‌کند [۲]. جذب فلزات سنگین ورودی به محیط توسط میکروارگانیسم‌ها که منبع تغذیه پلانکتون‌ها هستند واقعیتی انکارناپذیر است به طوری که زنجیره غذایی تمام موجودات زنده را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. این مسئله موجب شده است که کاربرد روش‌های مختلف مانند استخراج با حلال، رسوب‌گذاری، اسمز معکوس و ... برای جداسازی، حذف و بازیابی فلزات سمی همواره در حال گسترش و توسعه باشد؛ اما در مورد پساب‌های رقیق و خیلی رقیق روش‌های مذکور ناکارا و پرهزینه هستند [۳-۶]. جذب زیستی فلزات دارای مزایایی مانند هزینه‌های عملیاتی پایین، بازدهی بالا، ظرفیت بالای پذیرش فلز، انتخاب‌پذیری و عدم تولید لجن‌های شیمیایی می‌باشد [۷]. جلبک‌ها به عنوان مواد تجدیدپذیر، قابل‌دسترس و فراوان در طبیعت، ارزان بودن، داشتن سطح ویژه نسبتاً زیاد و میل ترکیبی بالا قادر به جذب زیستی فلزات سنگین و رادیونوکلیدها 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 جلبک سبز کلورلا و لگاریس^۱ بسیار مؤثرتر از دیگر گونه‌های آن نشان داده‌اند [۸-۱۳]. در کار حاضر جلبک سبز کلورلا و لگاریس به منظور حذف اورانیوم از محلول‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. جهت تشریح سرعت جذب زیستی از مدل سینیتیکی نوع اشباعی برای برازش داده‌های تجربی استفاده شد.

۲. روش کار

شرح جذب زیستی به کاربرده شده در آزمایش‌ها از یک گونه جلبک سبز به نام کلورلا و لگاریس (جلبک بومی ایران) با اندازه ذرات بین ۲۵-۱/۱ میلی‌متر است. هم‌چنین در انجام آزمایش‌ها از اورانیل نیترات و اسیدکلریدریک ساخت کمپانی مرک آلمان استفاده شد. آزمایش‌ها سینیتیکی بر روی دو نوع جلبک خام و پیش‌تصفیه شده با اسیدکلریدریک ۰/۱ نرمال انجام گرفت. روش پیش‌تصفیه به این صورت بود که مقدار ۱۰ گرم زیست‌توده را در یک لیتر از اسیدکلریدریک ریخته و بعد از چند ساعت تماس، آن‌ها را چندین بار با آب مقطر شسته، تا اینکه pH محلول شستشو به مقدار ثابتی برسد. سپس عملیات خشک کردن با قرار دادن آن‌ها در آون در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در طول یک شبانه‌روز انجام شد. آزمایش‌ها جذب در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری هر یک حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول اورانیل نیترات در pHهای از پیش تعیین شده و غلظت جذب برابر با ۰/۱ گرم در ۱ لیتر محلول، در دستگاه شیکر انکوباتور با سرعت همزدن ۱۵۰ rpm در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های اورانیوم ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام گرفت. در آزمایش‌ها به منظور تنظیم pH از محلول‌های اسیدکلریدریک و سود ۰/۰۵ نرمال استفاده شد. آنالیز اورانیوم و تنظیم pH به ترتیب توسط دستگاه‌های ICP-AES و pH متر دیجیتالی انجام گردید. در آزمایش‌ها سیستم پس از گذشت دو ساعت به حالت تعادل رسید. میزان جذب تعادلی و لحظه‌ای به ترتیب q_e و q_t برحسب میلی‌گرم اورانیوم به ازای هر گرم جلبک (بر مبنای خشک) بیان شده است. مقدار اورانیوم جذب شده در واحد جرم جذب زیستی (mg/g) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$q = \frac{(C_i - C)V}{M} \quad (1)$$

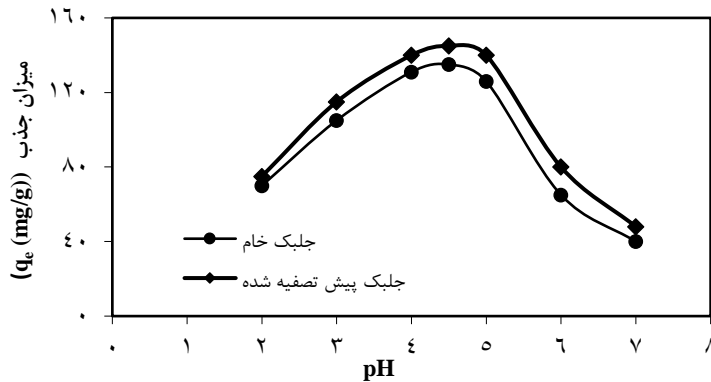
که در آن، C_i و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی (C_e جذب تعادلی و C_t جذب لحظه‌ای) برحسب mg/L، q ظرفیت جذب (جذب تعادلی q_e و لحظه‌ای q_t) برحسب mg/g، V حجم محلول (L) و M جرم جذب برحسب گرم است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب

¹ *Chlorella vulgaris*

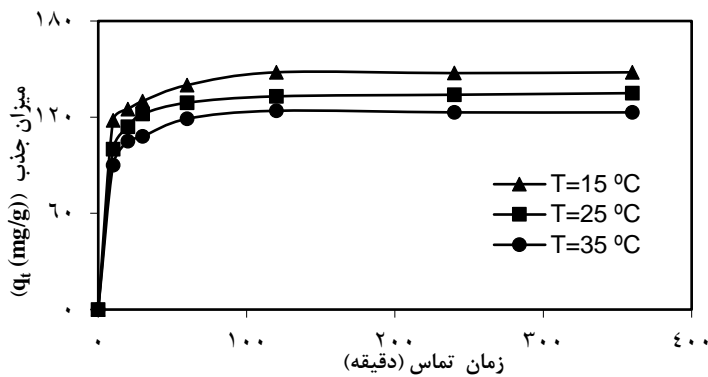
به‌منظور بررسی تأثیر pH محلول‌هایی با pHهای اولیه ۲ تا ۷ تهیه گردیده و به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات جذب توسط جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده قرار گرفت. در شکل ۱ تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مذکور دیده می‌شود، بیشترین مقدار جذب برای هر دو جاذب در دامنه pHهای ۴ تا ۵ رخ می‌دهد. یکی از دلایل این پدیده نوع یون‌های اورانیوم هیدرولیز شده موجود در محلول در pHهای مختلف می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر عامل اصلی در تغییر میزان جذب شیمی محلول است. در دامنه pHهای ۲ تا ۵، اورانیوم موجود در محلول بیش‌تر به‌صورت یون‌های UO_2^{2+} , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)^{5+}$ می‌باشد. در pHهای اسیدی (پایین) واکنش‌های هیدرولیز یونی به نفع UO_2^{2+} پیش می‌رود و با بالا رفتن pH، از غلظت UO_2^{2+} کاسته شده و به غلظت یون‌های هیدرولیز شده افزوده می‌شود. با توجه به این‌که میزان جذب یون‌های هیدرولیز شده (UO_2^{2+} , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)^{5+}$) نسبت به خود UO_2^{2+} خیلی بیش‌تر است و از آنجایی که در دامنه pH ۴ تا ۵ اورانیوم بیش‌تر به شکل یون‌های هیدرولیز شده است، لذا بیش‌ترین مقدار جذب در این دامنه از pH صورت می‌پذیرد. در pHهای بالاتر از ۶، اورانیوم موجود در محلول به‌صورت ترکیبات جامد محلول و در pHهای پایین‌تر از ۲ به‌صورت ترکیبات آنیونی نیز ظاهر می‌شود که قابلیت تبادل با گروه‌های عاملی جذب موجود در جلبک‌ها را ندارد [۱۴]. لذا به‌عنوان pH بهینه تعیین و کلیه آزمایش‌های بعدی جذب در این pH انجام گرفت.



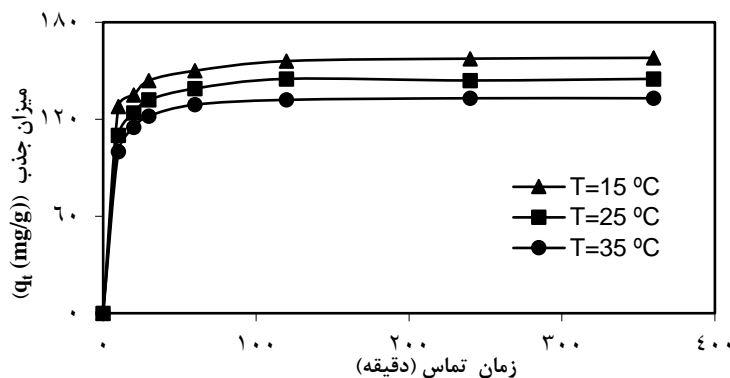
شکل ۱. تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب اورانیوم توسط جلبک سبز (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، زمان تماس ۲۴ h، دما ۲۵ °C، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت هم‌زدن ۱۵۰ rpm).

۲.۳. اثر زمان تماس بر روند جذب و تعیین زمان تعادل

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک خام و پیش‌تصفیه شده کلورلا ولگاریس را در دماهای مختلف نشان می‌دهند که از رسم نمودار q (میزان جذب) برحسب زمان به‌دست‌آمده‌اند. از شکل‌های مذکور چنین برمی‌آید که حدود ۹۰٪ از کل جذب در تمامی دماها در ۲۰ دقیقه اول صورت می‌گیرد که این موضوع سریع بودن سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک سبز کلورلا ولگاریس را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودارهای سرعت جذب مشاهده می‌شود، در شروع فرآیند به علت این‌که تمامی سایت‌های فعال سطحی جاذب آزاد می‌باشد، یون‌های اورانیوم به‌سرعت جذب می‌گردند اما با گذشت زمان از آنجاکه یون‌های فلزی می‌بایست خود را به سطح سایت‌های داخلی جاذب برسانند، به علت وجود مقاومت‌های انتقال جرم داخلی، سرعت جذب کاهش می‌یابد. هم‌چنین همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ قابل‌مشاهده است، جذب در حدود ۲ ساعت به تعادل می‌رسد. به دلیل محدود بودن تعداد سایت‌های قابل‌دسترس انتظار می‌رود که سینیتیک جذب از نوع اشباعی باشد.



شکل ۲. سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک سبز کلورولا ولگاریس خام در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH ۴٫۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).



شکل ۳. سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک سبز کلورولا ولگاریس پیش تصفیه شده در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH ۴٫۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

۳.۳. سینیتیک و تعیین ثابت‌های سرعت جذب

هنگامی که یک زیست‌توده در یک سیستم ناپیوسته به‌خوبی هم‌زده، مورد مطالعه قرار گیرد، از مقاومت‌های انتقال جرم خارجی می‌توان صرف‌نظر نمود، در این حالت سینیتیک جذب تابعی از سرعت واکنش و سرعت نفوذ داخلی خواهد بود. در شرایطی که بتوان از مقاومت‌های داخلی نیز صرف‌نظر نمود، برای مثال در مواقعی که سرعت جذب در زمانه‌ای اولیه مورد مطالعه قرار می‌گیرد، می‌توان فرض نمود که غلظت جذب‌شونده در سیال با غلظت آن در سطوح سایت‌های فعال زیست‌توده برابر است. در این حالت مشاهدات تجربی نشان داده است که در غلظت‌های پایین، سرعت اولیه جذب متناسب با غلظت اولیه فلز بوده و در غلظت‌های بالا مستقل از غلظت اولیه فلز می‌باشد. معادله سرعتی که بتواند چنین رفتاری را توصیف کند، به‌صورت زیر می‌باشد [۱۵، ۱۶]:

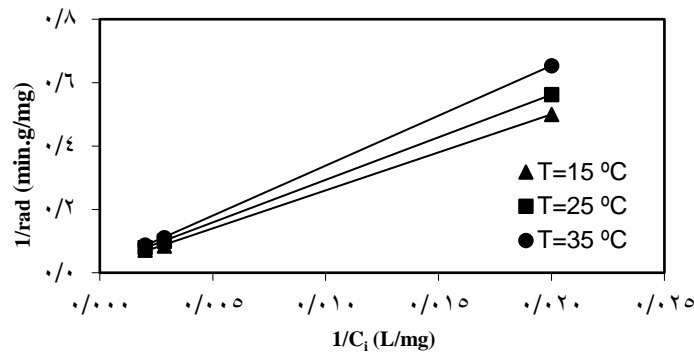
$$r_{ad} = \frac{k_1 C_0}{(1 + k_0 C_0)} \quad (2)$$

که k_0 و k_1 ثابت‌های مدل هستند و به ترتیب بیانگر ثابت سرعت درجه اول و درجه صفر و r_{ad} سرعت اولیه جذب است که از رسم نمودار برحسب t و تعیین شیب نمودار در زمان صفر به دست می‌آید [۱۵، ۱۶]:

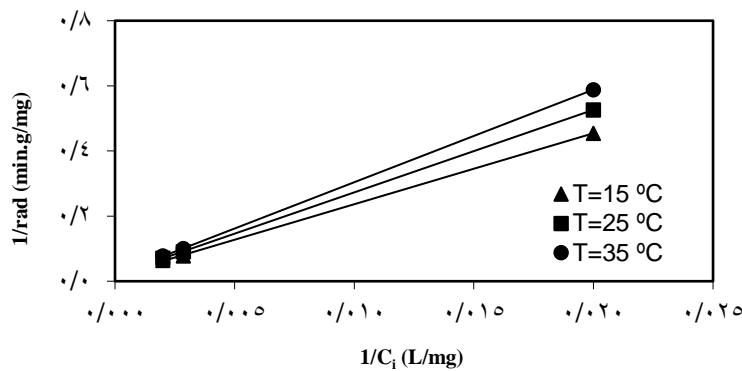
$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} = r_{ad} \quad (3)$$

در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب برای جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده نمودار تغییرات $1/r_{ad}$ برحسب $1/C_i$ در دماهای مورد مطالعه نشان داده شده است. مقادیر ثابت‌های سرعت k_0 و k_1 که از شیب و عرض از مبدأ خطوط مرسوم در شکل‌های ۴ و ۵ محاسبه شده‌اند و مقدار ضرایب همبستگی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که از جدول مذکور مشاهده می‌شود، ضرایب همبستگی در تمام دماها برای هر دو جلبک بزرگ‌تر از ۰٫۹۹۴ است که بیان‌گر مناسب بودن مدل

سینیتیکی اشباعی برای جذب اورانیوم توسط جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده کلورلا ولگاریس تحت شرایط مطالعه شده می‌باشد.



شکل ۵. سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک سبز کلورلا ولگاریس خام در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH ۴٫۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).



شکل ۶. سرعت جذب اورانیوم توسط جلبک سبز کلورلا ولگاریس پیش‌تصفیه شده در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH ۴٫۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

جدول ۱. ثابت‌های سینیتیکی و ضرایب همبستگی در دماهای مختلف برای جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده کلورلا ولگاریس.

نوع جاذب	دما (°C)	$k_1 \times 10^2 (l \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$k_0 \times 10^4 (l \cdot mg^{-1})$	R^2
جلبک خام	۱۵	۴٫۱۷	۸٫۲۹	۰٫۹۹۹۵
	۲۵	۳٫۷۲	۷٫۵۱	۰٫۹۹۹۷
	۳۵	۳٫۱۷	۶٫۹۷	۰٫۹۹۹۸
جلبک پیش‌تصفیه شده	۱۵	۴٫۵۹	۸٫۴۵	۰٫۹۹۶۳
	۲۵	۳٫۹۵	۷٫۶۶	۰٫۹۹۹۳
	۳۵	۳٫۵۲	۷٫۰۱	۰٫۹۹۹۹

۴.۳. اثر غلظت اولیه و دما بر میزان و سرعت اولیه جذب

میزان و سرعت جذب زیستی یون‌های اورانیوم توسط جلبک سبز کلورلا ولگاریس علاوه بر زمان، به غلظت اولیه اورانیوم و دمای سیستم نیز بستگی دارد. غلظت اولیه، نیروی محرکه مهمی برای غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم بین دو فاز مایع و جامد به حساب می‌آید. به طوری که غلظت اولیه بالا موجب افزایش سرعت جذب می‌شود. در جدول ۲ به ترتیب برای جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده، تأثیر غلظت اولیه بر سرعت اولیه جذب و میزان جذب تعادلی اورانیوم در دماهای مختلف ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هم سرعت اولیه جذب و هم میزان تعادلی جذب با افزایش غلظت اولیه و کاهش دما افزایش می‌یابند.

جدول ۲. اثر غلظت اولیه اورانیوم بر سرعت اولیه و ظرفیت جذب جلبک سبز کلورلا ولگاریس در دماهای مختلف.

$C_i (mg/l)$	جلبک سبز خام	جلبک سبز پیش‌تصفیه شده
--------------	--------------	------------------------

q_e (mg g ⁻¹)	r_{ad} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_{ad} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	دما (°C)
۱۵۸	۱۲/۸۲	۱۹	۲/۰۵	۵۰
۲۲۱	۱۵/۵۳	۱۴۸	۱۱/۸۰	۳۵۰
۱۹	۱/۹۳	۲۰۳	۱۴/۰۳	۵۰۰
۱۴۵	۱۱/۰۶	۱۷	۱/۷۸	۵۰
۲۰۰	۱۴/۱۲	۱۳۵	۱۰/۰۲	۳۵۰
۱۶	۱/۷۴	۱۸۶	۱۲/۶۳	۵۰۰
۱۳۳	۱۰/۰۴	۱۴	۱/۵۳	۵۰
۱۷۴	۱۲/۹۳	۱۲۳	۹/۰۶	۳۵۰
۱۵۸	۱۲/۸۲	۱۵۵	۱۱/۵۰	۵۰۰

۴. نتیجه‌گیری

مطالعه سینتیکی حذف اورانیوم از محلول‌های آبی توسط جلبک سبز کلورلا ولگاریس در دماهای مختلف نشان داد که حدود ۹۰٪ از کل جذب در تمامی دماها و غلظت‌های اولیه در ۲۰ دقیقه ابتدایی صورت می‌گیرد که بیان‌گر سریع بودن سرعت جذب اورانیوم توسط این جاذب است. هم‌چنین بررسی سرعت جذب اورانیوم نشان داد که ثابت‌های سرعت جذب را می‌توان توسط مدل سینتیک نوع اشباعی به دست آورد. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که کارایی و ظرفیت جلبک سبز کلورلا ولگاریس به‌عنوان یک جاذب زیستی، در تصفیه پساب‌های حاوی یون‌های اورانیوم بسیار بالا بوده و هم‌چنین در اثر پیش‌تصفیه نمودن جاذب ظرفیت آن افزایش می‌یابد. لذا استفاده از فناوری جذب زیستی با به‌کارگیری این جلبک روش مناسبی برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی یون‌های اورانیوم در مقیاس صنعتی خواهد بود.

۶. مراجع

- Hamed A, Orabi A, Salem H, Ismaiel D, Saad G, Abdelhamid I, et al. An effective uranium removal using diversified synthesized cross-linked chitosan bis-aldehyde Schiff base derivatives from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 2022;1-22.
- Benedict M, Pigford TH, Levi HW. *Nuclear chemical engineering*: McGraw-Hill Education; 1981.
- Renu, Agarwal M, Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review* 2017;18:124-42.
- Agarwal A, Upadhyay U, Sreedhar I, Singh SA, Patel CM. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 2020;38:101602.
- Kanamarlapudi S, Chintalpudi VK, Muddada S. Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. *Biosorption* 2018;18:70-116.
- Saini S, Gill JK, Kaur J, Saikia HR, Singh N, Kaur I, et al. Biosorption as environmentally friendly technique for heavy metal removal from wastewater. *Fresh water pollution dynamics and remediation* 2020:167-81.
- Palmieri MC, Garcia Jr O, Melnikov P. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. *Process Biochemistry* 2000;36:441-4.
- Abdel-Raouf N, Sholkamy EN, Bukhari N, Al-Enazi NM, Alsamhary KI, Al-Khiat SHA, et al. Bioremoval capacity of Co⁺² using Phormidium tenue and Chlorella vulgaris as biosorbents. *Environmental Research* 2022;204:111630.
- Al-Rub FA, El-Naas M, Ashour I, Al-Marzouqi M. Biosorption of copper on Chlorella vulgaris from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry* 2006;41:457-64.
- Chandrashekharaiah P, Sanyal D, Dasgupta S, Banik A. Cadmium biosorption and biomass production by two freshwater microalgae Scenedesmus acutus and Chlorella pyrenoidosa: An integrated approach. *Chemosphere* 2021;269:128755.

11. Cheng J, Yin W, Chang Z, Lundholm N, Jiang Z. Biosorption capacity and kinetics of cadmium (II) on live and dead *Chlorella vulgaris*. *Journal of Applied Phycology* 2017;29:211-21.
12. Moreira VR, Lebron YAR, de Souza Santos LV. Predicting the biosorption capacity of copper by dried *Chlorella pyrenoidosa* through response surface methodology and artificial neural network models. *Chemical Engineering Journal Advances* 2020;4:100041.
13. Musah BI, Xu Y, Liang C, Peng L. Biosorption of chromium (VI), iron (II), copper (II), and nickel (II) ions onto alkaline modified *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in binary systems. *Environmental Science and Pollution Research* 2022:1-23.
14. Yang J, Volesky B. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research* 1999;33:3357-63.
15. Texier A-C, Andrès Y, Le Cloirec P. Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental science & technology* 1999;33:489-95.
16. Van Ness H, Smith JM. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*: McGraw-Hill New York; 1975.