

مدلسازی و شبیه‌سازی فرایند جذب سطحی پیوسته یون کادمیوم (II) بر روی جاذب زیستی لوفاسیلیندریکا با استفاده از روش ترکیبی دینامیک سیالات محاسباتی - طراحی آزمایش

وحید موسی‌لو، الهام جلیل‌نژاد*، رضا رفیعی، کامران قاسم‌زاده، بهمن جباری

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

کادمیوم یکی از مضرترین فلزات سنگین است و به دلیل ماندگاری بالا در آب‌های زیرزمینی، به نگرانی فزاینده‌ای در طی دهه‌های گذشته تبدیل شده است. هدف از انجام این پژوهش آنالیز و بررسی جذب سطحی کادمیوم II توسط جاذب طبیعی لوفاسیلیندریکا به روش دینامیک سیالات محاسباتی است. بعد از اعتبارسنجی نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی، اثر پارامترهای طول و تخلخل بستر بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر دبی سیال، غلظت ورودی کادمیوم II، طول و تخلخل بستر توسط روش طراحی آزمایش مطالعه شد. در نهایت، پس از بهینه‌سازی توسط روش طراحی آزمایش، غلظت ورودی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی ۱۰/۶۱۲ میلی‌لیتر بر دقیقه، تخلخل بستر ۰/۶۶ و طول بستر ۱۴/۵۱ سانتیمتر به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد که بیشترین مقدار یون کادمیوم جذب‌شده در این شرایط برابر ۱۲۲/۰۵ میلی‌گرم و بیشترین ظرفیت تعادلی جذب برابر ۲۰/۲۱ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. مطالعات نشان داد که افزایش جریان دبی سیال و تخلخل منجر به کاهش میزان جذب و در مقابل، افزایش غلظت و طول بستر منجر به افزایش میزان جذب می‌شود.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۶ دی ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۱۳ اردیبهشت ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۱۶ خرداد ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

دینامیک سیالات محاسباتی

شبیه‌سازی جذب سطحی

طراحی آزمایش

فلزات سنگین

لوفاسیلیندریکا

* عهده دار مکاتبات

e.jalilnejad@uut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱-مقدمه

آب یکی از ضروری‌ترین و مهم‌ترین مواد حیاتی برای موجودات زنده بر روی زمین است. در قرن گذشته، تقاضای آب به دلیل چهار برابر شدن جمعیت جهانی، افزایش قابل توجهی داشته است [۱]. تقریباً ۲/۶ میلیارد نفر از سال ۱۹۹۰ به یک منبع آب آشامیدنی مناسب دسترسی پیدا کرده‌اند، در حالی که ۶۶۳ میلیون نفر تابه‌حال نتوانستند به منابع آب آشامیدنی سالم دست پیدا کنند. در نتیجه تحولات سریع در شهرنشینی و صنعتی شدن کشاورزی، حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده به یک نگرانی عمده زیست‌محیطی تبدیل شده است [۲]. فلزات سنگین عناصر منحصربه‌فردی در محیط زیست هستند که حضور آنها در غلظت کم برای طبیعت لازم است اما در صورتی که در غلظت‌های بالا موجود باشند بر تحرک محیطی این فلزات اثر گذاشته و می‌توانند در بدن انسان و میکروارگانیسم‌های موجود در طبیعت تجمع کنند [۳]. با توجه به این موضوع، سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات‌متحده^۱ قوانین سخت‌گیرانه‌ای را برای میزان مجاز تخلیه فلزات سنگین در محیط‌زیست وضع کرده‌اند [۴]. در میان فلزات سنگین، کروم (Cr)، مس (Cu)، سرب (Pb)، کادمیوم (Cd)، نیکل (Ni) و روی (Zn) بیشترین تأثیر را بر آلودگی آب دارند. این فلزات به دلیل سمی بودن، جزو آلاینده‌های دارای اولویت زیست‌محیطی دسته‌بندی می‌شوند [۵]. کادمیوم به‌عنوان یک سم فلزی بالقوه توسط آژانس‌های مختلف بین‌المللی شناخته شده است، زیرا نه تنها برای گونه‌های خاص بلکه برای کل جامعه زیستی مضر است [۶]. کادمیوم از نظر زیستی غیرقابل تجزیه بوده، در ارگانیسم‌های زنده تجمع کرده و عملکرد طبیعی اندام‌های حیاتی مانند کبد، کلیه و ریه‌ها را مختل می‌کند، و همچنین باعث تخریب استخوان، سرطان و فشارخون بالا شده و زمینه سایر بیماری‌ها را نیز فراهم می‌کند [۷]. سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده حداکثر غلظت قابل قبول کادمیوم را به ترتیب برابر ۰/۰۳ و ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر اعلام

کرده‌اند [۸]. روش‌های زیادی برای حذف یون کادمیوم به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است مانند، تبادل یونی، جذب، فیلتراسیون غشایی، الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته سازی [۹] که در این میان جذب سطحی به دلیل سهولت عملیات، کارایی بالای حذف و در دسترس بودن جاذب‌های مختلف قابل احیا، به‌عنوان یکی از روش‌های مطلوب و امیدوارکننده برای پاک‌سازی یون‌های فلزات سنگین از آب شناخته می‌شود [۱۰]. اولین چالش عمده برای فرآیند جذب سطحی، انتخاب جاذب است [۱۱]. از بهترین انواع جاذب‌ها می‌توان به جاذب‌های زیستی^۲ که از مواد زیستی و طبیعی در دسترس و ارزان هستند، اشاره کرد. [۱۲] تاکنون تعداد زیادی از انواع جاذب‌های زیستی در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند که می‌توان به ضایعات محصولات کشاورزی شامل کاه برنج، پوسته نارگیل، دورریز پودر قهوه، برگ‌های خشک گیاه، پشم، پوست پنبه‌دانه و ... اشاره نمود [۱۳]. امروزه از برخی گیاهان به‌عنوان مواد جاذب برای حذف فلزات سنگین موجود در محیط‌های آبی استفاده می‌شود [۱۴]. الیاف لیگنوسولوزی حاصل از گیاه لوفای سیلیندریکا با ساختار متخلخل منحصربه‌فرد خود، دارای ظرفیت جذب قابل توجهی برای این منظور است [۱۵]. گیاه لوفای سیلیندریکا با ساختاری شبیه اسفنج، نوعی ماده زیست‌توده‌ای پایدار است که به دلیل داشتن الیاف نرم و مقاوم با خاصیت جذب بالا و همچنین هزینه پایین تولید، در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶]. این اسفنج عمدتاً از لیگنین و انواع سلولز تشکیل شده است و حاوی عناصری مانند کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن می‌باشد [۱۷]. در صنایع مختلف عمدتاً از ستون‌های جذب بستر ثابت^۳ برای تصفیه پساب‌ها استفاده می‌شود [۱۸]. کارایی یا عملکرد ستون بستر ثابت با اندازه‌گیری غلظت جذب-شونده در جریان خروجی از ستون و رسم نمودار آن بر حسب زمان یا حجم خروجی از ستون مورد بررسی قرار می‌گیرد که به نمودار حاصل، منحنی شکست^۴ گفته می‌شود. این منحنی نحوه اشباع

¹ USEP² Biosorbent³ Packed Bed Column⁴ Breakthrough curves

بهارلویی و همکاران، به مطالعه ظرفیت جذب لوفاسیلیندریکا به‌عنوان جاذب لیگنوسلولوزی طبیعی برای جذب زیستی متیلن بلو (MB) با استفاده از یک ستون بستر ثابت پرداختند. شرایط جذب بهینه با استفاده از روش طراحی آزمایش در غلظت ورودی متیلن بلو برابر $38/66$ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جاذب $2/78$ گرم و سرعت جریان خوراک 5 میلی‌لیتر بر دقیقه تعیین شد. حداکثر بازدهی جذب متیلن بلو 51% با بیشینه جذب $21/4$ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. شرایط بهینه منحنی‌های شکست با استفاده از رگرسیون غیرخطی توسط مدل‌های آدامز بوهارت و توماس پیش‌بینی شد و داده‌های تجربی به‌خوبی با مدل توماس (هم‌پوشانی 96% - 97%) متناسب بود. همچنین گزارش شد با اصلاح سطح جاذب با NaOH حداکثر راندمان جذب تا 77% ($46/58$ میلی‌گرم بر گرم) افزایش می‌یابد [۲۳].

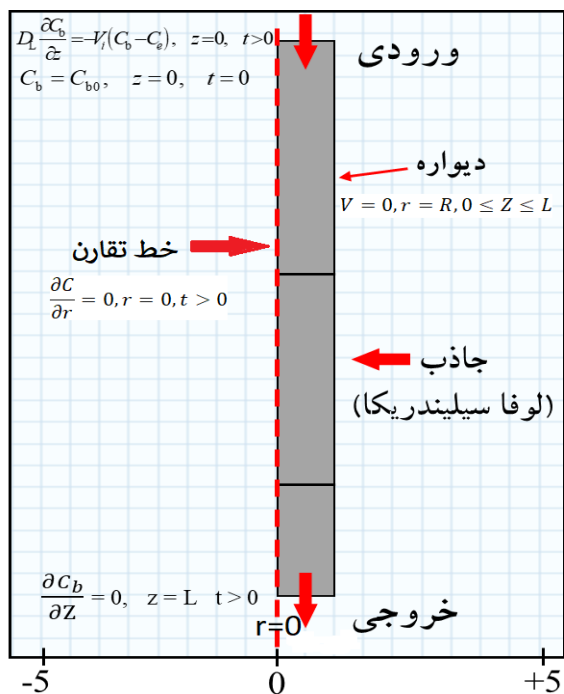
لیو و همکاران، ویژگی‌های الکترو جذب و مکانیسم جذب یون‌های Sr^{2+} با دی‌یونیزاسیون خازنی (CDI) را مورد مطالعه قرار دادند، و همچنین تأثیر غلظت اولیه و ولتاژ اعمال شده مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های سینتیکی، ایزوترم‌ها و انتقال جرم و روش‌های مختلف توصیف سطح برای مطالعه مکانیسم جذب مورد استفاده قرار گرفتند و دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) جهت تحلیل عملکرد هیدرو دینامیکی فرآیند CDI استفاده شد. نتایج نشان داد زمانی که ولتاژ اعمال شده از 0 به $1/2$ ولت افزایش یافت، بازدهی حذف Sr^{2+} به طور قابل توجهی از $11/38$ به $41/45$ درصد افزایش یافت. تجزیه و تحلیل CFD کانال دایره‌ای CDI نشان داد که افزایش سرعت جریان می‌تواند به طور مؤثر منطقه راکد را در ستون کاهش دهد [۲۴].

هدف اصلی این مطالعه، شبیه‌سازی فرایند جذب سطحی کادمیوم II توسط جاذب طبیعی لوفاسیلیندریکا به روش دینامیک سیالات محاسباتی در یک بستر ستونی پیوسته است. به این منظور، ضمن بررسی انواع مدل‌ها، پارامترهای مؤثر و معادلات موجود در جذب سطحی، از روش مدل‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی

شدن و برقراری تعادل بین فاز ساکن و متحرک را نشان می‌دهد. نقطه‌ای که در آن غلظت خروجی به‌سرعت افزایش می‌یابد، نقطه شکست نامیده می‌شود. نقاط شکست و فرسودگی نقاطی هستند که در آن‌ها نسبت غلظت خروجی به ورودی به ترتیب برابر 5% و 95% می‌باشد [۲۰]. در واقع زمان فرسودگی زمانی است که بستر جاذب دیگر قادر به جذب هیچ مولکول جذب‌شونده‌ای نیست. پیش‌بینی منحنی‌های شکست در شرایط عملیاتی برای طراحی و بهره‌برداری از ستون جذب بستر ثابت، ضروری است [۱۹]. مقدار بهینه ارتفاع بستر، زمان فرسودگی و زمان شکست با استفاده از منحنی‌های شکست تعیین می‌شود.

دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) یکی از مفیدترین روش‌ها برای طراحی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی و صحت-سنجی داده‌های تجربی است [۲۱]. CFD الگوهای جریان، انتقال جرم، تبادل گرما و سایر پدیده‌های مرتبط با واکنش را پیش‌بینی می‌کند. پیشرفت‌ها در CFD و ظرفیت محاسباتی، یک‌راه اقتصادی و مؤثر با درجه خوبی از دقت را برای توصیف رفتار هیدرو دینامیکی یک راکتور فراهم کرده است. مهم‌ترین مزیت استفاده از CFD، توانایی پیش‌بینی و تجسم الگوی جریان برای تقریباً هر نوع سیال در هندسه‌های پیچیده است که ضرورت ساخت نمونه‌های اولیه و آزمایشات اولیه را از بین می‌برد.

در مطالعات گذشته، خوین‌نگیوین و همکاران به بررسی حذف آرسنات (As(V)) از آب توسط لیاف پیوند زده‌شده متخلخل گیاه لوفاسیلین (LF) با Fe و Zr در آزمایش‌های جذب ناپیوسته و پیوسته ستونی پرداختند. داده‌های تجربی با استفاده از مدل توماس مدل‌سازی شد و نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب $Fe(FLF-3)$ به ترتیب برابر $2/2$ و $2/7$ میلی‌گرم بر گرم برای ستون‌های با ارتفاع 15 و 30 سانتی‌متری بود، در حالی که برای جاذب بدون پیوند لوفاسیلین حداکثر ظرفیت جذب $0/06$ میلی‌گرم بر گرم به‌عنوان کمترین مقدار به دست آمد [۲۲].



شکل (۱) هندسه دوبعدی شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار کامسول.

موازنه جرم برای توصیف تغییر غلظت جاذب در موقعیت محوری (z) و زمان (t) مورد مطالعه قرار گرفته است که با توجه به فرضیات یادشده معادله کلی پیوستگی را می‌توان به صورت معادله (۱) بیان نمود [۳۱]:

$$-D_L \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_b}{\partial z} + C_b \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial C_b}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_s \frac{\partial q_p}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

در معادله بالا C_b غلظت ماده جذب‌شونده در فاز مایع (میلی-گرم بر سانتی‌متر مکعب)، D_L ضریب پراکندگی (سانتی‌متر مربع بر ثانیه)، V سرعت مایع در بستر (متر بر ثانیه)، ε تخلخل بستر، q_p مقدار غلظت جذب‌شونده در فاز جامد (میلی‌گرم بر گرم) و ρ_s چگالی جاذب (گرم بر سانتی‌متر مکعب) است. جریان، نیروی محرکه بین غلظت جذب‌شونده در فاز مایع و غلظت تعادلی در فاز جامد-مایع است. ترم جذب با توجه به نفوذ فیلمی توسط رابطه (۲) بیان می‌شود. برای تخمین (dV/dz) یعنی تغییر سرعت سیال در امتداد محوری بستر از رابطه (۳) استفاده شده است که با ادغام

برای مقایسه نتایج شبیه‌سازی انجام‌شده در این مطالعه و کار آزمایشگاهی شهیدی و همکاران [۲۵] استفاده شده است. همچنین پیش‌بینی نتایج محتمل از تغییر پارامترهای موثر بر ظرفیت جذب ستون پیوسته با بکارگیری روش مدل‌سازی ترکیبی دینامیک سیالات محاسباتی-طراحی آزمایش (CFD-RSM) انجام گرفته است.

۲- مدل‌سازی ریاضی

ستون جذب مورد بررسی در این تحقیق بصورت ستون شیشه‌ای با قطر ۲/۵ سانتی‌متر و طول ۲۵ سانتی‌متر در کار تجربی معرفی شده که ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر آن از بستر توسط لופا با تخلخل ۰/۷۶ پر شده و در شکل ۱ بصورت شماتیک ساده نشان داده شده است [۲۵]. دینامیک بستر ثابت توسط مجموعه‌ای از معادلات نفوذ و جذب توصیف می‌شود [۲۶]. مولکول‌های جذب‌شونده در فاز سیال از طریق جابجایی محوری و نفوذ فیلمی به سطح جاذب منتقل می‌شوند. در داخل جاذب، مولکول‌ها می‌توانند از طریق نفوذ در جامدات، نفوذ در منافذ و یا هر دو جذب شوند [۲۷]. هر دو مکانیسم نفوذ بررسی شده و مدل پیشنهادی با پرداختن به محدودیت‌های مدل‌های پیشین می‌تواند به طور گسترده‌ای جهت درک پویایی ستون جذب بستر ثابت برای جذب ترکیبات آلی و غیرآلی (یون‌های فلزی) استفاده شود [۲۸]. جهت ارائه یک مدل کلی برای پیش‌بینی دینامیک جذب در یک بستر ثابت، که شامل انتشار خارجی و داخلی است، فرض شد که تعادل جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند [۲۵]. انتقال جرم در اطراف لایه مرزی جامد توسط ضریب انتقال جرم فیلمی تعیین می‌شود، همچنین سرعت خطی فاز مایع در ستون، ناپایدار در نظر گرفته شد [۳۰].

$$V = V_0, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (9)$$

به‌طور کلی انتقال جرم درون‌ذره‌ای به دلیل قانون نفوذ فیک

است و با D_p ضریب نفوذ تخلخلی (مترمربع بر ثانیه)، مشخص می‌شود [۳۲]. تعادل جرم برای فاز سیال در حفرات یک‌ذره به صورت معادله (۱۰) بیان می‌شود [۲۶]:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial q_p}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (10)$$

در معادله بالا متغیر r بیانگر مختصات شعاعی (متر) است. با

فرض تعادل لحظه‌ای توسط معادله (۱۱)، معادله تعادل جرم (۱۰)، را می‌توان به صورت معادله (۱۲) بیان نمود [۲۷]:

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} \times \frac{\partial q_p}{\partial c} \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{\left[1 + \rho_s \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{\partial q_p}{\partial c} \right]} \left(\frac{D_p}{\varepsilon_p} \right) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (12)$$

برای حل این معادلات از شرط اولیه (رابطه (۱۳))، با توجه به

فرض همگن و یکدست بودن جاذب از شرط تقارن در توده جاذب

(رابطه (۱۴)) و از شرایط پیوستگی در سطح خارجی بستر جاذب

(رابطه (۱۵)) به ترتیب به صورت روابط زیر استفاده شده است:

$$c = 0, \quad q_p = 0, \quad 0 < r < a_p, \quad t = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (14)$$

$$k_f (C_b - C_e) = D_p \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = a_p, \quad t > 0 \quad (15)$$

معادله تعادل انتقال جرم برای انتقال یون‌ها به جاذب تنها با

در نظر گرفتن مکانیسم انتشار جامد با معادله (۱۶) تعریف می‌شود [۲۷]:

رابطه (۲) و (۳) و جایگذاری این دو در رابطه کلی (۱)، معادله نهایی به صورت معادله (۴) ظاهر می‌شود [۲۹].

$$\rho_s \frac{\partial q_p}{\partial t} = \frac{3k_f}{a_p} (C_b - C_e) \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_p}{\partial t} \quad (3)$$

$$-D_L \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} + v \frac{\partial C_b}{\partial z} + \frac{\partial C_b}{\partial t} + \frac{3k_f(1 - \varepsilon_p)}{a_p \rho_s} (C_b - C_{e,R=R_p}) = 0 \quad (4)$$

پارامتر C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (میلی‌گرم بر لیتر)،

k_f ضریب انتقال جرم خارجی (متر بر ثانیه)، a_p شعاع ذره (سانتی-متر)،

ρ_s چگالی جاذب (گرم بر سانتی‌متر مکعب) و q_p میزان غلظت

جذب‌شونده در فاز جامد (میلی‌گرم بر گرم) است. شرایط اولیه و

مرزی به صورت روابط (۵) و (۶) و شرایط مرزی در ابتدا و انتهای

ستون در رابطه (۷) و (۸) بیان شده است:

$$C_b = C_{b0}, \quad z = 0, \quad t = 0 \quad (5)$$

$$C_b = 0, \quad 0 < z \leq L, \quad t = 0 \quad (6)$$

$$D_L \frac{\partial C_b}{\partial z} = -V_i (C_b - C_e), \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (7)$$

$$= 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad \frac{\partial C_b}{\partial z} \quad (8)$$

متغیر V سرعت ظاهری، در ستون ثابت است و برای جذب

در فاز مایع، با فرض ثابت بودن چگالی مایع، تعادل جرم کل توسط

معادله (۱) بیان شد، که تغییر در سرعت فاز مایع را در سراسر بستر

محوری تخمین می‌زند (dV/dz) [۳۲]. در ضمن جهت ساده‌تر

شدن مساله، جریان و غلظت توسعه یافته فرض شده است. در

دیواره ستون، از شرایط مرزی ناتراوایی دیواره‌ها^۶ و عدم لغزش^۷

استفاده شد. شرایط مرزی سرعت توسط رابطه (۹) بیان می‌شود:

⁶ No Flux

⁷ No slip

ساکن توسط متغیر زشار جرمی (مول بر مترمربع در ثانیه) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$J_i = -(D_{d,j} + D_{e,j}) \nabla C_i \quad (21)$$

$$\frac{\partial(\rho c_{p,j})}{\partial t} = \rho K_{p,i} \frac{\partial c_i}{\partial t} - c_{p,j} \rho_p \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} \quad (22)$$

$$\rho_p = \frac{\rho}{(1 - \varepsilon_p)}, \quad K_{p,j} = \frac{\partial c_{p,j}}{\partial c_i} \quad (23)$$

در معادله بالا متغیر D_d ضریب پراکندگی (مترمربع بر ثانیه)، D_e ضریب نفوذ (مترمربع بر ثانیه)، ρ_p چگالی بستر (کیلوگرم بر مترمکعب) و K_p مربوط به ایزوترم جذب است. جذب توسط رابطه لانگمویر (۲۴) و برای میزان تخلخل پیچشی، رابطه میلینگتون (۲۵) در نظر گرفته شده است [۳۲].

$$c_{p,j,L} = \frac{K_{L,i} C_{Pmax,j} C_i}{1 + K_{L,i} C_i} \quad (24)$$

$$\tau_{F,j} = \varepsilon_p^{-1/3} \quad (25)$$

در معادله بالا K_L ضریب لانگمویر (مترمکعب بر مول)، C_{Pmax} ماکزیم ظرفیت جذب لانگمویر (مول بر کیلوگرم) و C_i غلظت جزء جذب‌شونده (مول بر مترمکعب) است.

معادلات مومنتوم و پیوستگی هم‌زمان توسط رابطه برینکمن^۸ توصیف می‌شود اما این رابطه نمی‌تواند با اضافه نمودن یک دامنه جریان سیال آزاد، تحلیل درستی را ارائه نماید از این رو توسط مازول جریان آزاد و متخلخل تعریف می‌شود که برای سیال درون جسم متخلخل از روابط زیر استفاده شده است:

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_p} \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} - \frac{1}{\varepsilon_p} \nabla \cdot [-\rho I + \mathbf{k}] - \left(\mu \kappa^{-1} + \beta \varepsilon_p \rho |\mathbf{u}| + \frac{Q}{\varepsilon_p^2} \right) \mathbf{u}_p + \mathbf{F} \quad (26)$$

$$\mathbf{K} = \mu \frac{1}{\varepsilon_p} \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \quad (27)$$

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_p}{\partial r} \right) \quad (16)$$

در معادله (۱۶)، D_s نشان‌دهنده ضریب نفوذ جامد (مترمربع بر ثانیه) است و در حالت تقارن و پیوستگی به صورت معادلات (۱۷) و (۱۸) بیان می‌شود:

$$\frac{\partial q_p}{\partial r} = 0, \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (17)$$

$$k_f (C_b - C_e) = D_s \rho_p \frac{\partial q_p}{\partial r}, \quad r = a_p, \quad t > 0 \quad (18)$$

فرایند ایزوترمال بوده و ایزوترم جذب برای سیستم فعلی حذف Cd(II) توسط جاذب لופا با فرض جذب تک‌لایه، توسط معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر توصیف می‌شود [۳۳]:

$$q_i = \frac{q_{mi} b_i C_{oi} c_{pi}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{oi} c_{pj}} \quad (19)$$

در معادله (۱۹)، q_i مقدار ظرفیت تعادلی جذب (میلی‌گرم بر گرم)، q_{mi} ماکزیم ظرفیت جذب لانگمویر (میلی‌گرم بر گرم)، b ضریب جذب لانگمویر (لیتر بر گرم) و C_0 غلظت ورودی ماده (میلی‌گرم بر لیتر) و C_{pi} غلظت خروجی ماده جذب‌شونده (میلی‌گرم بر لیتر) است [۳۵].

معادلات انتقال جرم درون بستر توسط مازول انتقال جرم در جسم متخلخل با روابط زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial(\varepsilon_p c_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_{p,j})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i + S_i \quad (20)$$

در معادله بالا C_i غلظت جزء جذب‌شونده (مول بر مترمکعب)، ε_p تخلخل بستر، R نرخ واکنش، S پارامتر منبع سیال و \mathbf{u} سرعت سیال (متر بر ثانیه) است. جذب، فرآیندی فیزیکی بوده از این رو واکنشی صورت نمی‌گیرد ($R_i=0$). تعادل سریع بین فاز متحرک و

⁸ Brinkman

$$R_t(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (33)$$

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (34)$$

متغیر Q مربوط به دبی (میلی لیتر بر دقیقه)، C₀ غلظت (میلی گرم بر لیتر)، t_{total} زمان کل جذب (دقیقه) و X واحد جرم جاذب است.

۱-۲- طراحی آزمایش (DOE)

طراحی آزمایش یک روش آماری است که برای برنامه‌ریزی آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از مجموعه‌ای کنترل‌شده از آزمایش‌های طراحی‌شده برای مدل‌سازی و کشف رابطه بین عوامل و پاسخ‌های مشاهده‌شده استفاده می‌شود [۳۹]. این روش به محقق این امکان را می‌دهد تا از حداقل تعداد آزمایش‌هایی که در آن پارامترهای آزمایشی می‌توانند به‌طور هم‌زمان تغییر کنند، برای تصمیم‌گیری مبتنی بر شواهد استفاده کند. در فرآیند جذب، یک روش طراحی آزمایش می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی کارایی در غربالگری برای بیشترین پارامترهای آزمایشی (به‌عنوان مثال، ترکیب محلول، شرایط ستون جذب و غیره) را بهبود بخشد و شرایط آزمایشگاهی بهینه را تعیین کند [۴۰]. روش سطح پاسخ یک روش آماری چندمتغیره است که برای بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند و پاسخ آن‌ها استفاده می‌شود [۴۱]. این روش یک گروه جمعی از روش‌های ریاضی است که به مناسب بودن مدل‌های چندجمله‌ای تجربی وابسته است و رابطه بین متغیرهای فرایند مستقل و پاسخ‌های تجربی آن‌ها را بررسی می‌کند [۴۲]. روش باکس-بنکن¹² (BBD) یک طراحی سطح پاسخ

$$k = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150 (1 - \varepsilon)^2} \quad (28)$$

متغیر **u** بیان گر سرعت (متر بر ثانیه)، κ نفوذپذیری (متر-مربع)، T دما (کلوین)، β ضریب درگ فورچایمر⁹، Q_m پارامتر منبع جرم (کیلوگرم بر مترمکعب در ثانیه)، μ لزجت (پاسکال در ثانیه)، K نیروی تنش لزجت، I تنش یکپارچگی و F نیروی حجمی (نیوتون بر مترمکعب)، و D_p قطر معادل ذرات (متر) است. معادلات جریان آزاد درون قسمت‌های خالی ستون توسط روابط زیر بیان می‌شود:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (29)$$

در این مطالعه، مساحت سطح زیر منحنی شکست نشان‌دهنده میزان یون کادمیوم جذب‌شده است و می‌توان با انتگرال‌گیری از منحنی یون کادمیوم جذب‌شده C_{ad}، رابطه (۳۰)، مقدار کل فلز جذب‌شده را محاسبه نمود. ضریب پراکندگی سیال جاری در ستون توسط رابطه (۳۱) چانگ-ون¹⁰، محاسبه شد [۳۵].

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (30)$$

$$D_L = \frac{Re}{(0.2 + 0.011 \times Re^{0.48})} \left(\frac{\mu_w}{\rho_w} \right) \quad (31)$$

مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون (m_{total})، درصد حذف ستون (R_t) و ظرفیت جذب ستون (q_{eq}) توسط روابط زیر محاسبه می‌شود [۳۵].

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (32)$$

⁹ Forchheimer Drag

¹⁰ Chung and Wen

¹¹ Design of Experiments

¹² $Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon$

BBD مورد بررسی قرار گرفت که جدول ۱ نشان‌دهنده مقادیر سطوح برای هر یک از فاکتورها می‌باشد [۴۵]. شایان ذکر است که دو پارامتر غلظت ورودی آلاینده و دبی ورودی سیال که در کار تجربی بررسی شده‌اند، بر مبنای امکان انجام اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی انتخاب شده‌اند. با توجه به اینکه یکی از اهداف مهم این شبیه‌سازی، مطالعه اثر پارامترهایی است که انجام عملی آنها در آزمایشگاه مستلزم صرف هزینه و زمان بیشتری است، در نتیجه پارامترهای طول بستر و تخلخل بعنوان دو متغیری که اثر آنها در کار تجربی دیده نشده جهت شبیه‌سازی انتخاب شد تا بدون صرف هزینه و با صرفه‌جویی در زمان بتوان پیش‌بینی از نتایج اثر آنها بدست آورد.

درجه‌دو مستقل است که شامل یک طرح فاکتوریل^{۱۳} یا کسری تعبیه‌شده نیست. این طراحی به سه سطح از هر عامل نیاز دارد و آزمایش‌های کمتری نسبت به طرح مرکب مرکزی برای همان تعداد فاکتور ایجاد می‌کند [۴۳]. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز (N) از رابطه $(N=2k(k-1)+C_0)$ به دست می‌آید، که k تعداد متغیرها و C_0 تعداد نقاط مرکزی است. مزیت اصلی استفاده از طرح BBD این است که این طرح از ایجاد شرایط نامطلوب در آزمایش جلوگیری می‌کند و نیاز به تعداد آزمایش کمتری دارد [۴۴]. در این پژوهش جهت بهینه‌سازی شرایط عملیاتی ستون جذب سطحی یون کادمیوم از طراحی آزمایش به روش طرح باکس-بنکن استفاده شده است. چهار فاکتور شامل غلظت ورودی یون کادمیوم، دبی سیال ورودی، طول بستر و تخلخل بستر هر کدام در سه سطح توسط طراحی آزمایش

جدول (۱) مقادیر سطوح فاکتورها.

مقادیر سطوح مختلف			متغیرهای کدبندی شده	واحد	متغیر
-۱	۰	+۱			
۵	۲۷/۵	۵۰	A: C_0	میلی گرم بر لیتر	غلظت ورودی یون کادمیوم
۴	۸	۱۲	B: Q	میلی لیتر بر دقیقه	دبی سیال
۵	۱۰	۱۵	C: L	سانتی متر	طول بستر
۰/۶۶	۰/۷۶	۰/۸۶	D: ϵ_p	-	تخلخل بستر

بهینه ۲۵ (میلی گرم بر لیتر) توسط یک پمپ پرستالتیک با دبی بهینه ۸ (میلی لیتر بر دقیقه) به ستون انتقال داده شده و تأثیر پارامترهای عملیاتی از قبیل سرعت جریان و غلظت ورودی بستر بر جذب یون کادمیوم توسط لופا مورد بررسی قرار گرفته است، مقادیر عددی پارامترها در جدول ۲ قابل مشاهده است.

۲-۲- پارامترها و مطالعات ستونی

به منظور اعتبارسنجی مدل تهیه شده، داده‌های تجربی موجود در مطالعات ستونی بستر ثابت جذب یون کادمیوم توسط شهیدی و همکاران [۲۵]، مورد استفاده قرار گرفته است. در مطالعات تجربی، داده‌های مربوط به کارایی جاذب لופا توسط ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۶/۷۱۱ میلی گرم بر گرم و ضریب لانگمویر ۰/۸۵۶ لیتر بر میلی گرم به دست آمده که ایزوترم لانگمویر به عنوان بهترین مدل جذب گزارش شده است. محلول یون کادمیوم با غلظت

¹³ Factorial.

که دارای ارتفاع ۲۵ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر است. با توجه به اینکه ابعاد فیزیکی سیستم ستون با ساختاری متقارن در راستای شعاعی و زاویه‌ای در مختصات سه بعدی است در نتیجه کاملاً واضح است نتایج مدل‌سازی سه‌بعدی تفاوت چندانی نمی‌تواند با نتایج مدل دوبعدی داشته باشد. در نتیجه جهت کاهش حجم و زمان محاسبات هندسه دوبعدی استفاده شد. بخشی از بستر که با جاذب پر شده است با طول ۱۰ سانتی‌متر به‌عنوان حوزه متخلخل تعریف و شرایط مرزی ورودی و خروجی سرعت به ترتیب در بالا و پایین ستون انتخاب شده است. هندسه طراحی شده در مدل CFD در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۳- مش بندی

هدف از افزایش تعداد مش ایجاد دقت کافی در محاسبات است به‌طوری‌که هرچه اندازه مش کوچک‌تر و ریزتر باشد دقت محاسبات بیشتر است. نوع مش، مقدار مش و توزیع مش از پارامترهایی است که تأثیر زیادی در دقت و مدت‌زمان انجام شبیه‌سازی دارد. شکل ۲ ساختار متقارن دوبعدی مش مربعی با توزیع غیریکنواخت برای ستون و بستر متخلخل را نشان می‌دهد که در نهایت از تعداد ۱۵۳۳ المان جهت محاسبات استفاده شد.

جدول (۲) مقادیر عددی پارامترها

متغیر	مقدار	واحد
D_{cd}	$7/19 \times 10^{-6}$	m^2/s
D_{dis}	$6/25 \times 10^{-6}$	m^2/s
ϵ_p	۰/۷۶	-
ρ_{luffa}	۵/۲۵	kg/m^3
ρ_{cd}	۷/۹	g/cm^3
K_{l,c_cd}	۰/۱۵۶	l/mg
C_{p,max_cd}	۶/۷۱۱	mg/g
T	۲۹۵/۱۵	K
k	$1/14 \times 10^{-11}$	m^2
V_b	$4/9 \times 10^{-5}$	m^3
M_w	۱۱۲/۴۱	g/mol

۳- شبیه‌سازی با نرم‌افزار کامسول

کامسول یک بسته نرم‌افزاری با محیط شبیه‌سازی گرافیکی برای حل، تجزیه و تحلیل مدل‌ها با استفاده از روش المان محدود است که می‌تواند برای طیف گسترده‌ای از مسائل فیزیکی، شیمیایی و مهندسی استفاده شود. برای حل معادلات پیوستگی، مومنتوم و انرژی برای جذب یون کادمیوم بر روی گیاه لوفاسیلین در نظر گرفتن فرآیند نفوذ، شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار کامسول مولتی‌فیزیک ورژن ۵/۵ صورت گرفته است. برای مدل‌سازی فرآیند جذب از ماژول‌های مهندسی شیمی توسط نرم‌افزار کامسول استفاده شد. جهت اعمال انتقال جرم از ماژول انتقال جرم در جسم متخلخل^{۱۴} و برای فاز سیال از ماژول جریان آزاد و متخلخل^{۱۵} استفاده شد.

۳-۱- هندسه شبیه‌سازی

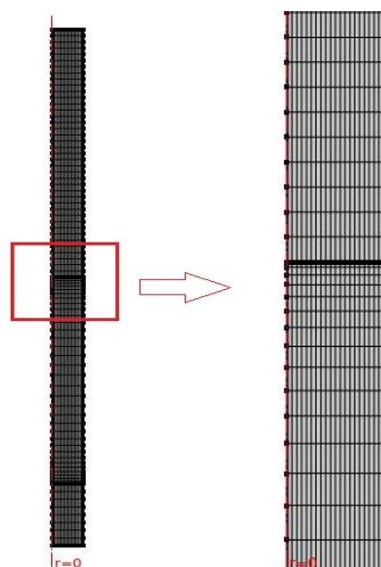
با توجه به سیستم به‌کاررفته در پژوهش شهیدی و همکاران [۲۵] و به‌منظور صرفه‌جویی در زمان محاسبات برای ایجاد فرم ستون جذب بستر ثابت از یک هندسه دوبعدی متقارن استفاده شد

¹⁴ Transport of Diluted Species in Porous Media

¹⁵ Free and Porous Media Flow

۳-۴- آزمون استقلال از مش

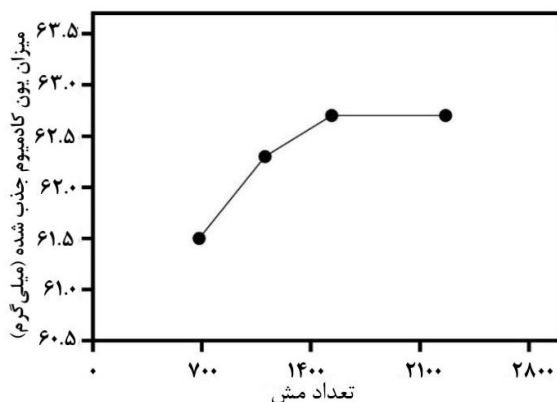
در مطالعات انجام‌شده با استفاده از CFD بررسی عدم وابستگی نتایج به تعداد المان‌های شبکه ضروری است. در این فرآیند میزان جذب یون کادمیوم در شرایط بهینه ستون با دبی ۸ میلی‌لیتر بر دقیقه، غلظت ورودی ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، طول بستر ۱۰ سانتی‌متر و تخلخل بستر ۰/۷۶ برای چهار حالت مش که به ترتیب دارای تعداد المان ۶۸۲، ۱۱۰۵، ۱۵۳۳ و ۲۲۶۴ است، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت بین تعداد المان‌های ۶۸۲ و ۱۱۰۵ اختلاف کم و بین مقادیر ۱۵۳۳ و ۲۲۶۴ اختلافی وجود ندارد از این‌رو مش با تعداد المان ۱۵۳۳ به‌عنوان مش بهینه جهت انجام محاسبات انتخاب شد.



شکل (۲) ساختار مش مورد استفاده در ستون شبیه‌سازی شده

۳-۳- حل عددی

روش اجزای محدود از مجموعه عناصر دارای گره استفاده می‌کند که در آن متغیرها تعریف می‌شوند. متغیرهای ثابت مانند دما را می‌توان بر روی عنصر محدود با ترکیبی خطی از چند جمله‌ای‌ها توسط توابع درون‌یابی نشان داد. روش المان محدود معادلات را برای هر عنصر جدا از عناصر دیگر ایجاد می‌کند و فقط هنگامی که معادلات اجزای محدود باهم ترکیب شده و در ماتریس‌ها جمع شوند، ارتباط بین عناصر در نظر گرفته می‌شود [۳۶]. حل عددی در دینامیک سیالات محاسباتی، شامل یک الگوی تکرارپذیر ۱۶ است. همگرا شدن حل عددی به یک پاسخ واحد شرط لازم برای صحیح بودن پاسخ CFD و نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی است. معیار همگرایی به عنوان تغییر در تابع هدف در حداقل ۱۰ تکرار گذشته تعریف می‌شود. در این مطالعه، برای حل معادلات معیار همگرایی ۰/۰۱ در نظر گرفته شد. رفتار همگرایی تابع هدف در چند گام زمانی مورد بررسی قرار گرفته و با توجه به اینکه همگرایی باید در هر گام زمانی حاصل شود، با ملاک قرار دادن معیار همگرایی، گام زمانی ۱ دقیقه برای این مساله انتخاب گردید.



شکل (۳) تأثیر تعداد المان مش بر مقدار یون کادمیوم جذب‌شده.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- حل عددی

پی بردن به این مسئله که آیا نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی با نتایج سیستم تجربی مطابقت دارد یا خیر با روش اعتبارسنجی انجام می‌شود. در این پژوهش مدل پیشنهادی با استفاده از مقادیر پارامتری گزارش‌شده در جذب یون کادمیوم با

¹⁶ Iterative scheme

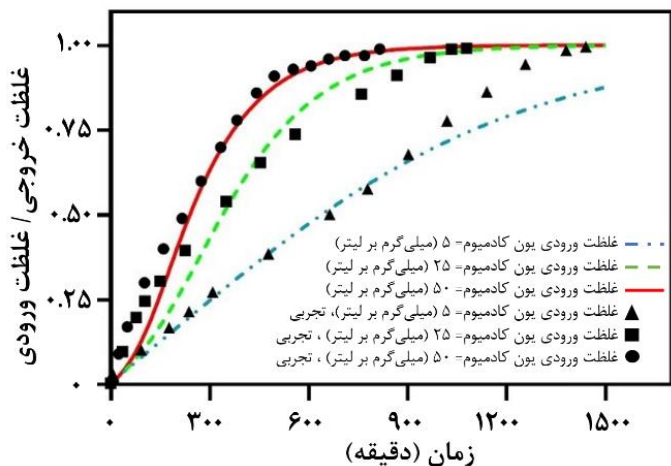
استفاده از جاذب لوفاسیلین توسط پژوهش شهیدی و همکاران شبیه‌سازی شد و اعتبارسنجی نتایج با داده‌های تجربی صورت گرفت. از میانگین درصد خطا (ε) به منظور نشان دادن تناسب بین مقادیر آزمایشگاهی (exp) و نظری (theo) برای ترسیم خطای منحنی‌های شکست (C_t/C_0) استفاده شد که مطابق با معادله (۳۵) قابل محاسبه است [۴۳]:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(C_t / C_0)_{\text{exp}} - (C_t / C_0)_{\text{theo}}}{(C_t / C_0)_{\text{exp}}} \right]}{N} \times 100 \quad (35)$$

متغیر N بیانگر تعداد نقاط، C_t غلظت خروجی (میلی گرم بر لیتر) و C_0 غلظت ورودی (میلی گرم بر لیتر) است.

۱-۴-۱- اعتبارسنجی توسط اثر غلظت ورودی بستر

عملکرد جذب لوفاسیلین با تغییر غلظت ورودی یون کادمیوم با مقادیر ۵، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر با توجه به ثابت بودن سایر پارامترها مانند طول بستر ۱۰ سانتی‌متر، دبی سیال ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه و تخلخل بستر ۰/۷۶ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج تجربی و شبیه‌سازی منحنی‌های شکست به دست آمده در غلظت‌های مختلف در شکل ۴ نشان‌دهنده شده است. مشاهده شد که با افزایش غلظت ورودی یون کادمیوم از ۵ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر، کل زمان مربوط به ظرفیت فرسودگی ستون از ۱۵۰۰ به ۷۲۰ دقیقه کاهش می‌یابد. با کاهش زمان فرسودگی و افزایش غلظت، میزان یون کادمیوم جذب شده در ستون از ۱۴/۴۲ به ۷۴/۵۱ میلی-گرم بر لیتر افزایش می‌یابد.



شکل (۴) مقایسه اثر غلظت بر منحنی‌های شکست تجربی و

شبیه‌سازی شده ستونی در شرایط ثابت: (دبی = ۴ میلی لیتر بر دقیقه،

طول بستر = ۱۰ سانتی‌متر، تخلخل = ۰/۷۶).

جدول ۳ مقدار خطا و انطباق عددی مناسب نتایج مدل‌سازی شده و تجربی به دست آمده در غلظت‌های ۵، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. کاهش زمان فرسودگی و افزایش مقدار جذب یون کادمیوم با افزایش میزان غلظت از ۵ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر به علت در اختیار بودن سایت‌های فعال جاذب برای تعداد بیشتر مولکول‌های یون کادمیوم است که نیروی محرکه^{۱۷} خطی بالایی را ایجاد کرده و جاذب در مدت زمان کمتری اشباع می‌شود. میزان خطاهای موجود بین داده‌های تجربی و شبیه‌سازی ذکر شده در جدول ۴ به علت شرایط عملیاتی و مرزی ساده‌سازی شده در ستون جذب پیوسته است.

¹⁷ Linear Driving Force

جدول (۳) مقایسه مقادیر تجربی و مدل‌سازی شده.

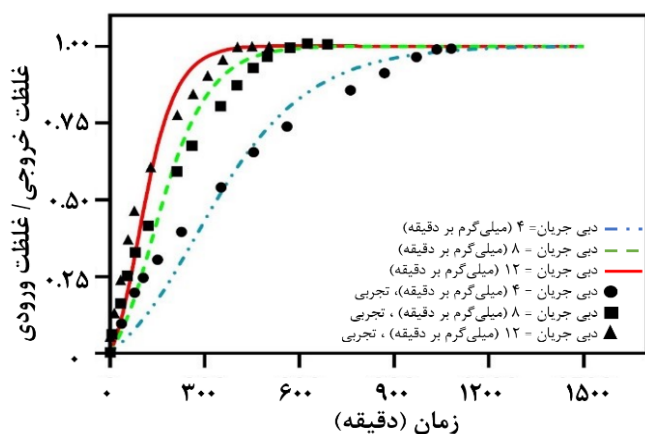
ε میانگین درصد خطا (%)	t_{total} زمان کل جذب شبیه‌سازی شده جذب (دقیقه)	R_t شبیه‌سازی ستون (%)	R_t آزمایشگاهی ستون (%)	q_{eq} شبیه‌سازی (میلی گرم بر گرم)	q_{eq} آزمایشگاهی (میلی گرم بر گرم)	Q_{total} شبیه‌سازی (میلی گرم)	Q_{total} آزمایشگاهی (میلی گرم)	(C_0) (میلی گرم بر دقیقه)
۴/۸۶	۱۵۰۰	۴۸/۰۶	۶۰/۳۹	۳/۵۱	۳/۷۱	۱۴/۴۲	۱۵/۲۲	۵
۱/۰۳	۱۱۱۰	۵۹/۳۶	۵۷/۲۰	۱۶/۰۷	۱۵/۹۰	۶۵/۸۹	۶۵/۲۱	۲۵
۶/۹۵	۷۲۰	۵۱/۷۴	۵۲/۹۱	۱۸/۱۷	۱۷/۰۳	۷۴/۵۱	۶۹/۸۴	۵۰

جدول (۴) درصد خطا و مقادیر عددی نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده اثر دبی بر ستون

ε میانگین درصد خطا (%)	t_{total} زمان کل جذب شبیه‌سازی شده جذب (دقیقه)	R_t شبیه‌سازی ستون (%)	R_t آزمایشگاهی ستون (%)	q_{eq} شبیه‌سازی (میلی گرم بر گرم)	q_{eq} آزمایشگاهی (میلی گرم بر گرم)	Q_{total} شبیه‌سازی (میلی گرم)	Q_{total} آزمایشگاهی (میلی گرم)	(Q) (میلی لیتر بر دقیقه)
۱/۰۳	۱۱۱۰	۵۹/۳۶	۵۷/۲۰	۱۶/۷	۱۵/۹۰	۶۵/۸۹	۶۵/۲۱	۴
۳/۴۷	۵۴۰	۵۲/۷۸	۵۳/۸۲	۱۵/۱۹	۱۵/۷۵	۶۲/۲۹	۶۴/۵۸	۸
۶/۴۷	۳۴۰	۴۵/۲۶	۴۸/۱۸	۱۳/۶۹	۱۴/۸۰	۵۶/۱۳	۶۰	۱۲

۴-۱-۲- اعتبارسنجی توسط اثر دبی

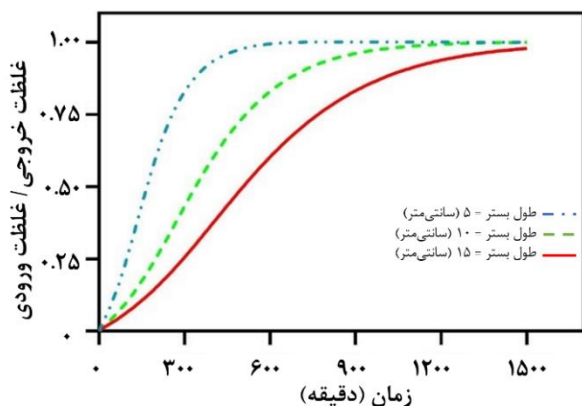
مطالعات در مقادیر مختلف دبی جریان ۴، ۸ و ۱۲ میلی لیتر بر دقیقه انجام شد در حالی که طول بستر جاذب، غلظت ورودی و تخلخل بستر به ترتیب در مقادیر ۱۰ سانتی متر، ۲۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۷۶ ثابت نگه داشته شد. نتایج حاصل از پژوهش تجربی و شبیه‌سازی شده اثر دبی جریان بر روی منحنی شکست در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های شکست مشخص شد که با افزایش سرعت جریان از ۴ به ۱۲ میلی لیتر بر دقیقه کل زمان مربوط به ظرفیت فرسودگی ستون، در حال کاهش از ۱۱۱۰ به ۳۴۰ دقیقه است. با بررسی جدول ۴ می‌توان میزان خطاها و انطباق مطلوب داده‌های شبیه‌سازی شده و تجربی مانند مقدار کل فلز جذب شده (Q_{total})، ظرفیت جذب ستون (q_{eq}) و درصد حذف کل ستون (R_t) در دبی‌های مختلف را مشاهده نمود.



شکل (۵) مقایسه اثر دبی بر منحنی‌های شکست تجربی و

شبیه‌سازی شده ستونی در شرایط ثابت: (غلظت ورودی=۲۵ میلی گرم

بر لیتر، طول بستر=۱۰ سانتی متر، تخلخل=۰/۷۶).



شکل (۶) مقایسه اثر طول بستر بر منحنی‌های شکست جذب یون کادمیوم ستونی در شرایط ثابت: (غلظت ورودی=۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دبی=۴ میلی‌لیتر بر دقیقه، تخلخل=۰/۷۶).

۴-۲-۲- اثر تخلخل بستر جاذب

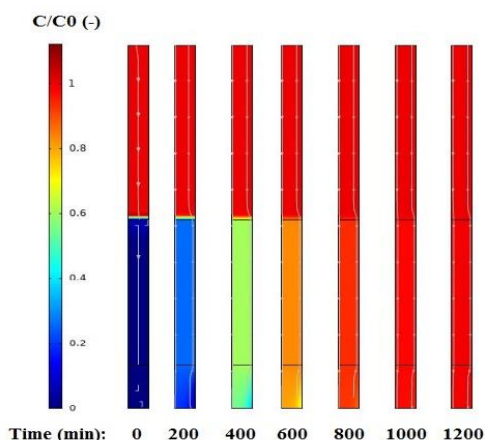
کارایی یک ستون بستر ثابت جذب، ارتباط مستقیمی با خصوصیات جاذب دارد، با توجه به شکل ۷ تأثیر تخلخل با مقادیر ۰/۶۶، ۰/۷۶ و ۰/۸۶ در ستونی به طول ۱۰ سانتی‌متر، غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد با افزایش مقدار تخلخل از ۰/۶۶ به ۰/۸۶ مقدار یون کادمیوم جذب شده از ۶۸/۰۷ به ۶۰/۱۹ میلی‌گرم و ظرفیت جذب تعادلی از ۱۶/۶۰ به ۱۴/۶۰ میلی‌گرم بر گرم کاهش و همچنین زمان رسیدن به نقطه فرسودگی از ۱۱۸۰ به ۱۰۲۰ دقیقه کاهش می‌یابد که علت این تغییر وجود فضای خالی بیشتر در بستر و در نتیجه سطح تماس کمتر است. در نتیجه جذب یون کادمیوم با توجه به عدم امکان تماس کافی، به سرعت اتفاق افتاده و سیال سریع‌تر ستون را ترک می‌کند. بر اساس روابط تعادلی این رفتار را می‌توان این‌گونه توصیف نمود که با افزایش pE میزان $(1 - \epsilon_p)$ در رابطه ۴ و ۱۰ کاهش می‌یابد و این به معنی آن است که مقدار $\frac{\partial q_p}{\partial t}$ به عنوان سهم نشان‌دهنده جذب، کمتر شده و سیال زودتر خارج می‌شود.

دلیل احتمالی افزایش شیب شدید منحنی شکست و کاهش راندمان حذف با افزایش سرعت جریان این است که زمان اقامت یون کادمیوم در ستون برای رسیدن به تعادل جذب در آن سرعت جریان کافی نیست و محلول یون کادمیوم قبل از ایجاد تعادل از ستون خارج می‌شود. وجود خطا به علت شرایط عملیاتی ستون شبیه‌سازی شده و ساده‌سازی در طراحی جاذب است. همچنین خطاهای ذکر شده نشان می‌دهد که مدل حاضر از دقت اجرای مناسبی برخوردار است.

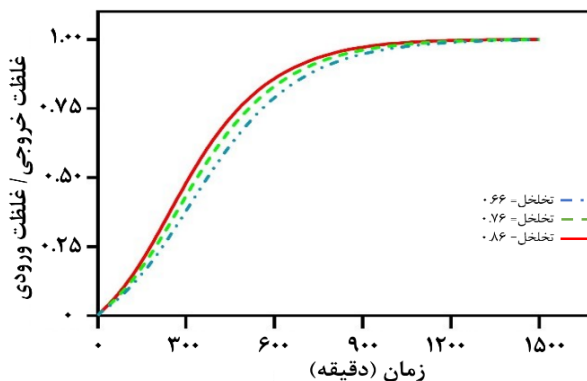
۴-۲- مطالعه پارامترهای مؤثر

۴-۲-۱- اثر طول بستر جاذب

با توجه به نتایج مثبت به دست آمده از بخش اعتبارسنجی، می‌توان اثر پارامترهای مؤثر مختلف بر کارایی این ستون را با استفاده از مدل دینامیک سیالاتی تهیه شده مطالعه و ارزیابی نمود. شکل ۶ اثر ارتفاع بستر جاذب در مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ سانتی‌متر بر منحنی‌های شکست ستون بستر ثابت در ستونی با قطر ۲/۵ سانتی‌متر، غلظت ورودی یون کادمیوم ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان می‌دهد. افزایش ارتفاع بستر جاذب در ستون به علت افزایش سطح جاذب با افزایش مقدار جاذب، که سایت‌های بیشتری برای جذب ایجاد می‌کند منجر به افزایش زمان دستیابی به نقطه فرسودگی می‌شود. مدت زمان زیادتری از نقطه شکست تا اشباع در ارتفاع بستر بالاتر طول می‌کشد، که به دلیل زمان ماند بیشتر برای نفوذ عمیق‌تر در درون جاذب در مقایسه با نسبت ارتفاع و قطر بستر کوچک‌تر است. در نهایت مقدار یون کادمیوم جذب شده به ترتیب ۳۲/۵۸، ۶۵/۸۹ و ۸۶/۳۸ میلی‌گرم و ظرفیت تعادلی جذب ستون ۱۵/۸۹، ۱۶/۰۷ و ۱۴/۰۴ میلی‌گرم بر گرم، به ترتیب برای ۵، ۱۰ و ۱۵ سانتی‌متر طول بستر به دست آمد.



شکل (۸) کانتورهای بی‌بعد شبیه‌سازی شده غلظت یون کادمیوم در فاز سیال به‌عنوان تابعی از زمان.



شکل (۷) مقایسه اثر تخلخل بستر بر منحنی‌های شکست

شبیه‌سازی شده ستونی در شرایط ثابت: (غلظت اولیه = ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دبی = ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه، طول بستر = ۱۰ سانتی‌متر).

۳-۴- پروفایل غلظت یون کادمیوم در ستون

رابطه بین ماهیت منحنی شکست و جذب بستر ثابت با استفاده از منطقه انتقال جرم (MTZ)^{۱۸} بیان می‌شود. کانتور تغییرات غلظت در فاز سیال برای ستون جذب یون کادمیوم در شرایط غلظت ورودی ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه، طول بستر ۱۰ سانتی‌متر و تخلخل بستر ۰/۷۶ در زمان‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از گذشت مدت‌زمان مشخصی، اختلاف غلظت در نقاط مختلف ستون کاهش یکسانی می‌یابد به‌گونه‌ای که در نهایت، سراسر ستون به یک غلظت ثابت که برابر با غلظت ورودی است می‌رسد. مطالعات نشان می‌دهد که اشباع بستر با پیشرفت منطقه انتقال جرم در طول بستر، به علت وجود سرعت بالای سیال ورودی و عدم ایجاد تماس کافی یون‌های موجود در سیال با جاذب، با سرعت بالا رخ داده است. همچنین، جابجایی در فاز سیال و نفوذ ذرات داخل جاذب لופا، فرآیند جذب را تا نزدیکی نقطه فرسودگی (حدود ۱۰۰۰ دقیقه) کنترل می‌کند.

۴-۴- طراحی روش باکس-بنکن به‌منظور بررسی جذب یون کادمیوم

در مطالعه حاضر، از روش باکس-بنکن (BBD) برای بهینه‌سازی شرایط ستون برای جذب Cd(II) توسط اسفنج لופا استفاده شد. در طرح BBD، چهار متغیر یا عامل مستقل (N)، که عبارت‌اند از C_0 : غلظت ورودی یون کادمیوم (۵، ۲۷/۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، Q : دبی سیال ورودی (۴، ۸ و ۱۲ میلی‌لیتر بر دقیقه)، L : طول بستر (۵، ۱۰ و ۱۵ سانتی‌متر) و ε : تخلخل بستر (۰/۶۶، ۰/۷۶ و ۰/۸۶) برای بهینه‌سازی در نظر گرفته شد که هر متغیر در سه سطح مطالعه شده است. در کل ۲۹ آزمایش شامل ۲۴ نقطه فاکتوریل (N_2)، ۵ نقطه مرکزی (C_p) با ترکیبی از چهار متغیر مستقل با الگوی تصادفی ساخته شد و مقدار یون کادمیوم جذب‌شده و ظرفیت تعادلی جذب به‌دست‌آمده توسط مدل‌سازی به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد که در جدول ۵ ذکر شده است.

¹⁸ Mass Transfer Zone

مدلسازی و شبیه‌سازی فرایند جذب سطحی پیوسته یون کادمیوم (II) بر روی جاذب زیستی لوفاسیلیندریکا با استفاده از روش

ترکیبی دینامیک سیالات محاسباتی- طراحی آزمایش

جدول (۵) نتایج آزمون‌های شبیه‌سازی شده بر مبنای روش باکس-بنکن.

آزمایش	A: غلظت ورودی	B: دبی سیال	C: طول بستر	D: تخلخل	$Y_1: q_{total}$	$Y_2: q_{eq}$
۱	۲۷/۵	۴	۱۰	-۰/۸۶	۵۵/۵	۱۳/۰۳
۲	۵۰	۸	۱۵	-۰/۷۶	۱۲۲/۰۵	۱۹/۴۴
۳	۲۷/۵	۱۲	۱۰	-۰/۸۶	۵۱/۸۸	۱۲/۹۵
۴	۲۷/۵	۴	۱۰	-۰/۶۶	۵۸/۱۰	۱۴/۱۷
۵	۲۷/۵	۸	۱۵	-۰/۸۶	۷۸/۴۵	۱۲/۷۵
۶	۵	۸	۱۵	-۰/۷۶	۳۹/۲۵	۶/۳۸
۷	۲۷/۵	۱۲	۵	-۰/۷۶	۲۷/۵۰	۱۴/۴۴
۸	۲۷/۵	۸	۵	-۰/۶۶	۳۳/۴۴	۱۵/۸۱
۹	۵	۱۲	۱۰	-۰/۷۶	۳۰/۲۲	۵/۸۱
۱۰	۵۰	۴	۱۰	-۰/۷۶	۸۱/۹۴	۱۹/۹۸
۱۱	۲۷/۵	۸	۱۰	-۰/۷۶	۵۶/۰۱	۱۳/۶۶
۱۲	۲۷/۵	۸	۱۰	-۰/۷۶	۵۶/۰۱	۱۳/۶۶
۱۳	۲۷/۵	۸	۱۰	-۰/۷۶	۵۶/۰۱	۱۳/۶۶
۱۴	۵۰	۸	۱۰	-۰/۸۶	۷۹/۶۴	۱۹/۴۲
۱۵	۲۷/۵	۸	۱۰	-۰/۷۶	۵۶/۰۱	۱۳/۶۶
۱۶	۲۷/۵	۸	۱۵	-۰/۶۶	۸۶/۲۵	۱۴/۰۲
۱۷	۵	۸	۱۰	-۰/۶۶	۲۸/۱۹	۶/۸۷
۱۸	۵	۴	۱۰	-۰/۷۶	۲۵/۵۹	۶/۲۴
۱۹	۲۷/۵	۸	۱۰	-۰/۷۶	۵۶/۰۱	۱۳/۶۶
۲۰	۵۰	۸	۱۰	-۰/۶۶	۸۵/۷۵	۲۰/۹۱
۲۱	۵۰	۸	۵	-۰/۷۶	۴۶/۲۵	۲۲/۵۶
۲۲	۲۷/۵	۸	۵	-۰/۸۶	۳۰/۱۸	۱۴/۷۲
۲۳	۵	۸	۵	-۰/۷۶	۱۳/۲۸	۶/۸۷
۲۴	۲۷/۵	۱۲	۱۰	-۰/۶۶	۵۷/۶۴	۱۴/۰۵
۲۵	۲۷/۵	۱۲	۱۵	-۰/۷۶	۸۱/۹۰	۱۳/۳۱
۲۶	۲۷/۵	۴	۵	-۰/۷۶	۳۴/۵۰	۱۵/۰۲
۲۷	۵	۸	۱۰	-۰/۸۶	۲۳/۱۷	۵/۶۵
۲۸	۲۷/۵	۴	۱۵	-۰/۷۶	۸۰/۳۹	۱۳/۰۷
۲۹	۵۰	۱۲	۱۰	-۰/۷۶	۸۲/۴۸	۲۰/۱۱

۴-۴-۱- تحلیل مدل ارائه شده

با توجه به نتایج آزمون‌ها، خلاصه آماری مطابق جدول ۶، برای مدل‌های خطی، برهمکنشی و درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت که مدل درجه دوم به دلیل داشتن p-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ و پایین بودن مقدار انحراف استاندارد^{۱۹} که معیاری برای پراکندگی داده‌ها است، به‌عنوان بهترین مدل انتخاب شد. تناسب مدل توسط ضریب تعیین R^2 و ضریب تعیین پیش‌بینی شده $R^2_{adjusted}$ ، به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹ بدست آمد که هرچه این ضرایب نزدیک به ۱ باشد نشان‌دهنده تحت پوشش قرار دادن بخش اعظم داده‌ها توسط مدل پیشنهادی است. مقدار Press مدل پیشنهادی برابر ۱۹/۶۹ است که به‌عنوان کم‌ترین مقدار در میان سایر مدل‌ها، مطلوب می‌باشد. همبستگی بین متغیرهای ورودی و پاسخ‌ها برای جذب Cd(II) با انتخاب فاکتورهای مؤثر بر پاسخ‌ها توسط معادله (۳۶) به‌دست آمده است:

$$Y=56.01+28.86A-1.03B+25.26C \quad (36)$$

$$2.55D+12.46AC+2.13BC-2A^2$$

متغیر Y، میزان جذب یون فلزی Cd(II) برحسب میلی‌گرم است. همچنین A، B، C، D به ترتیب برای غلظت ورودی یون کادمیوم، دی سیال، طول بستر و تخلخل بستر کدگذاری شده است. دقت و تطابق مدل ریاضی بدست آمده و آنالیز آماری آن توسط آنالیز واریانس بررسی شده و در بخش بعد مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۴-۲- آنالیز واریانس (ANOVA)^{۲۰}

برازش مدل ریاضی و تحلیل آماری پاسخ‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی جذب سطحی یون کادمیوم با استفاده از تحلیل واریانس یا (ANOVA) و خلاصه آماری مدل در جدول ۷ بیان شده است. نتایج تحلیل واریانس نشان می‌دهد که مدل درجه دوم به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای تأثیر متغیرها و برهم‌کنش بین متغیرها در پاسخ نهایی را در نظر می‌گیرد. مقدار ضریب احتمال $p\text{-value} < 0/0001$ نشان‌دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم است. اعتبار و صحت پاسخ‌های شبیه‌سازی با استفاده از ضریب دقت کافی^{۲۱}، ضریب واریانس (%C.V.)، انحراف معیار و ضریب رگرسیون ارزیابی شد. ضریب دقت کافی نسبت سیگنال به نویز را تعیین می‌کند و مقدار عددی بیشتر از چهار برای مدل، مناسب است که در این مطالعه ۲۷۸ بدست آمده است. مقدار (%C.V.) برابر ۰/۸۹ به دست آمد که اطمینان داده‌های حاصل از شبیه‌سازی را بیان می‌کند. (R^2) تعدیل شده^{۲۲} و (R^2) پیش‌بینی شده^{۲۳} به ترتیب ۰/۹۹۰۴ و ۰/۹۸۴۱ به دست آمد. (R^2) تعدیل شده بسیار نزدیک به (R^2) پیش‌بینی شده است و تفاوت زیر ۰/۰۱ آن‌ها نشان می‌دهد که تطابق بسیار بالایی بین نتایج داده‌های شبیه‌سازی و مدل درجه دوم بدست آمده است.

¹⁹ Standard deviation²⁰ Analysis of Variance²¹ adequate precision²² $R^2_{Adjusted}$ ²³ $R^2_{Predicted}$

مدلسازی و شبیه‌سازی فرایند جذب سطحی پیوسته یون کادمیوم (II) بر روی جاذب زیستی لوفاسیلیندریکا با استفاده از روش ترکیبی دینامیک سیالات محاسباتی- طراحی آزمایش

جدول (۶) نتایج بررسی مدل‌های پیشنهادی توسط نرم‌افزار Design Expert

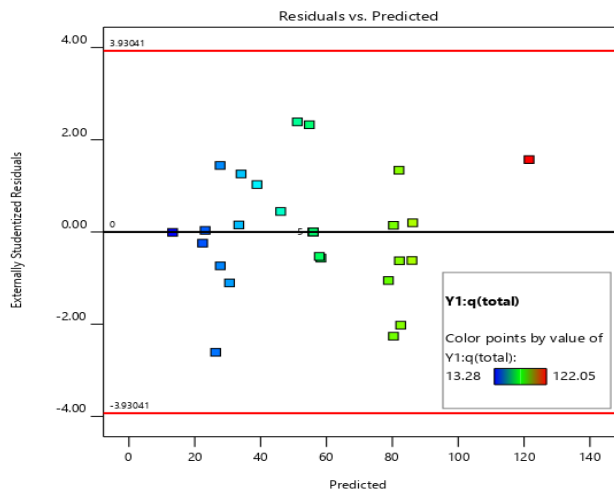
مدل متوالی مجموع مربعات						
منشاء تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره‌ی F	آماره‌ی P	
میانگین در مقابل مجموع	۸۹۰۲/۶۳	۱	۸۸۹۰۲/۶۳			
خطی در مقابل میانگین	۱۷۷۴۳/۶۲	۴	۴۴۳۵/۹۰	۱۵۲/۷۷	<۰/۰۰۰۱	
2FI در مقابل خطی	۶۵۰/۴۸	۶	۱۰۸/۴۱	۴۲/۰۶	<۰/۰۰۰۱	
درجه دوم در مقابل 2FI	۴۲/۲۹	۴	۱۰/۵۷	۳۶/۱۰	<۰/۰۰۰۱	پیشنهادی
مکعب در مقابل درجه دوم	۳/۲۸	۸	۰/۴۱۰۲	۳/۰۰	۰/۰۹۸۶	
باقیمانده	۰/۸۱۹۱	۶	۰/۱۳۶۵			
جمع	۱/۰۷۳*۱۰ ^۵	۲۹	۳۷۰۱/۴۹			
مدل مجموع آماری						
منشاء تغییرات	انحراف استاندارد	ضریب تعیین	ضریب تعیین تعدیل شده	ضریب تعیین پیش‌بینی شده	خطای مجموع مربعات	
خطی	۵/۳۹	۰/۹۶۲۲	۰/۹۵۵۹	۰/۹۴۰۸	۱۰۹۰/۹۷	
2FI	۱/۶۱	۰/۹۹۷۵	۰/۹۹۶۱	۰/۹۹۱۸	۱۴۹/۳۸	
درجه دوم	۰/۵۴۱۲	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۸۷	۲۳/۶۲	پیشنهادی
مکعبی	۰/۳۶۹۵	۱/۰۰۰۰	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۳۶	۱۱۷/۹۵	

جدول (۷) نتایج تحلیل واریانس به‌دست‌آمده از مدل درجه دوم.

منشاء تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره‌ی F	آماره‌ی P
<u>مدل</u>	۱۸۴۳۶/۳۹	۱۴	۱۳۱۶/۸۸	۴۴۹۵/۹۹	۰/۰۰۰۱<
عامل A (غلظت ورودی یون کادمیوم)	۹۹۹۵/۳۷	۱	۹۹۹۵/۳۷	۳۴۱۲۵/۳۴	۰/۰۰۰۱<
عامل B (دبی سیال)	۱۲/۶۵	۱	۱۲/۶۵	۴۳/۱۸	۰/۰۰۰۱<
عامل C (طول بستر)	۷۶۵۷/۸۲	۱	۷۶۵۷/۸۲	۲۶۱۴۴/۶۷	۰/۰۰۰۱<
عامل D (تخلخل بستر)	۷۷/۷۸	۱	۷۷/۷۸	۲۶۵/۵۳	۰/۰۰۰۱<
اثر متقابل A و B	۳/۶۷	۱	۳/۶۷	۱۲/۵۲	۰/۰۰۳۳
اثر متقابل A و C	۶۲۰/۷۶	۱	۶۲۰/۷۶	۲۱۱۹/۳۴	۰/۰۰۰۱<
اثر متقابل A و D	۰/۲۹۷۰	۱	۰/۲۹۷۰	۱/۰۱	۰/۳۳۱۰
اثر متقابل B و C	۱۸/۱۱	۱	۱۸/۱۱	۶۱/۸۱	۰/۰۰۰۱<
اثر متقابل B و D	۲/۵۰	۱	۲/۵۰	۸/۵۲	۰/۰۱۱۲
اثر متقابل C و D	۵/۱۵	۱	۵/۱۵	۱۷/۵۹	۰/۰۰۰۹
مربع A	۲۶/۰۲	۱	۲۶/۰۲	۸۸/۸۴	۰/۰۰۰۱<
مربع B	۳/۸۹	۱	۳/۸۹	۱۳/۲۷	۰/۰۰۲۷
مربع C	۵/۷۴	۱	۵/۷۴	۱۹/۶۰	۰/۰۰۰۶
مربع D	۰/۵۲۵۳	۱	۰/۵۲۵۳	۱/۷۹	۰/۲۰۱۸
باقی‌مانده	۴/۱۰	۱۴	۰/۲۹۲۲		
عدم تناسب	۴/۱۰	۱۰	۰/۴۱۰۱		
خطا	۰/۰۰۰۱	۴	۰/۰۰۰۱		
کل	۱۸۴۴۰/۴۹	۲۸			
انحراف استاندارد	۰/۵۴۱۲		ضریب تعیین		۰/۹۹۹۸
میانگین	۵۵/۳۷		ضریب تعیین تعدیل شده		۰/۹۹۹۶
درصد ضریب تغییرات	۰/۹۷۷۵		ضریب تعیین پیش بینی شده		۰/۹۹۸۷
			مقدار دقت کافی		۲۷۸/۰۹۹۵

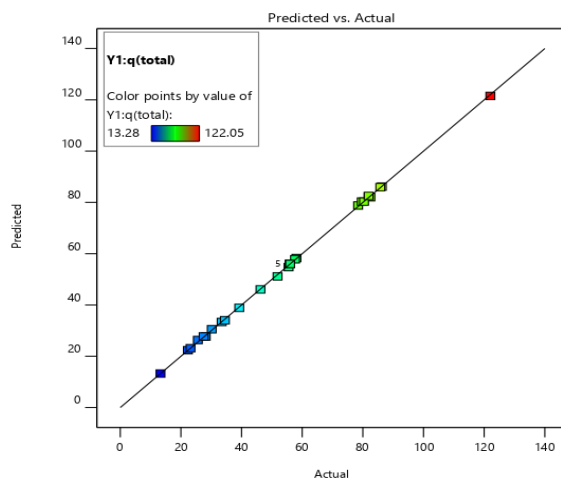
۳-۴-۴- تحلیل پاسخ‌ها و باقی‌مانده‌ها

برآورد دقت مدل رگرسیون توسط نمودار نتایج پیش‌بینی شده-حقیقی^{۲۴} در شکل ۹ و نمودار نتایج پیش‌بینی‌شده-باقی-مانده^{۲۵} در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شکل ۹ نشان می‌دهد که نقاط نزدیک خط مستقیم بیشترین هم‌پوشانی را با داده‌های خط مستقیم داراست و هر دو مقادیر پیش‌بینی و واقعی تقریباً یکسان هستند و مدل رگرسیون این مقادیر را به‌طور کارآمد پیش‌بینی کرده است. به‌طور مشابه، در شکل ۱۰، حداکثر انحراف و پراکندگی بین پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده و باقی‌مانده موجود است و طرح از الگوی خاصی پیروی نمی‌کند.

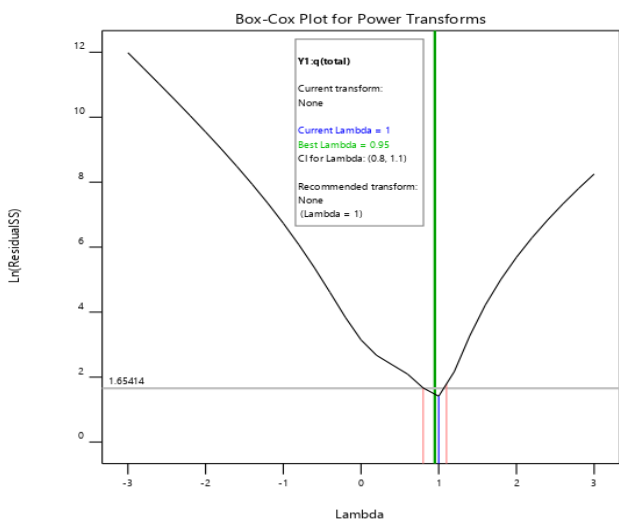


شکل (۱۰) نمودار نتایج پیش‌بینی‌شده- باقی‌مانده.

نمودار باکس-کاکس شکل ۱۱ نشان‌دهنده اعمال بهترین تابع بر روی متغیرهای موجود جهت به دست آوردن نزدیک‌ترین پاسخ-ها به داده‌های نتایج حاصل از شبیه‌سازی است. مقدار لاندا تعیین-کننده اصلی تابع است که مقدار آن برای تابع مدل درجه دوم برابر عدد ۱ گزارش شده است.



شکل (۹) نمودار نتایج پیش‌بینی‌شده-حقیقی.



شکل (۱۱) نمودار باکس-کاکس.

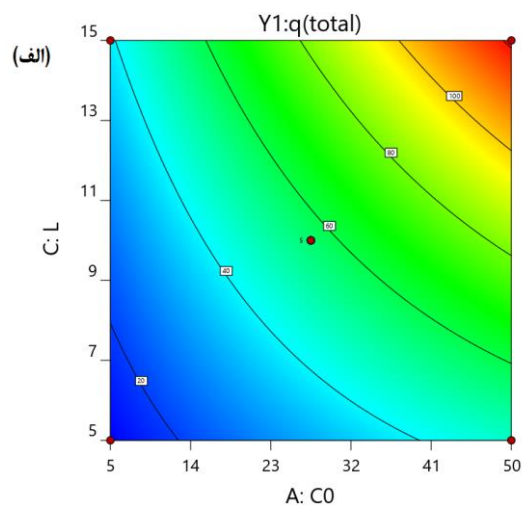
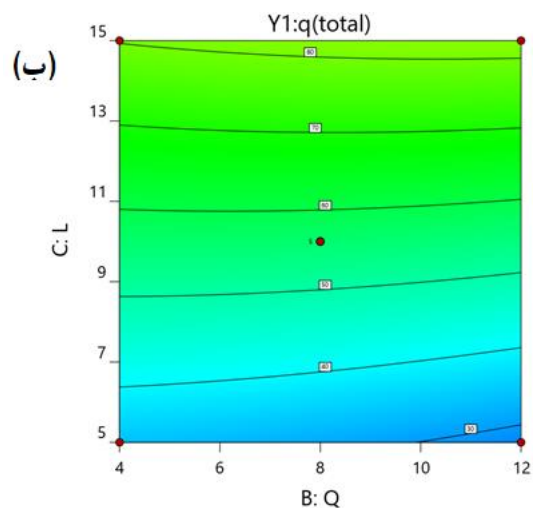
²⁴ Predicted vs. Actual

²⁵ Residuals vs. Predicted

۴-۴-۴- اثر متقابل فاکتورها

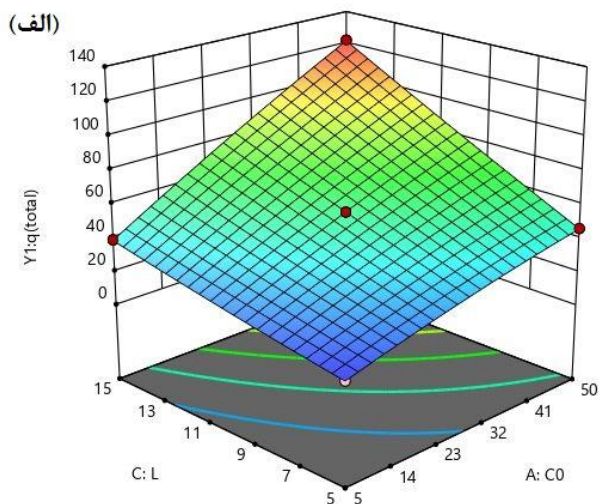
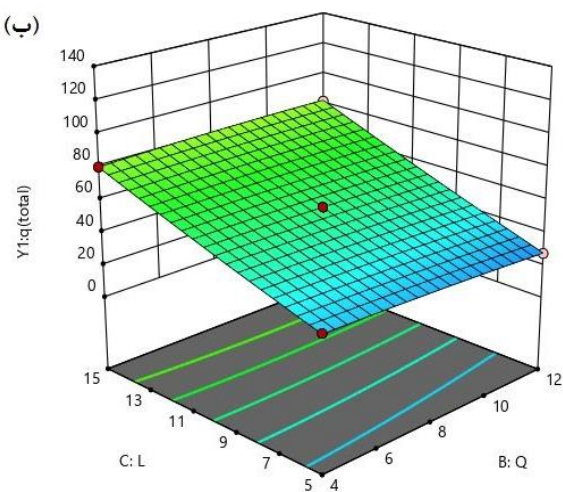
با توجه به ضرایب به‌دست‌آمده از معادله (۳۶)، بیشترین تأثیر برهمکنش‌ها بین AC (غلظت ورودی و طول بستر) و BC (دبی ورودی و طول بستر) مشاهده شد. شکل ۱۲ نشان‌دهنده کانتور تأثیر برهمکنش فاکتورها در بازدهی جذب یون کادمیوم است. همچنین شکل ۱۳ نمودار پروفایل سطحی سه‌بعدی، جذب یون

کادمیوم را به‌عنوان تابعی از AC و BC بستر نشان می‌دهد. مشاهده شد که با افزایش دوز جاذب و طول بستر، بهبود بالایی در راندمان جذب یون کادمیوم دیده می‌شود. دلیل احتمالی این است که وقتی غلظت ورودی و طول بستر افزایش می‌یابد، مکان‌های فعال برای مقادیر بالای یون کادمیوم افزایش یافته و می‌تواند یون‌های کادمیوم بیشتری را جذب کند



شکل (۱۲) کانتور اثر برهمکنش بر میزان جذب یون کادمیوم.

(الف) و (ب) BC.



شکل (۱۳) پروفایل سه‌بعدی اثر برهمکنش بر میزان جذب یون

کادمیوم. (الف) و (ب) BC.

۴-۵- بهینه‌سازی ستون جذب

حصول بیشترین مقدار جذب یون کادمیوم و ظرفیت جذب تعادلی به‌دست آمد. با توجه به نتایج مدل‌سازی بالاترین مقدار غلظت منجر به بیشترین مقدار جذب می‌شود. همچنین بازه سایر پارامترها از قبیل دبی، طول بستر و تخلخل بستر در مقایسه با مقادیر مدل‌سازی با در نظر گرفتن بیشینه مقدار برای هر دو پاسخ از تناسب خوبی برخوردار است. با توجه به جنبه‌های اقتصادی و اهمیت کاهش زمان فرایند جذب، درنهایت حداکثر میزان جذب یون کادمیوم در شرایط پیشنهادی مدل برابر ۱۲۲/۰۵ میلی‌گرم و حداکثر ظرفیت تعادلی جذب برابر ۲۰/۲۲ میلی‌گرم بر گرم به‌دست‌آمده است.

طبق مشخصات بهینه‌سازی مدل در جدول ۸، حداکثر پاسخ برای مقدار جذب یون‌های فلزی و ظرفیت جذب تعادلی برای بهینه‌سازی شرایط و متغیرها اتخاذ شده است. با در نظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی و کاهش زمان انجام فرآیند، سایر فاکتورها در بازه مخصوص انتخاب شده و تعداد ۱۰۰ حالت به‌عنوان پاسخ‌های هدف به دست آمد که سه حالت از بیشترین مقادیر جذب ارائه‌شده در جدول ۸ قابل مشاهده است. غلظت ورودی برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی سیال ۱۰/۲۶۴ میلی‌لیتر بر دقیقه، طول بستر ۱۴/۵۱ سانتی‌متر و تخلخل برابر ۰/۶۶ به‌عنوان مقادیر شرایط بهینه برای

جدول (۸) محدوده پارامترها و حالت‌های بهینه جذب.

نام	هدف	حد پایین	حد بالا	وزن پایین	وزن بالا	اهمیت	
عامل A (غلظت ورودی یون کادمیوم)	در محدوده	۵	۵۰	۱	۱	+++	
عامل B (دبی سیال)	در محدوده	۴	۱۲	۱	۱	+++	
عامل C (طول بستر)	در محدوده	۵	۱۵	۱	۱	+++	
عامل D (تخلخل بستر)	در محدوده	۰/۶۶	۰/۸۶	۱	۱	+++	
عامل Y1 (حداکثر میزان جذب یون کادمیوم)	حداکثر	۱۳/۲۸	۱۲۲/۰۵	۱	۱	+++	
عامل Y2 (ظرفیت جذب تعادلی)	حداکثر	۵/۶۵	۲۲/۵۶۱	۱	۱	+++	
نتایج بهینه برای مقدار یون کادمیوم جذب‌شده و ظرفیت تعادلی جذب.							
عدد	C0	Q	L	eps	Y1:q _{total}	Y2:q _{eq}	مطلوبیت
۱	۵۰/۰۰۰	۱۰/۵۵۳	۱۴/۳۷۹	۰/۶۶۰	۱۲۲/۰۵۲	۲۰/۲۱۹	۰/۹۲۸
۲	۵۰/۰۰۰	۱۰/۵۱۸	۱۴/۳۸۰	۰/۶۶۰	۱۲۲/۰۵۱	۲۰/۲۱۹	۰/۹۲۸
۳	۵۰/۰۰۰	۱۰/۷۳۹	۱۴/۳۷۰	۰/۶۶۰	۱۲۲/۰۵۰	۲۰/۲۱۸	۰/۹۲۸

۵. نتیجه‌گیری

مدل‌سازی جذب سطحی یون کادمیوم بر روی جاذب لوفاسیلیندریکا به صورت سیستم پیوسته ستونی با استفاده از مدل ریاضی و اعمال شرایط مرزی صورت گرفت که نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

روش مورد مطالعه برای مدل‌سازی جذب جریان پیوسته ستونی با استفاده از نرم‌افزار کامسول ارائه شد و مدل پیشنهادی تطابق مناسبی را بین نتایج تئوری و آزمایشگاهی در مقادیر دبی و غلظت‌های مختلف نشان داد و ظرفیت مناسب لوفاسیلیندریکا به عنوان یک جاذب زیستی و طبیعی در جذب یون کادمیوم مورد تأیید قرار گرفت. همچنین بررسی پارامترهای مؤثر در مطالعات ستونی نشان داد که افزایش جریان دبی سیال منجر به کاهش زمان فرسودگی می‌شود و به دلیل عدم ایجاد تماس کافی بین سیال و یون کادمیوم، یون فلزی قبل از رسیدن به تعادل، از ستون خارج و میزان جذب کاهش می‌یابد. افزایش غلظت با توجه به افزایش میزان مولکول‌های یون کادمیوم و اشغال سریع سایت‌های فعال توسط آن‌ها به کاهش زمان فرسودگی و افزایش مقدار جذب منجر می‌شود. همچنین با افزایش طول بستر، میزان جرمی جاذب افزایش یافته و تعداد سایت‌های فعال به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. از این رو مدت زمان بیشتری لازم است تا جاذب اشباع شود و مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب افزایش می‌یابد. در نهایت افزایش تخلخل بستر به دلیل افزایش حفرات و کاهش زمان تماس موجب کاهش میزان جذب شده است.

بررسی نتایج آزمایش‌ها توسط طراحی آزمایش به کمک روش سطح پاسخ طرح‌ریزی شد. نتایج نشان داد که مدل درجه دوم دارای بیشترین هم‌پوشانی (۹۹٪) با داده‌های محاسباتی است و مقدار غلظت به عنوان مؤثرترین فاکتور بر میزان جذب معرفی شده است. زمان شکست بالاتر به علت ضرورت احیای دوباره جاذب که در افزایش هزینه و انرژی تأثیرگذار است، به عنوان یک نتیجه نامطلوب در نظر گرفته شده است. از این رو

بهینه‌سازی فرآیند جذب با در نظر گرفتن تأثیر شرایط بر بیشترین مقدار یون کادمیوم جذب شده و ظرفیت تعادلی جذب صورت گرفت و در شرایط بهینه نهایی (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی ۱۰/۵۵۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، طول بستر ۱۴/۳۷۹ سانتی‌متر و تخلخل ۰/۶۶) میزان جذب برابر ۱۲۲/۰۵ میلی‌گرم و ظرفیت تعادلی برابر ۲۰/۲۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. میزان دبی و غلظت ورودی بالا در شرایط بهینه گزارش شده نشان‌دهنده کاهش مدت زمان شکست و فرسودگی در سیستم به عنوان شرط مطلوب است.

باتوجه به اینکه مقالات بسیار محدودی در زمینه شبیه‌سازی فرآیند جذب سطحی وجود دارند، بطور کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از روش CFD اطلاعات بسیار دقیق و مفیدی را برای طراحی سیستم‌های ستونی جذب بدست می‌دهد و پیش‌بینی بسیار خوبی از عملکرد سیستم در شرایط مختلف می‌تواند داشته باشد که برای اولین بار در این تحقیق دیده شده است. همچنین مدل CFD بدست آمده، دسترسی به خصوصیات کامل سیال در نقاط مختلف ستون جذب پیوسته را فراهم می‌کند بطوریکه پیش‌بینی، بهینه‌سازی، طراحی و افزایش مقیاس ستون را بدون انجام کارهای آزمایشگاهی پرهزینه و زمان‌بر میسر می‌سازد.

مطالعات بیشتر از جمله بررسی اثر دیگر پارامترهای مهم و مؤثر در فرآیند جذب، افزایش مقیاس فرآیند و طراحی ستون در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی نیازمند توسعه این مدل و مطالعات بیشتر می‌باشد که بی‌شک موضوع تحقیقات آتی خواهد بود.

- [13] C. A. Lindino, A. A. Marciniak, A. C. Gonçalves Jr, and L. Strey, "Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*)," *Revista Ambiente & Água*, vol. 9, no. 2, pp. 212-223, 2014.
- [14] A. Dubey, A. Mishra, and S. Singhal, "Application of dried plant biomass as novel low-cost adsorbent for removal of cadmium from aqueous solution," *International journal of environmental science and technology*, vol. 11, no. 4, pp. 1043-1050, 2014.
- [15] Y. Lin, P. Yi, M. Yu, and G. Li, "Fabrication and performance of a novel 3D superhydrophobic material based on a loofah sponge from plant," *Materials Letters*, vol. 230, pp. 219-223, 2018.
- [16] Q. Chen, Q. Shi, S. N. Gorb, and Z. Li, "A multiscale study on the structural and mechanical properties of the luffa sponge from *Luffa cylindrica* plant," *Journal of Biomechanics*, vol. 47, no. 6, pp. 1332-1339, 2014.
- [17] V. O. Tanobe, T. H. Sydenstricker, M. Munaro, and S. C. Amico, "A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*)," *Polymer Testing*, vol. 24, no. 4, pp. 474-482, 2005.
- [18] Z. Yelebe, B. Yelebe, and R. Samuel, "Design of fixed bed column for the removal of metal contaminants from industrial wastewater," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 68-77, 2013.
- [19] U. Kumari, A. Mishra, H. Siddiqi, and B. Meikap, "Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis," *Journal of Cleaner Production*, vol. 279, p. 123645, 2021.
- [20] S. Charola, R. Yadav, P. Das, and S. Maiti, "Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste," *Sustainable Environment Research*, vol. 28, no. 6, pp. 298-308, 2018.
- [21] R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta, "Critical flux concept for microfiltration fouling," *Journal of membrane science*, vol. 100, no. 3, pp. 259-272, 1995.
- [22] T. T. Q. Nguyen, P. Loganathan, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, and H. H. Ngo, "Iron and zirconium modified luffa fibre as an effective bioadsorbent to remove arsenic from drinking water," *Chemosphere*, vol. 258, p. 127370, 2020.
- [23] A. Baharlouei, E. Jalilnejad, and M. Sirousazar, "Fixed-bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling," *Chemical Engineering Communications*, vol. 205, no. 11, pp. 1537-1554, 2018.
- [24] Liu, X., & Wang, J. (2021). Electro-adsorption characteristics and mechanism of Sr²⁺ ions by capacitive deionization and CFD analysis study. *Progress in Nuclear Energy*, 133, 103628.
- [1] D. Pimentel et al., "Water resources: agricultural and environmental issues," *BioScience*, vol. 54, no. 10, pp. 909-918, 2004.
- [2] J. Xu et al., "A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism," *Chemosphere*, vol. 195, pp. 351-364, 2018.
- [3] M. Czikkely, E. Neubauer, I. Fekete, P. Ymeri, and C. Fogarassy, "Review of heavy metal adsorption processes by several organic matters from wastewaters," *Water*, vol. 10, no. 10, p. 1377, 2018.
- [4] M. A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu, and B. Sengupta, "Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater," *Journal of environmental management*, vol. 92, no. 10, pp. 2355-2388, 2011.
- [5] S. Y. Cheng, P.-L. Show, B. F. Lau, J.-S. Chang, and T. C. Ling, "New prospects for modified algae in heavy metal adsorption," *Trends in biotechnology*, vol. 37, no. 11, pp. 1255-1268, 2019.
- [6] M. J. Amiri, R. Roohi, and A. Gil, "Numerical simulation of Cd (II) removal by ostrich bone ash supported nanoscale zero-valent iron in a fixed-bed column system: utilization of unsteady advection-dispersion-adsorption equation," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 25, pp. 1-14, 2018.
- [7] H. Zhang and M. Reynolds, "Cadmium exposure in living organisms: A short review," *Science of the Total Environment*, vol. 678, pp. 761-767, 2019.
- [8] Z. H. Khan, M. Gao, W. Qiu, M. S. Islam, and Z. Song, "Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 246, p. 125701, 2020.
- [9] M. Baláž, Z. Bujňáková, P. Baláž, A. Zorkovská, Z. Danková, and J. Briančin, "Adsorption of cadmium (II) on waste biomaterial," *Journal of colloid and interface science*, vol. 454, pp. 121-133, 2015.
- [10] Y. Ge and Z. Li, "Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: a review," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 5, pp. 7181-7192, 2018.
- [11] X. Tang, Q. Zhang, Z. Liu, K. Pan, Y. Dong, and Y. Li, "Removal of Cu (II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solutions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 199, pp. 401-407, 2014.
- [12] S. Kuppasamy, P. Thavamani, M. Megharaj, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, and R. Naidu, "Potential of *Melaleuca diosmifolia* leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 100, pp. 173-182, 2016.

- exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modelling," *International journal of environmental science and technology*, vol. 12, no. 4, pp. 1311-1320, 2015.
- [38] A. Baharlouei, E. Jalilnejad, and M. Sirousazar, "Fixed-bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling," *Chemical Engineering Communications*, vol. 205, no. 11, pp. 1537-1554, 2018.
- [39] A. Raychaudhuri and M. Behera, "Review of the process optimization in microbial fuel cell using design of experiment methodology," *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, vol. 24, no. 3, p. 04020013, 2020.
- [40] A. Uhoraningoga, G. K. Kinsella, G. T. Henehan, and B. J. Ryan, "The Goldilocks approach: a review of employing design of experiments in prokaryotic recombinant protein production," *Bioengineering*, vol. 5, no. 4, p. 89, 2018.
- [41] R. Singh and R. Bhatia, "Optimization and Experimental Design of the Pb²⁺ Adsorption Process on a Nano-Fe₃O₄-Based Adsorbent Using the Response Surface Methodology," *ACS omega*, vol. 5, no. 43, pp. 28305-28318, 2020.
- [42] J. Zolgharnein, K. Dalvand, M. Rastgordani, and P. Zolgharnein, "Adsorptive removal of phosphate using nano cobalt hydroxide as a sorbent from aqueous solution; multivariate optimization and adsorption characterization," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 725, pp. 1006-1017, 2017.
- [43] V. A. Sakkas, M. A. Islam, C. Stalikas, and T. A. Albanis, "Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation," *Journal of hazardous materials*, vol. 175, no. 1-3, pp. 33-44, 2010.
- [44] S. Narendran, S. Meyyanathan, and V. V. S. R. Karri, "Experimental design in pesticide extraction methods: A review," *Food chemistry*, vol. 289, pp. 384-395, 2019.
- [45] N. Kataria and V. Garg, "Optimization of Pb (II) and Cd (II) adsorption onto ZnO nanoflowers using central composite design: isotherms and kinetics modelling," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 271, pp. 228-239, 2018.
- [46] P. Gupta, A. Nanoti, M. Garg, and A. Goswami, "The removal of furfural from water by adsorption with polymeric resins," *Separation Science and Technology*, vol. 36, no. 13, pp. 2835-2844, 2001.
- [47] T. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, and M. Velan, "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 125, no. 1-3, pp. 121-129, 2005.
- [25] A. Shahidi, N. Jalilnejad, and E. Jalilnejad, "A study on adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution using *Luffa cylindrica*," *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, no. 13, pp. 3570-3579, 2015.
- [26] C. A. da Rosa, I. C. Ostroski, J. G. Meneguim, M. L. Gimenes, and M. A. Barros, "Study of Pb²⁺ adsorption in a packed bed column of bentonite using CFD," *Applied Clay Science*, vol. 104, pp. 48-58, 2015.
- [27] S. Gupta and B. Babu, "Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr (VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent," *Bioresource technology*, vol. 100, no. 23, pp. 5633-5640, 2009.
- [28] J. Xiao, Y. Liu, J. Wang, P. Bénard, and R. Chahine, "Finite element simulation of heat and mass transfer in activated carbon hydrogen storage tank," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 55, no. 23-24, pp. 6864-6872, 2012.
- [29] V. B. Aguilar Pozo, "Development of the CFD code through the Mathematica® program to simulate an adsorption column," 2019.
- [30] B. Babu and S. Gupta, "Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of velocity variation," *J. Eng. Technol*, vol. 1, no. 60, pp. 30923-4748, 2005.
- [31] P. Aguilera and F. G. Ortiz, "Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design," *Chemical Engineering Journal*, vol. 289, pp. 93-98, 2016.
- [32] B. Babu and S. Gupta, "Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: Effect of velocity variation," *J. Eng. Technol*, vol. 1, pp. 60-66, 2005.
- [33] A. H. Sulaymon, S. A. Yousif, and M. M. Al-Faize, "Competitive biosorption of lead mercury chromium and arsenic ions onto activated sludge in fixed bed adsorber," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 2, pp. 325-337, 2014.
- [34] Z. Xu, J.-g. Cai, and B.-c. Pan, "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems," *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, vol. 14, no. 3, pp. 155-176, 2013.
- [35] H. Esfandian, A. Samadi-Maybodi, B. Khoshandam, and M. Parvini, "Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 75, pp. 164-173, 2017.
- [36] E. Rossi, M. Paloni, G. Storti, and R. Rota, "Modeling dual reflux-pressure swing adsorption processes: Numerical solution based on the finite volume method," *Chemical Engineering Science*, vol. 203, pp. 173-185, 2019.
- [37] T. Nur, W. Shim, P. Loganathan, S. Vigneswaran, and J. Kandasamy, "Nitrate removal using Purolite A520E ion

Modeling and simulation of the continuous adsorption of cadmium (II) ion by *Luffa Cylindrica* biosorbent using CFD-RSM combined method

Vahid Mousalou, Elham Jalilnejad*, Reza Rafiee, Kamran Ghasemzadeh, Bahman Jabbari

Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran

ABSTRACT

Cadmium (II) is one of the most harmful heavy metal ions and its persistency in groundwater has been an increasing issue for decades. This study aims to evaluate the adsorption of Cd(II) by natural *Luffa Cylindrica* adsorbent using a computational fluid dynamics approach (CFD). After validation of the numerical results with the experimental data, the impact of bed length and porosity parameters on the adsorption rate was investigated. Furthermore, the impact of fluid flowrate, initial cadmium (II) concentration, bed length, and bed porosity was investigated using experimental design. Based on the optimization method, the optimum conditions were found to be initial concentration, 50 mg/L; flow rate, 10.612 mL/min; bed porosity, 0.66; and bed length, 14.51 cm. The maximum amount of cadmium ions adsorbed was 122.05 mg, and the maximum equilibrium adsorption capacity was 20.21 mg/g. The study showed that the increase in fluid flow rate and porosity led to a decrease in the amount of adsorption, while an increase in the initial concentration and length of the bed resulted in an increase in the amount of adsorption

ARTICLE INFO

Article history:

Received: January 16, 2023

Received in revised form: May 3, 2023

Accepted: June 6, 2023

Key words:

Computational fluid dynamics
simulation of adsorption
design of experiments
heavy metal ions
Luffa Cylindrica

All right reserved.

* Corresponding author

e.jalilnejad@uut.ac.ir