

Research Paper

مقاله پژوهشی

## Chromium Removal from Aqueous Solutions Using Fixed Bed Continuous Reactor with Ammonium Bromide Ligand-Modified Nanozeolite Spherical Granules

## حذف کروم از محلول‌های آبی در راکتور پیوسته بستر ثابت با گرانول‌های کروی نانوزئولیت اصلاح‌شده با لیگاند آمونیوم بروماید

Azam Dehnabi<sup>1</sup> and Nima Zolfaghari<sup>2\*</sup>

1- M.Sc., Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

2- Associate Professor, Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

\*Corresponding Author, Email: [ghr\\_zolfaghari@yahoo.com](mailto:ghr_zolfaghari@yahoo.com)

اعظم دهنبی<sup>۱</sup> و نیما ذوالفقاری<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

\*نویسنده مسئول، ایمیل: [ghr\\_zolfaghari@yahoo.com](mailto:ghr_zolfaghari@yahoo.com)

Received: 15/08/2024

Revised: 29/10/2024

Accepted: 30/11/2024

© IWWA

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳/۰۸/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۰

© انجمن آب و فاضلاب ایران

### Abstract

### چکیده

According to the standards set by the WHO, hexavalent chromium at a high concentration of 50 µg/L poses significant risks to human health. In this study, clinoptilolite was converted into nanozeolite using a ball mill and modified with the surfactant HDTMABr. Spherical granules were produced through a thermal method and shaped in an extruder machine. According to the XRF test, the most composition of nanozeolite is quartz, and according to the XRD test, the dominant species is clinoptilolite. DLS and TEM images show the size of nanozeolite particles between 50 and 400 nm. Thomas and Bohart-Adams models were employed to predict column behavior. It was found that the adsorption capacity increases with decreasing pH, flow rate, and initial concentration, while it decreases with reduced height. The maximum adsorption efficiency was achieved under optimal conditions: a height of 54 cm, a pH of 2, an initial concentration of 5 mg/L, and a flow rate of 1 L/h, resulting in an adsorption capacity of 23.60 mg/g and an efficiency of 98.33%. The modified clinoptilolite nanozeolite demonstrates high efficiency in chromium removal, and due to its availability and low cost, it presents a viable method for chromium removal in industrial and environmental applications.

کروم شش ظرفیتی مطابق استاندارد سازمان سلامت جهانی در غلظت بیش از ۵۰ µg/L اثرات خطرناکی روی انسان دارد. در این مطالعه کلینوپتیلولیت در آسیاب سیاره‌ای به نانوزئولیت تبدیل و با سورفکتانت هگزا دیسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) اصلاح شد. با استفاده از روش حرارتی و شکل‌دهی در دستگاه اکسترودر گرانول‌های کروی تولید شد. براساس آزمون فلورسانس اشعه ایکس (XRF) بیشترین ترکیب نانوزئولیت کوارتز و طبق آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) جنس غالب آن کلینوپتیلولیت است. آزمون پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) اندازه ذرات نانوزئولیت را بین ۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر نشان می‌دهند. با بررسی شرایط جذب و مدل‌های سینتیکی مشخص شد که ظرفیت جذب با کاهش pH، سرعت جریان و غلظت اولیه، افزایش یافته و با کاهش ارتفاع کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار جذب و درصد حذف در شرایط بهینه ارتفاع ۵۴ cm، pH برابر با ۲، غلظت اولیه ۵ mg/L و سرعت جریان ۱ L/h برابر ۲۳/۶۰ mg/g و ۹۸/۳۳ درصد تعیین شد. با توجه به کارایی مطلوب، در دسترس بودن و هزینه کم می‌توان از نانوزئولیت تهیه شده به‌عنوان یک روش موثر در حذف کروم در صنعت و محیط‌زیست استفاده کرد.

**Keywords:** Granular nanozeolite, Hexavalent chromium, Fixed bed continuous reactor, Kinetics models.

**کلمات کلیدی:** نانوزئولیت گرانولی، کروم، راکتور پیوسته بستر ثابت، مدل‌های سینتیکی.

علمی و تاریخی بوده است (Wu et al., 2017). این عنصر توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اولویت‌دار آب معرفی شده است. این عنصر به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارد در زمینه‌های مختلف به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد که عبارتند از: حفاظت چوب، آب‌کاری، صنعت نساجی، صنعت برنزه‌سازی چرم و تولید فولاد ضدزنگ (Farooqi et al., 2021). سازمان بهداشت جهانی محدودیت‌های تخلیه آلاینده‌ها را در ارتباط با بهداشت عمومی مورد بررسی قرار می‌دهد، بنابراین بر آلاینده‌ها در منابع آب آشامیدنی تمرکز کرده است. از سال ۱۹۵۸، سازمان بهداشت جهانی، در استانداردهای بین‌المللی آب آشامیدنی، حداکثر غلظت مجاز  $0.05 \text{ mg/L}$  را برای کروم شش ظرفیتی براساس مطالعات پزشکی توصیه کرده است (WHO, 2003). روش‌هایی از قبیل نمک‌زدایی مبتنی بر انرژی‌های تجدیدپذیر برای تصفیه آب پیشنهاد شده است (Shokri and Sanavi Fard, 2023). هم‌چنین روش‌های مختلفی مانند جذب، فیلتراسیون غشایی (Kargar, 2019) and Zolfaghari (2018)، استخراج با حلال، روش الکتروشیمیایی، انعقاد زیست‌پالایی، تبادل یونی و کاهش کاتالیستی (Shokri and Karimi, 2021) برای حذف کروم از محیط آبی استفاده شده است. روش جذب به‌دلیل سادگی، کارایی اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست به یکی از محبوب‌ترین روش‌ها برای حذف کروم تبدیل شده است. مهم‌ترین گام در فرآیند جذب، انتخاب جاذب است ولی عواملی از قبیل هزینه بالا، استفاده گسترده از برخی جاذب‌ها مانند کربن فعال را محدود کرده است.

امروزه تمرکز زیادی بر استفاده از منابع طبیعی از طریق پردازش ساده برای تولید جاذب کم‌هزینه و دارای کارایی بالا صورت گرفته است (نوری شمسی و همکاران، ۱۳۹۷). یکی از این منابع طبیعی زئولیت‌ها هستند (فرهادیان و همکاران، ۱۳۹۶). زئولیت یک ماده معدنی آلومینوسیلیکات آبدار است که به‌طور طبیعی در طبیعت یافت می‌شود. کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite Zeolite) فراوان‌ترین زئولیت طبیعی بوده و در زمره ارزان‌ترین منابع طبیعی زئولیت است. این ماده معدنی از اکسید آلومینیوم و سیلیس چهار آبه متقارن تشکیل شده و یک ساختار سه‌بعدی باز و پایدار با بار منفی تشکیل می‌دهد که توسط چهار رأس اکسیژن به‌هم متصل شده است. چارچوب کلینوپتیلولیت توسط دو کانال موازی با ده حلقه عضو تشکیل شده است (Kennedy and Tezel, 2017).

کاربردهای صنعتی که می‌توان از کلینوپتیلولیت استفاده کرد شامل تصفیه گازهای احتراق در نیروگاه‌ها و ارتقای بیوگاز به

با رشد سریع صنعتی شدن جهان، بسیاری از مشکلات مربوط به محیط‌زیست در حال پیشرفت است که نه تنها برای محیط‌زیست، بلکه برای سلامت انسان خطرات زیادی ایجاد می‌کند (Atabati et al., 2022). امروزه، فلزات سنگین در حال تبدیل شدن به یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌ها در تأمین و تصفیه آب هستند (ذوالفقاری و همکاران، ۱۳۹۵). آلودگی ناشی از فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیست است که زندگی انسان را در جهان تحت تأثیر قرار می‌دهد (اسماعیلی ساری و همکاران، ۱۳۸۶) و به‌دلیل توانایی تجمع زیستی در بدن و سمیت زیاد آن، آسیب بزرگی به سلامت انسان و زندگی موجودات زنده وارد می‌کند (Zolfaghari, 2018). در این میان، زیست‌بوم‌های آبی بیشتر تحت تأثیر قرار گرفته است زیرا آب در صنعت و به‌منظور آشامیدن به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود و فلزات سنگین و ترکیبات آن‌ها به‌راحتی در آب حل می‌شوند و همراه با فاضلاب و زه آب‌های کشاورزی و رواناب در محیط پخش می‌شوند (ذوالفقاری و همکاران، ۱۳۸۵).

در میان فلزات سنگین، کروم شش ظرفیتی به‌دلیل سمی بودن و سرطان‌زایی و هم‌چنین قابلیت اکسیداسیون قوی که باعث آسیب به بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌شود، کاملاً شناخته شده است (Zolfaghari, 2023) و به‌عنوان یکی از ۱۲۹ آلاینده اصلی و ۱۴ ماده سمی، توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست معرفی شده است. کروم شش ظرفیتی اثرات خطرناکی روی موجودات زنده دارد و حذف آن از خاک و آب از چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Veerakumar et al., 2017). کروم در محیط‌های آبی به دو شکل برجسته اکسیداسیون یعنی یون‌های سه‌ظرفیتی  $\text{Cr(III)}$  و شش ظرفیتی  $\text{Cr(VI)}$  وجود دارد ولی به‌طور طبیعی عمدتاً کروم در محیط به‌شکل  $\text{Cr(III)}$  یافت می‌شود. با این‌حال، اکسیداسیون این نوع کروم باعث تولید یون‌های  $\text{Cr(VI)}$  در طی مراحل مختلف صنعتی می‌شود که می‌تواند سمی باشد و در بسیاری از اجزای فیزیکی و شیمیایی محیط تجمع یابد.  $\text{Cr(III)}$  نسبت به  $\text{Cr(VI)}$  سمی نیست و نقش مهمی در متابولیسم چربی و قند داشته و به‌عنوان یک عنصر کمیاب ضروری برای انسان و سایر جانداران تلقی می‌شود. علاوه بر این، توصیه می‌شود که انسان حدود ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در روز، کروم سه ظرفیتی را مصرف کند (Herrero-Latorre et al., 2018).

حذف کروم از فاضلاب صنعتی و محیط‌های آبی یک مسئله

شیمیایی  $[C_{19}H_{42}BrN]$  استفاده شد. ۱۰۰ گرم نانو زئولیت با ۱۰ گرم سورفکتانت کاتیونی به همراه ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر روی گرم‌کن در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس نانوزئولیت اصلاح شده در آن در دمای ۱۰۵ °C به مدت ۲۴ ساعت جداسازی، خشک و نهایتاً به نام HD-Clinoptilolite نام‌گذاری شد. در مرحله بعد با استفاده از روش حرارتی به گرانول تبدیل شد (شکل ۱). شکل‌دهی پودر نانوزئولیت به منظور جلوگیری از خروج نانوزئولیت از ستون جذب به همراه آب خروجی و همچنین جلوگیری از پخش این مواد در محیط انجام شد. برای شکل‌دهی پودر نانوزئولیت از یک پیونددهنده (Binder) شامل فورفوران و همچنین رزین فنولیک و پلی‌وینیل الکل (PVA) استفاده شد (Akhtar et al., 2014). مواد فوق به مدت ۲۰ دقیقه با هم در یک ظرف واکنش مخلوط شد. پس از این مدت زمان، ترکیب تولید شده به یک اکسترودر وارد و از طریق یک قالب مخصوص برای ایجاد اشکال رشته‌ای تحت فشار ۲ میکرو پاسکال در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. نانوزئولیت اکسترودر شده برای حذف هرگونه رطوبت باقی‌مانده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

## ۲-۳- مشخصه‌یابی نانوزئولیت

برای تعیین اندازه ذرات جاذب، اطمینان از تبدیل زئولیت به نانوزئولیت و اصلاح آن توسط سورفکتانت و خصوصیات ظاهری و ساختاری جاذب از روش‌های پراش اشعه ایکس ((Diffraction XRD (X-Ray LAB CENTER XRF- مدل Philips 1830، فلورسانس اشعه ایکس ((XRF (X-ray fluorescence) مدل Philips CM-30 و 300 kV و TEM (Transmission Electron Microscope) مدل Philips CM-30 و 300 kV و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR (Fourier Transform Infrared) مدل DIGILAB FTS 7000 استفاده شد.

## ۲-۴- آزمایشات حذف کروم

محلول مادر کروم (۵۰۰ mg/L) با حل کردن مقدار ۰/۷ گرم از دی کرومات پتاسیم در ۵۰۰ mL آب مقطر تهیه شد. برای بررسی تأثیر غلظت اولیه کروم، غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۵ mg/L از طریق رقیق‌سازی محلول مادر تهیه شدند و طی آزمایش pH، ارتفاع ستون، شدت جریان، ثابت در نظر گرفته شد. به منظور تنظیم pH از افزودن محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) و محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) به حجم مورد

بیومتان است (Koytsoumpa et al. 2018). کلینوپتیلولیت همان‌طور که گفته شد برای کاربردهای مختلف از جمله جذب فلزات سنگین، تهیه الکترودهای انتخابی یونی، حذف آب از سوخت‌های پایه هیدروکربن دامپزشکی و داروی انسانی قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته است (Pavelić et al. 2018). بنابراین این ویژگی‌ها باعث شده است که زئولیت طبیعی به عنوان جاذب کاتیون‌های فلزات سنگین از جمله کروم شناخته شود. در برخی از تحقیقات حذف کروم با استفاده از جاذب کلینوپتیلولیت به عنوان یک روش مقرون به صرفه و سالم در محیط‌های آبی بررسی شده است. اما کاربرد گرانول‌های کروی نانوزئولیت کلینوپتیلولیت در یک راکتور پیوسته برای حذف کروم مورد بررسی قرار نگرفته است و ضرورت دارد که چنین مطالعه‌ای انجام شود. در مطالعه حاضر نانوکلینوپتیلولیت سنتز، برای ارتقای قابلیت جذب کروم اصلاح و شکل گرانولی آن برای حذف آلاینده‌های کروم از آب در راکتور پیوسته بستر ثابت با جریان بالا بررسی شده است. در این راکتور تأثیر غلظت اولیه، ارتفاع ستون راکتور، شدت جریان، و pH و همچنین مدل‌سازی شرایط حذف آلاینده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز نانوزئولیت کلینوپتیلولیت

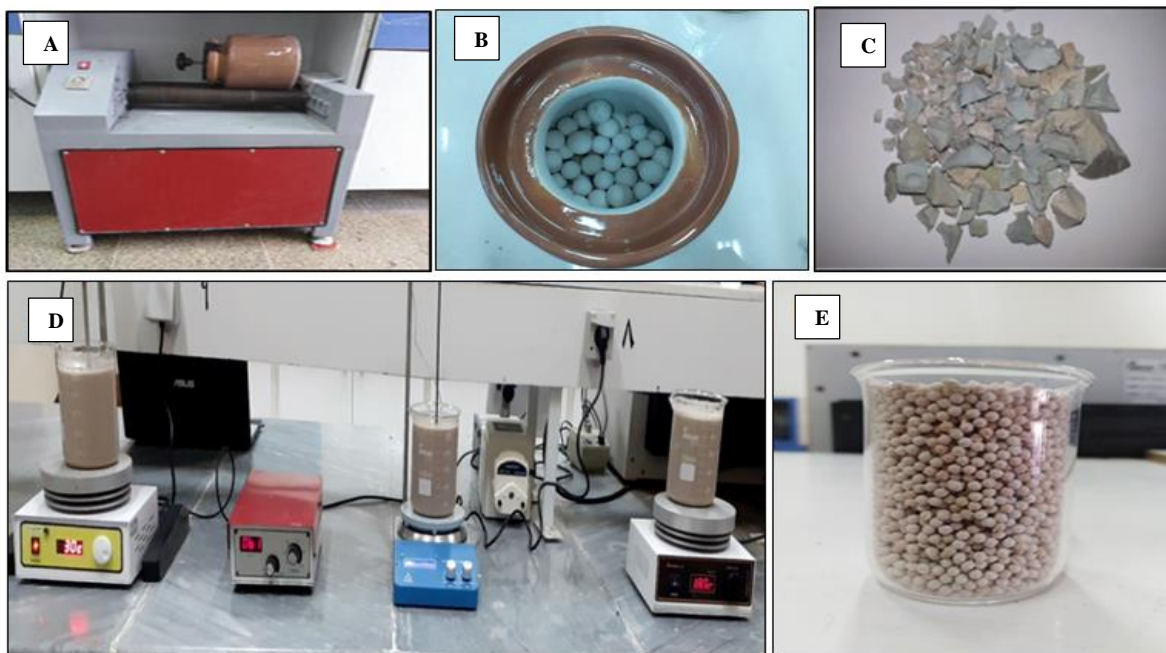
زئولیت کلینوپتیلولیت از معادن روستای چاه تلخ واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد که به صورت شن ریزه و رنگ آن مایل به شیری است. برای سنتز نانو زئولیت از روش بالا به پایین استفاده شد به این صورت که زئولیت با اندازه بزرگ به ابعاد کوچک و یکنواخت تبدیل شد که به اصطلاح آن را ابعاد نانومتری می‌گویند. انتظار می‌رود با کاهش اندازه ذرات زئولیت به ابعاد نانو و افزایش حفرات موجود، کارایی آن برای حذف کروم از محلول‌های آبی افزایش یابد. بدین منظور از دستگاه آسیاب گلوله‌ای که روشی مکانیکی است استفاده شد. در این روش زئولیت‌ها چندین مرتبه، هر بار به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط خشک و توسط گلوله‌های کوچک و بزرگ موجود در دستگاه آسیاب گلوله‌ای به نانو ذرات تبدیل شد.

### ۲-۲- اصلاح نانوزئولیت و تهیه گرانول‌های کروی

برای اصلاح نانوزئولیت از ۱۰ گرم سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr) محصول شرکت مرک آلمان با وزن مولکولی ۳۶۴/۴۶ گرم برمول و با فرمول

گرفته شد. برای سنجش غلظت کروم شش ظرفیتی از دستگاه طیف سنج جذب اتمی Varian 220 استفاده شد. در ادامه به منظور تنظیم pH از محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید (HCl)، محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) و دستگاه pH متر مدل Ionometer-MS31 استفاده شد. اندازه گیری وزن مواد در انجام آزمایشها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم و مدل GF300 انجام شد.

استفاده با استفاده از دستگاه pH متر استفاده شد. برای سنجش تأثیر pH در فرآیند جذب کروم، نمونه‌هایی با pHهای ۲، ۵، ۸ تهیه و طی آزمایش غلظت، ارتفاع ستون و شدت جریان ثابت در نظر گرفته شد. برای بررسی تأثیر ارتفاع ستون در فرآیند جذب نمونه‌هایی با ارتفاع ۱۸، ۳۶، ۵۴ cm تهیه شد. ضمن این که غلظت، شدت جریان، و pH ثابت در نظر گرفته شد. هم‌چنین برای بررسی تأثیر شدت جریان در فرآیند حذف، دبی ۱ و ۲/۵ L/h تنظیم و پارامترهای غلظت، ارتفاع ستون، pH، ثابت در نظر

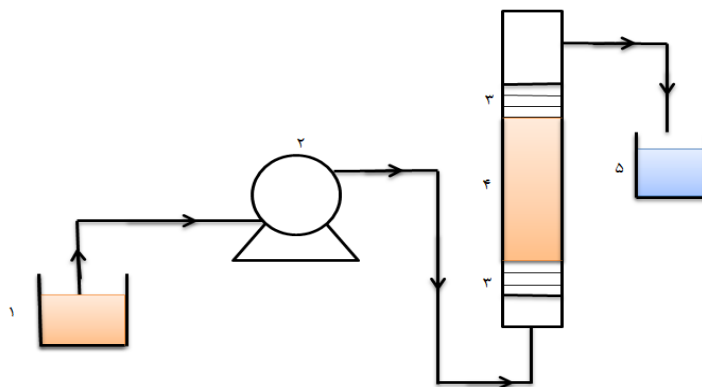


شکل ۱- روش کار تولید نانوزئولیت HD-Clinoptilolite: (a) آسیاب گلوله‌ای مکانیکی با قابلیت تولید ذرات به ابعاد نانومتر؛ (b) اندازه‌های مختلف گلوله در آسیاب گلوله‌ای برای تبدیل ذرات به ابعاد نانو؛ (c) زئولیت کلینوپتیلولیت در طبیعت؛ (d) فرآیند اصلاح نانوزئولیت توسط سورفکتانت و (e) گرانول نانوزئولیت اصلاح شده

فلزی مشبک استفاده شد (شکل ۲). طی فواصل زمانی مختلف از آب خروجی ستون نمونه برداری صورت گرفت. عملکرد جذب در راکتور بستر ثابت، به طور معمول از طریق مفهوم منحنی شکست (منحنی S شکل)، نمایش داده می‌شود که تابعی از سرعت انتقال، مشخصات جریان و مقادیر تعادلی است. هم‌چنین زمان ایجاد شکست و شکل منحنی شکست از خصوصیات بسیار مهم برای بررسی کارایی ستون جذب به شمار می‌رود. هنگامی که غلظت فلز مدنظر در پساب خروجی از ستون به ۱۰ درصد از غلظت اولیه خود برسد، نقطه شکست روی منحنی S شکل ایجاد می‌شود. هم‌چنین نقطه تخلیه بستر زمانی رخ می‌دهد که غلظت پساب خروجی به ۹۰ درصد از غلظت اولیه خود برسد. علاوه بر آن منحنی شکست  $(C_t/C_0)$  تابعی از زمان یا حجم پساب برای ارتفاع بستر است که حجم پساب  $(V_{eff} \text{ (mL)})$  را می‌توان از رابطه (۱) به دست آورد (Gong et al., 2015)

## ۲-۵- راه‌اندازی راکتور پیوسته بستر ثابت

محلول کروم شش ظرفیتی با استفاده از پمپ پرستالتیک مدل BT100-2J، از ستون شیشه‌ای به قطر ۱/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۵۴ سانتی‌متر و حجم ۱۰۰ mL با جریان رو به بالا از ستون با بستر ثابت حاوی جاذب گرانول نانو زئولیت اصلاح شده پمپاژ شد. از یک پایه فلزی به عنوان نگهدارنده راکتور استفاده شد. پمپ پرستالتیک نوعی پمپ جابجایی مثبت است که برای پمپاژ سیالات مختلفی به کار می‌رود. سیال از داخل یک شلنگ یا لوله انعطاف‌پذیر در مسیر دایره‌ای عبور می‌کند. در انتهای سیستم چرخاننده قطعه‌ای «غلتکی شکل» وجود دارد که شلنگ انعطاف‌پذیر را فشرده و باعث جریان پیدا کردن یا پمپ‌شدن سیال می‌شود. برای جلوگیری از خروج گرانول‌های نانوزئولیت اصلاح شده از ستون و به منظور اطمینان از توزیع یکنواخت محلول، در قسمت ابتدا و انتهای بستر از پشم شیشه و یک صفحه



شکل ۲- نمودار شماتیک راکتور با بستر ثابت: ۱- محلول کروم؛ ۲- پمپ پرستالتیک؛ ۳- پشم شیشه؛ ۴- جاذب گرانولی نانوزئولیت اصلاح شده با سورفکتانت و ۵- آب تصفیه شده

$$\text{Total Removal \%} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (4)$$

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (5)$$

زمان تماس با بستر خالی (EBCT)، مدت زمانی است که برای پرکردن ستون توسط محلول تهیه شده از یون فلزی، نیاز است و از طریق رابطه (۶) تعریف می‌شود (Gong et al., 2015).

$$\text{EBCT (min)} = \frac{\text{bed volume (mL/min)}}{\text{flow rate (mL/min)}} \quad (6)$$

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوزئولیت سنتز شده

آنالیز ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت با استفاده از تکنیک XRF در جدول ۱ نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نسبت جرمی  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  در این زئولیت برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیب‌های فرار نمونه (LOI) ۱۵/۶۲ درصد است و بیشترین ترکیب در ساختار این جاذب، کوارتز با فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_2$  است (حسن‌زاده و همکاران، ۱۳۹۹) که حدود ۶۳ درصد را تشکیل می‌دهد.

جدول ۱- آنالیز عنصری جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سبزوار

LOI	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب درصد
۱۵/۶۲	۰/۰۰	۱/۰۴	۰/۰۳	۵/۵۱	۰/۰۹	۰/۱۷	۱/۷۶	۰/۷۷	۲/۴۳	۹/۵۷	۶۲/۶۸	

دارند. با اصلاح زئولیت، گروه‌های عاملی سطح آن تغییر می‌یابد و باعث افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود. برای بررسی خصوصیات معدنی زئولیت از طیف پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد.

$$V_{eff} = Q_{total} \quad (1)$$

که  $Q$ : سرعت جریان (mL/min) و  $t_{total}$ : کل زمان جریان سپری شده برای رسیدن به اشباع ۹۰ درصدی جاذب (min) هستند. فضای زیر منحنی شکست جریان، بیانگر میزان کل یون‌های فلزی جذب شده توسط ستون جاذب ( $q_{total}$  (mg)) است که توسط رابطه (۲) محاسبه می‌شود (Gong et al., 2015).

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

که  $A$ : منطقه زیر منحنی شکست،  $C_{ad}$ : میزان غلظت جذب شده (mg/L) و  $t$ : زمان کل جریان (min) هستند.

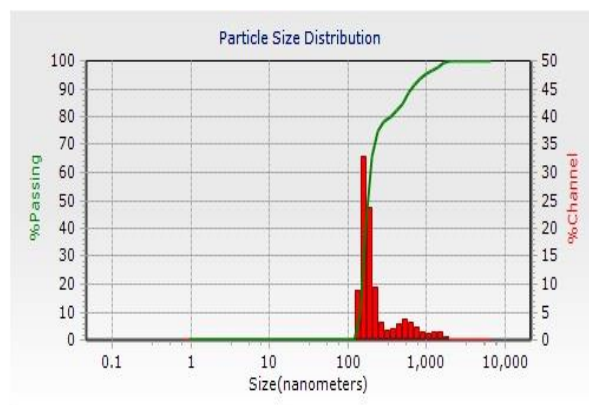
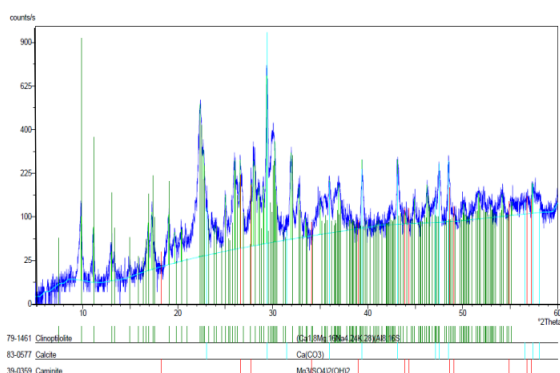
مقدار کل یون‌های فلزی وارد شده به ستون ( $m_{total}$  (mg)) توسط رابطه (۳) محاسبه می‌شود (Lim and Aris, 2014). هم‌چنین درصد حذف کامل یون‌های فلزی ( $R$ ) را می‌توان از رابطه (۴) و حداکثر ظرفیت جذب جاذب ( $q_{eq}$ ) را با داشتن جرم خشک جاذب در ستون ( $m$ ) از رابطه (۵) به‌دست آورد (Uddin et al., 2009).

$$m_{total} = C_0 \frac{q_{total}}{1000} \quad (3)$$

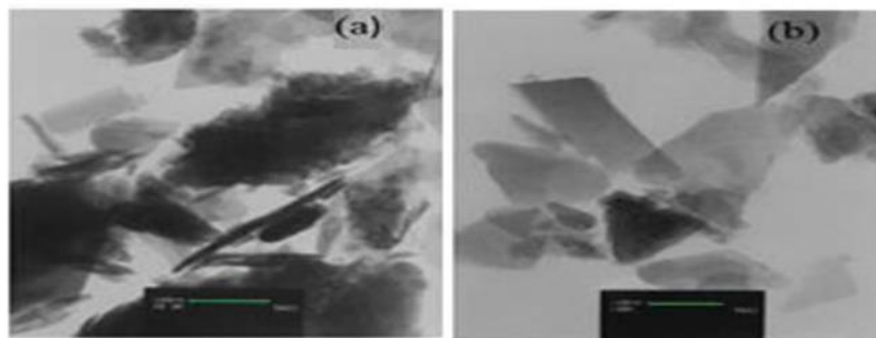
وجود اکسیدهای فلزی باعث می‌شود وقتی زئولیت در آب قرار بگیرد، گروه‌های عاملی در سطوح زئولیت تشکیل شود. این گروه‌های عاملی، نقش مهمی در جذب آلاینده‌ها از حجم مایع

در بیشتر مطالعات انجام شده روی خواص مواد نانو ساختاری برای تعیین اندازه و شکل آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می‌شود. این روش اندازه و شکل ذرات را با دقت حدود چند دهم نانومتر نشان می‌دهد. طبق تصویر TEM به دست آمده (شکل ۴)، اندازه ذرات نانو زئولیت در محدوده ۵۰-۴۰۰ نانومتر قرار دارد. برای بررسی ساختار و نوع گروه‌های عاملی که بیشتر از آلومینوسیلیکات تشکیل شده است، از طیف FTIR در دامنه عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  توسط دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ استفاده شد.

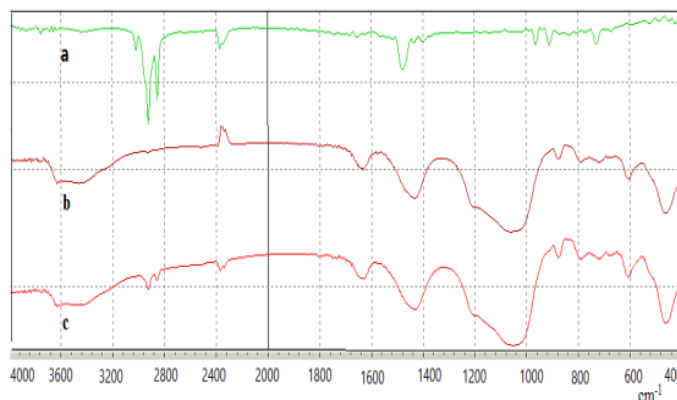
تست XRD انجام گرفته روی زئولیت سبزوار که در شکل ۳ نشان داده شده است تایید می‌کند که نانوزئولیت مورد مطالعه کلینوپتیلولیت است و قوی‌ترین پیک آن دارای مقدار  $2\theta$  برابر  $29/5$  درجه است. روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) روشی فیزیکی است که اغلب برای اندازه گیری و توزیع اندازه ذرات استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود براساس نتایج DLS اکثر ذرات در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر هستند.



شکل ۳- نتایج الگوی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) زئولیت (سمت چپ) و توزیع اندازه ذرات با روش DLS (سمت راست)



شکل ۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوزئولیت HD-Clinoptilolite: (a) با مقیاس ۲۰۰ نانومتر و (b) با مقیاس ۱۰۰ نانومتر



شکل ۵- نتایج آنالیز طیف (FTIR): (a) سورفکتانت؛ (b) نانوکلینوپتیلولیت و (c) نانوکلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط سورفکتانت

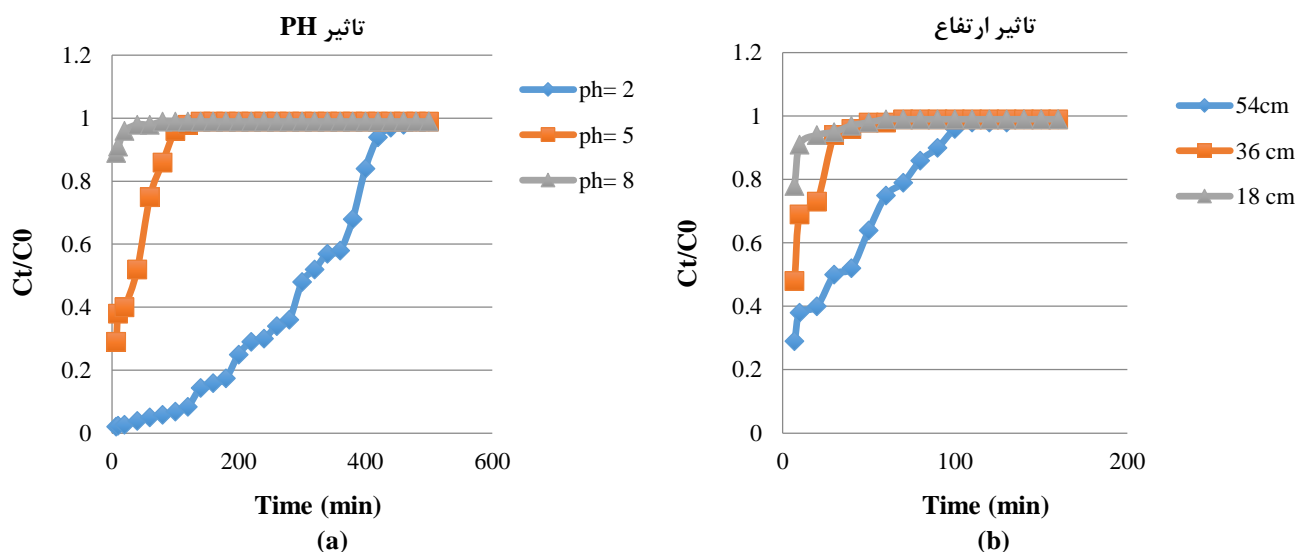
که در pH بالاتر از pH نقطه صفر یک دافعه الکترواستاتیکی بین بار سطحی منفی نانوزئولیت HD-Clinoptilolite و یون‌های دوظرفیتی کروم با بار منفی وجود دارد. به علاوه در pH پایین‌تر از pH نقطه صفر، سطح نانوزئولیت HD-Clinoptilolite مثبت است و یک جاذبه الکترواستاتیک قوی بین گروه‌های سطحی و یون‌های دوظرفیتی کروم با بار منفی وجود دارد (Mohammadifar et al., 2015). با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۲، با افزایش PH از ۲ به ۸، حداکثر میزان جذب کروم شش ظرفیتی صورت گرفته توسط جاذب، از ۲۳/۶۰ mg/g به ۰/۰۶ mg/g کاهش می‌یابد که با نتایج پژوهش انجام شده توسط حسن‌زاده و همکاران (۱۳۹۹) مطابقت دارد. در راکتورهای بستر ثابت بعضی اوقات پدیده کانالیزه شدن مواد در حین عبور از درون راکتور باعث کاهش زمان اقامت لازم برای انجام واکنش می‌شود که این یکی از دلایل کم شدن کارایی می‌تواند باشد.

منحنی شکست برای بررسی اثر ارتفاع بر جذب کروم توسط نانوزئولیت کلینوپتیلولیت (۱۸ و ۳۶ و ۵۴ cm) با سرعت جریان ۱ L/h، غلظت اولیه ۵ mg/L و pH برابر با ۵، در شکل ۶ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش ارتفاع جاذب از ۱۸ به ۵۴ cm زمان تخلیه ستون از ۳۵ به ۱۴۴۰ دقیقه و حجم پساب از ۱۶۶/۶ به ۱۴۹۹ mL افزایش یافته است که این امر به دلیل افزایش زمان تماس بین کروم شش ظرفیتی و جاذب و افزایش تعداد مکان‌های فعال جذب روی جاذب است. طبق جدول ۲، حداکثر میزان جذب صورت گرفته توسط جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت در ارتفاع ۵۴ cm برابر با ۲۳/۶۰ mg/g به دست آمد.

نانوکلینوپتیلولیت دارای دو پیک اصلی است: الف) پیک Si-O-Si و O-Si در دامنه  $400-1200\text{ cm}^{-1}$  که محدوده  $1070$  مربوط به ارتعاشات کششی Si-O-Al است و ب) پیک  $\text{H}_2\text{O}$  موجود در زئولیت در دامنه  $1500-3700\text{ cm}^{-1}$  که محدوده  $3320\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند هیدروژن آب است. نتایج حاصل از آنالیز FTIR که در شکل ۵ نشان داده شده است. بیانگر عامل دار شدن نانوزئولیت در محدوده  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات مربوط به زنجیره هیدروکربن است.

### ۲-۳- تاثیر شرایط مختلف بر حذف کروم

برای بررسی اثر pH بر حذف کروم توسط نانوکلینوپتیلولیت گرانولی، pHهای ۲، ۵، و ۸ در ارتفاع ۵۴ cm، غلظت اولیه mg/L ۵ و سرعت جریان ۱ L/h مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ نمایش داده شده است جذب در محدوده pH از ۲ تا ۸ کاهش می‌یابد. شکل غالب فلز کروم در pHهای اسیدی، یون  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  است که با تشکیل این یون از غلظت اولیه کروم کاسته شده و درصد حذف آن نیز افزایش پیدا می‌کند (Alemu et al., 2018). در این مطالعه pH نقطه صفر ( $\text{pH}_{zpc}$ ) برابر ۴/۷ تعیین شد. نقطه بار صفر نقطه‌ای است که بارهای سطحی روی سطح ماده مورد نظر صفر است یعنی قبل از این نقطه بار سطحی روی ترکیب مورد نظر مثبت و بعد از آن منفی است. لذا سطح نانوزئولیت HD-Clinoptilolite در pH برابر ۴/۷ بدون بار، در pH بالاتر از ۴/۷ دارای بار سطحی منفی و در pH پایین‌تر از ۴/۷ دارای بار سطحی مثبت است. در واقع می‌توان چنین بیان کرد



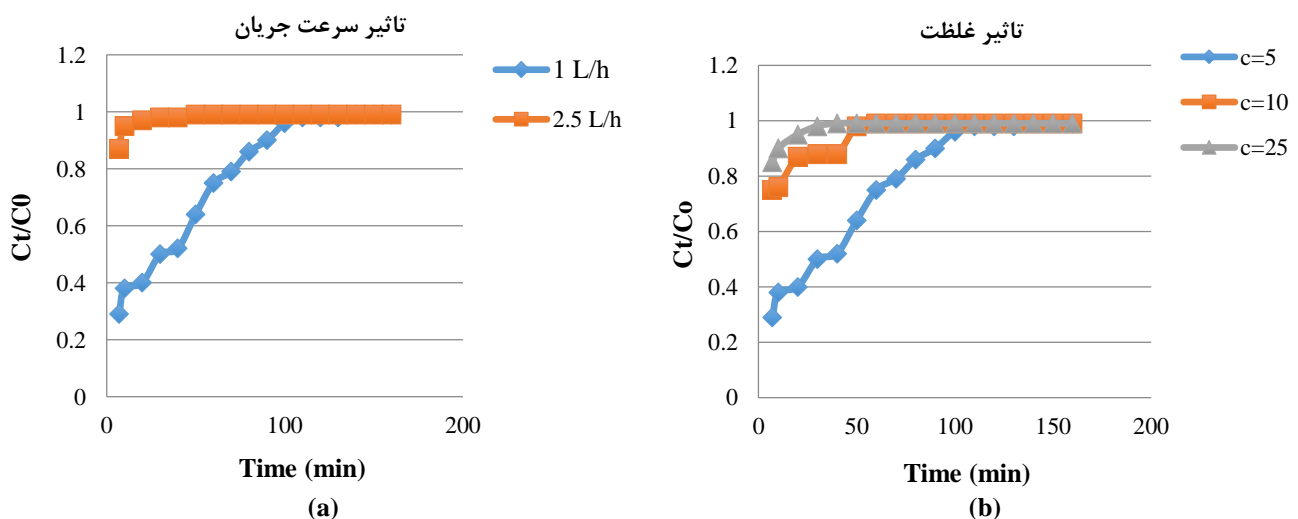
شکل ۶- بررسی شرایط مختلف بر حذف کروم: (a) تاثیر pH و (b) تاثیر ارتفاع بر میزان جذب کروم توسط جاذب گرانولی نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در راکتور پیوسته

جای آهن یونی، که ممکن است باعث کاهش کروم شود، حذف کروم را افزایش دهد.

سرعت جریان یکی از پارامترهای موثر بر میزان حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، به‌شمار می‌رود. برای این منظور تاثیر سرعت جریان‌های مختلف ۱ و ۲/۵ L/h در ارتفاع، غلظت اولیه و pH ثابت مورد بررسی قرار گرفت. منحنی شکست مربوط به سرعت جریان‌های مختلف، در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت جریان به‌سبب عدم ماندگاری کافی محلول حاوی یون‌های کروم شش ظرفیتی در ستون بستر ثابت و انتشار آن در منافذ جذب، شیب منحنی شکست افزایش یافته و در مقابل زمان تشکیل نقطه شکست کاهش می‌یابد.

براساس جدول ۲، با افزایش سرعت جریان از ۱ به ۲/۵ L/h، درصد حذف کروم کاهش می‌یابد. دبی جریان پایین‌تر برای حذف یون‌های فلزی کروم و سرب در حالت ستونی موثرتر است (جدول ۲). در مطالعه‌ای که توسط حسن‌زاده و همکاران (۱۳۹۹) انجام شد حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی ژئولیت بررسی شد. نتایج این مطالعه حاکی از حذف ۹۲ درصدی کروم توسط جذب مذکور بود. برای مطالعه حاضر حجم پساب ( $V_{eff}$ ) برحسب میلی‌لیتر، یون‌های فلزی جذب‌شده توسط ستون جذب ( $q_{total}$ ) برحسب میلی‌گرم، حداکثر جذب یون نیترات توسط جذب ( $q_{eq}$ ) برحسب میلی‌گرم بر گرم، مقدار کل یون‌های وارد شده به ستون ( $m_{total}$ ) برحسب میلی‌گرم، درصد حذف کامل کروم R و زمان تماس با بستر خالی EBCT برحسب دقیقه در جدول ۲ نشان داده شده است.

اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روند جذب در غلظت‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۲۵ mg/L و در شرایط آزمایشگاهی ارتفاع ۵۴ cm، سرعت جریان ۱ L/h و pH برابر ۵ مورد بررسی قرار گرفت. منحنی شکست مربوط به غلظت‌های اولیه متفاوت، در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۵ به ۲۵ mg/L، بازده جذب کاهش می‌یابد که در جدول ۲ نمایش داده شده است. این کاهش بازده جذب با افزایش غلظت اولیه برای آن است که غلظت ورودی زیاد برای فرآیند انتقال نیاز به نیروی محرک بیشتری دارد تا بر مقاومت انتقال جرم غلبه کند. در نتیجه، اشباع سریع‌تر جذب، کاهش زمان شکست و طول منطقه جذب را به‌دنبال خواهد داشت. در حقیقت میزان تاثیر غلظت اولیه، بستگی به رابطه بین غلظت کروم شش ظرفیتی و مکان‌های فعال موجود روی سطح جذب را خواهد داشت. مطالعاتی مانند (Golie and Upadhyayula (2016) روند عکسی را گزارش کرده‌اند. براساس نتایج آن‌ها در غلظت‌های بالاتر جذب بیشتری رخ می‌دهد به‌این دلیل که در غلظت‌های بیشتر دسترسی مولکول‌های فلزی برای مکان‌های جذبی بیشتر است و این باعث افزایش ظرفیت جذب در غلظت‌های بالا شده و در نتیجه زمان شکست کوتاه‌تر می‌شود. (He et al. (2020) مطالعاتی را روی تصفیه بسیار کارآمد آب‌های زیرزمینی آلوده به کروم و نیترات با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با دو فلز Fe/Pb انجام دادند. نتایج نشان داد که هم‌زیستی کروم و نیترات در آب‌های زیرزمینی به‌طور قابل‌توجهی در حذف آن‌ها تأثیرگذار است. نیترات می‌تواند با تحریک تشکیل اکسید آهن متصل به سطح به



شکل ۷- بررسی شرایط مختلف بر حذف کروم: (a) تاثیر سرعت جریان و (b) تاثیر غلظت بر میزان جذب کروم توسط جذب گرانولی نانو ژئولیت کلبینوپتیلولیت اصلاح شده در راکتور پیوسته

جدول ۲- پارامترهای موثر در جذب کروم شش ظرفیتی توسط جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در ستون پیوسته

EBCT (min)	$q_{eq}$ (mg/g)	R (%)	$q_{total}$ (mg)	$m_{total}$ (mg)	$V_{eff}$ (mL)	$t_{total}$ (min)	pH	Q (L/h)	$C_0$ (mg/L)	H (cm)
۵/۷۲	۰/۴۱	۲۱/۵۸	۰/۶۲	۲/۹۱	۱۶۶/۶	۳۵	۵	۱	۵	۱۸
۵/۷۲	۱/۲۸	۵۱/۳۹	۴/۴۹	۸/۷۵	۴۹۹/۸	۱۰۵	۵	۱	۵	۳۶
۵/۷۲	۳/۷۰	۷۰/۶۰	۱۸/۵۲	۲۶/۲۵	۱۴۹۹	۳۱۵	۵	۱	۵	۵۴
۵/۷۲	۱/۱۲	۲۴/۱۱	۵/۶۲	۲۳/۳۳	۶۶۶/۴	۱۴۰	۵	۱	۱۰	۵۴
۵/۷۲	۰/۴۱	۱۴/۴۰	۲/۰۹	۱۴/۵۸	۱۶۶/۶	۳۵	۵	۱	۲۵	۵۴
۲/۲۸	۰/۱۸	۱۲/۹۶	۰/۹۴	۷/۲۹	۴۱۶/۶	۳۵	۵	۲/۵	۵	۵۴
۵/۷۲	۲۳/۶۰	۹۸/۳۳	۱۱۸	۱۲۰	۶۹۹۷	۱۴۴۰	۲	۱	۵	۵۴
۵/۷۲	۰/۰۶	۱۰/۴۰	۰/۳۰	۲/۹۱	۱۶۶/۶	۳۵	۸	۱	۵	۵۴

### ۳-۲- مدل‌های سینتیکی ستون جاذب

که  $K_{Th}$ : ثابت مدل توماس ( $mL/mg.min$ )،  $q_{max}$ : ظرفیت جذب ( $mg/g$ )،  $m$ : مقدار جاذب در ستون ( $g$ )،  $F$ : دبی حجمی ( $mL/min$ ) و  $t$ : کل زمان جریان ( $min$ ) است. مقدار  $K_{Th}$  و  $q_{max}$  از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی ( $\ln [(C_0/C_t) - 1]$ ) در مقابل  $t$  محاسبه می‌شود.

در مطالعه حاضر پارامترهای ثابت بوهارت-آدامز ( $K_{AB}$  ( $L/mg.min$ )) و حداکثر ظرفیت جذب ( $N_0$  ( $mg/L$ )) از طریق قراردادن داده‌ها در نمودار خطی ( $\ln C_t/C_0$ ) در مقابل زمان به دست آمد که در جدول ۳ نمایش داده شده است. طبق نتایج با افزایش ارتفاع بستر جاذب، ثابت بوهارت آدامز از  $۳/۸$  به  $۰/۶۶$  کاهش یافته و حداکثر ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ورودی یون کروم از  $۵$  به  $۲۵$  نیز منجر به افزایش  $K_{AB}$  و کاهش  $N_0$  می‌شود. علاوه بر آن با افزایش سرعت جریان و pH به ترتیب ثابت بوهارت آدامز از  $۰/۶۶$  به  $۴/۸$  و از  $۰/۱۴$  به  $۱۰/۶$  افزایش می‌یابد و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش پیدا می‌کند. با توجه به نتایج به دست آمده از این مدل، می‌توان به این استنباط رسید که مدل بوهارت-آدامز قادر به توصیف صحیح و مناسب داده‌های راکتور پیوسته ثابت در این پژوهش است.

فرض مدل توماس برای محاسبه ظرفیت جاذب و پیش بینی منحنی شکست، براساس ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم است. پارامترهای به دست آمده از مدل توماس برای جذب کروم شش ظرفیتی از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی ( $\ln C_t/C_0$ ) در مقابل زمان برحسب دقیقه در جدول ۴ نمایش داده شده است. مطابق نتایج به دست آمده از این جدول، می‌توان گفت با افزایش ارتفاع از  $۱۸$  به  $۵۴$  حداکثر میزان جذب ( $q_{max}$ ) ( $mg/g$ ) و ثابت توماس ( $K_{TH}$  ( $mL/mg.min$ )) به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. در مقابل با افزایش سرعت جریان به سبب کاهش مقاومت انتقال جرمی، ثابت توماس از  $۰/۰۰۱$  به  $۰/۲۲$  افزایش

چندین مدل ریاضی برای توصیف و تجزیه تحلیل داده‌های خروجی از ستون جاذب با بستر ثابت پیوسته به منظور کاربرد در صنعت و در مقیاس آزمایشگاهی ارائه شده است. در این پژوهش از مدل‌های بوهارت-آدامز (Bohart and Adams, 1920) و توماس (Tomas, 1944) برای پیش بینی رفتار ستون حاوی جاذب نانوزئولیت کلینوپتیلولیت استفاده شده است. در مدل بوهارت-آدامز براساس تئوری واکنش‌های سطح یک معادله اساسی ایجاد و رابطه بین غلظت تعادلی سیال/غلظت اولیه سیال ( $C_t/C_0$ ) و کل زمان جریان ( $t$ ) برای تجزیه تحلیل سیستم جریان توصیف شده است. این مدل متداول‌ترین مدل بستر ثابت است که شکل خطی معادله آن، به صورت رابطه (۷) است.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - \left( \frac{K_{AB} N_0 Z}{U} \right) \quad (7)$$

که  $K_{AB}$ : ثابت میزان جذب مدل بوهارت-آدامز ( $L/mg.min$ )،  $t$ : زمان انجام فرآیند ( $min$ )،  $N_0$ : ظرفیت جذب ( $mg/L$ ) و  $Z$ : ارتفاع بستر ستون ( $cm$ ) هستند. هم‌چنین  $U$ : سرعت سطحی ( $cm/min$ ) است که از تقسیم دبی جریان بر سطح مقطع بستر به دست می‌آید. مقدار  $K_{AB}$  و  $N_0$  را می‌توان از نمودار خطی ( $\ln(C_t/C_0)$ ) در مقابل  $t$  محاسبه کرد.

مدل توماس یک روش نظری پرکاربرد برای توصیف عملکرد ستون پیوسته است. این مدل از معادله بقای جرم در یک سیستم جریانی به دست آمده است که چگونگی تبعیت نرخ جذب از مدل‌های سینتیک درجه دوم برگشت پذیر را بیان می‌کند. رابطه (۸) شکل خطی معادله توماس است.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \frac{K_{Th} q_{max} M}{F} - K_{Th} C_0 t \quad (8)$$

یافته و حداکثر ظرفیت جذب نیز کاهش پیدا می‌کند. هم‌چنین با افزایش pH و غلظت اولیه  $K_{TH}$  و  $q_{max}$  افزایش و کاهش می‌یابد. این امر بدان معنا است که میزان pH و غلظت اولیه کمتر، سبب افزایش حداکثر میزان جذب کروم شش ظرفیتی در ستون بستر ثابت حاوی جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت فعال می‌شود. براساس نتایج به دست آمده، مدل توماس از توانایی بالایی برای توصیف داده‌های حاصل از ستون بستر ثابت برخوردار است. در مطالعه‌ای که توسط Nakhaei et al. (2023) در خصوص کارایی زئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از ستون جذب بستر ثابت انجام شد مقادیر حاصل از مدل توماس برای پارامتر  $K_{th}$ : ثابت سرعت توماس برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب  $0/0020$ ،  $0/0013$  و  $0/0018$  mL/min/mg و  $q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی یا حداکثر ظرفیت جذب برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب تعیین

جدول ۳- پارامترهای مدل بوهارت-آدامز برای جذب کروم توسط نانو زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در راکتور پیوسته

$R^2$	$N_0$ (mg/L)	$K_{AB} 10^{-6}$ (L/mg.min)	pH	Q (L/h)	$C_0$ (mg/L)	H (cm)
0/9643	4118	3/8	5	1	5	18
0/9763	4400	2/6	5	1	5	36
0/9423	251485	0/66	5	1	5	54
0/9649	71170	1/02	5	1	10	54
0/9119	5084	2/8	5	1	25	54
0/9685	7849	4/8	5	2/5	5	54
0/9643	1037500	0/14	2	1	5	54
0/9965	1409	1/06	8	1	5	54

جدول ۴- پارامترهای مدل توماس برای جذب کروم توسط نانو زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در راکتور پیوسته

$R^2$	$q_{max}$ (mg/L)	$K_{TH} 10^{-4}$ (mL/mg.min)	pH	Q (L/h)	$C_0$ (mg/L)	H (cm)
0/9231	24046	0/07	5	1	5	18
0/9802	25325	0/03	5	1	5	36
0/9153	361301	0/01	5	1	5	54
0/9514	233915	0/02	5	1	10	54
0/9932	90297	0/05	5	1	25	54
0/9961	59400	0/20	5	2/5	5	54
0/9689	578769	0/001	2	1	5	54
0/9986	21331	0/22	8	1	5	54

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این مطالعه تأثیر پارامترهایی نظیر غلظت اولیه کروم، pH، ارتفاع ستون، و شدت جریان بر عملکرد جذب کروم در ستون پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب با افزایش ارتفاع از ۱۸ به ۵۴ cm، از ۰/۴۱ به ۲۳/۶۰ mg/g افزایش پیدا کرد و این امر به این دلیل اتفاق می‌افتد که آلاینده در تماس مقدار بیشتری از جاذب قرار می‌گیرد و کارایی ستون بیشتر می‌شود. ارتفاع بیشتر

پوسته مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب با افزایش ارتفاع از ۱۸ به ۵۴ cm، از ۰/۴۱ به ۲۳/۶۰ mg/g افزایش پیدا کرد و این امر به این دلیل اتفاق می‌افتد که آلاینده در تماس مقدار بیشتری از جاذب قرار می‌گیرد و کارایی ستون بیشتر می‌شود. ارتفاع بیشتر

آلودگی جیوه در آب، رسوبات و ماهیان تجاری تالاب بین‌المللی هامون"، *مجله آب و فاضلاب*، ۲۷(۵)، ۲۵-۳۷. فرهادیان، م.، ساکی، آ.، و داوری، ن.، (۱۳۹۶). "بررسی عوامل موثر فرآیندی در تخریب علف کش بنتازون در آب‌های آلوده توسط نانوآکسیدهای فلزی تیتانیوم (IV) و آهن (III) بر پایه زئولیت طبیعی"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۲(۳)، ۲۱-۳۲.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.92536.1037>.

نوری شمسی، م.ح.، جعفری، م.، و شاهین، م.، (۱۳۹۷). "مروری بر جاذب‌ها و نانوجاذب‌های طبیعی کیتوسان مورد استفاده در حذف آلاینده‌های فلزی آب"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۳(۲)، ۴۴-۶۰.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.130500.1090>.

Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Hedin, N., and Bergström, L., (2014). "Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders", *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7), 1643-1666, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>.

Alemu, A., Lemma, B., Gabbiye, N., Tadele, M., and Teferi, M., (2018), "Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: A potential low-cost wastewater treatment system", *Heliyon*, 4(7), e00682, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00682>.

Atabati, A., Adab, H., Zolfaghari, G., and Nasrabadi, M., (2022), "Modeling groundwater nitrate concentrations using spatial and non-spatial regression models in a semi-arid environment", *Water Science and Engineering*, 15(3), 218-227, <https://doi.org/10.1016/j.wse.2022.05.002>.

Bohart, G.S., and Adams, E.Q., (1920), "Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine", *Journal of the American Chemical Society*, 42, 523, <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.

Farooqi, Z.H., Akram, M.W., Begum, R., Wu, W., and Irfan, A., (2021), "Inorganic nanoparticles for reduction of hexavalent chromium: Physicochemical aspects", *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123535, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123535>.

Golie, W.M., and Upadhyayula, S., (2016), "Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite", *Journal of Water Process Engineering*, 12, 58-65, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.007>.

Gong, J.L., Zhang, Y.L., Jiang, Y., Zeng, G.M., Cui, Z.H., Liu, K., and Huan, S.Y., (2015), "Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column", *Applied Surface Science*, 330, 148-157, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>.

He, Y., Lin, H., Luo, M., Liu, J., Dong, Y., and Li, B., (2020), "Highly efficient remediation of groundwater co-contaminated with Cr(VI) and nitrate by using

ستون، pH کمتر، غلظت کمتر و سرعت جریان کمتر شرایط مطلوب‌تری برای حذف کروم هستند. به طوری که شرایط بهینه جذب توسط جاذب HD-Clinoptilolite به صورت pH برابر ۲، غلظت اولیه ۵ mg/L، سرعت جریان ۱ L/h، و ارتفاع ۵۴ cm با راندمان حذف ۹۸/۳۳ درصد است. نتایج دلالت می‌کنند که با افزایش ارتفاع زمان تخلیه ستون و حجم پساب خروجی از ستون افزایش پیدا می‌کند. درحالی‌که با افزایش شدت جریان به دلیل کاهش زمان تماس بین کروم و جاذب و عدم تماس کافی محلول حاوی کروم با نانوزئولیت موجود در ستون بستر ثابت و عدم جذب در مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب، ظرفیت جذب تا حد ۰/۱۸ mg/g کاهش پیدا می‌نماید. طبق مدل‌سازی‌هایی که صورت گرفت هر دو مدل بوهارت-آدامز و توماس قادر به توصیف داده‌های حاصل از ستون بستر ثابت پیوسته بودند. درنهایت می‌توان گفت گرانول‌های نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با لیگاند آمونیوم بروماید کارایی بسیار بالایی برای حذف کروم از محلول‌های آبی را دارد. پیشنهاد می‌شود برای تاثیرگذاری بیشتر زئولیت کلینوپتیلولیت، از جاذب دیگری نیز هم‌زمان با زئولیت استفاده شود. هم‌چنین این آزمایشات را می‌توان به صورت جداگانه در راکتور بستر شناور و یا ترکیبی از دو راکتور بستر ثابت و شناور انجام داد. حتی می‌توان طی آزمایشاتی میزان کارایی جاذب بازیابی شده را در حذف کروم شش ظرفیتی بررسی کرد.

## ۶- مراجع

اسماعیلی ساری، ع.، ذوالفقاری، ن.، قاسمی‌پوری، س.م.، شائق، س.ش.، و حسنی طباطبایی، م.، (۱۳۸۶) "بررسی تاثیر سن، جنس، سابقه شغلی، تخصص و تعداد دندان‌های پر شده با آمالگام بر غلظت جیوه ناخن در دندانپزشکان تهران"، *مجله دندانپزشکی جامعه اسلامی دندانپزشکان*، ۱۹(۱)، ۹۷-۱۰۴. حسن‌زاده، د.، اشرفی، س.د.، تقوی، ک.، و نقی‌پور، د.، (۱۳۹۹). "حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی زئولیت"، *سلامت و بهداشت*، ۱۱(۱)، ۳۷-۵۰.

ذوالفقاری، ن.، اسماعیلی ساری، ع.، قاسمی‌پوری، س.م.، قربانی، ف.، احمدی فرد، ن.، و شکری، ز.، (۱۳۸۵)، "ارتباط سن، جنسیت و وزن با غلظت جیوه در اندام‌های مختلف ماهی شاه کولی (*Chalcalburnus chalcalburnus*) تالاب انزلی"، *مجله علوم و فنون دریایی*، ۵(۳-۴)، ۲۳-۳۱.

ذوالفقاری، ن.، دلسوز، م.، و رجایی، س.، (۱۳۹۵)، "مطالعه

- study”, *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3443-3450, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.030>.
- Veerakumar, P., Thanasekaran, P., Lin, K.C., and Liu, S.B., (2017), “Biomass derived sheet-like carbon/palladium nanocomposite: An excellent opportunity for reduction of toxic hexavalent chromium”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5302–5312, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00645>.
- WHO, (2003), *Chromium in drinking-water*, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, World Health Organization, 13 p.
- Wu, Y., Cha, L., Fan, Y., Fang, P., Ming, Z., and Sha, H., (2017), “Activated biochar prepared by pomelo peel using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the adsorption of hexavalent chromium: Performance and mechanism”, *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(10), 1-13, <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3587-y>.
- Zolfaghari, N., (2018), “Risk assessment of mercury and lead in fish species from Iranian international wetlands”, *MethodsX*, 5, 438-447, <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.05.002>.
- Zolfaghari, N., (2023), “The first ecological contamination study of avian mercury and lead in southeast Iran, Hamun International Wetlands”, *Environmental Science and Pollution Research*, 30(42), 96575-96590, <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29219-9>.
- Zolfaghari, N., and Kargar. M., (2019), “Nanofiltration and microfiltration for the removal of chromium, total dissolved solids, and sulfate from water”, *MethodsX*, 6, 549-557, <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.03.012>.
- nano-Fe/Pd bimetal-loaded zeolite: Process product and interaction mechanism”, *Environmental Pollution*, 263, 1-11, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114479>.
- Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., and Peña-Crecente, R.M., (2018), “Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review”, *Analytica Chimica Acta*, 1002, 1-17, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.042>.
- Kennedy, D.A., and Tezel, F.H., (2018), “Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 235-250, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.054>.
- Koytsoumpa, E.I., Bergins, C., and Kakaras, E., (2018), “The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies”, *Journal of Supercritical Fluids*, 132, 3-16, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>.
- Maponya, T.C., Ramohlola, K.E., Kera, N.H., Modibane, K.D., Maity, A., Katata-Seru, L.M., and Hato, M.J., (2020), “Influence of magnetic nanoparticles on modified polypyrrole/m-phenyldiamine for adsorption of Cr (VI) from aqueous solution”, *Polymers(Basel)*, 12(3), 679, <https://doi.org/10.3390/polym12030679>.
- Mohammadifar, E., Shemirani, F., and Majidi, B., (2015), “Application of modified nano-γ-alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution”, *Desalination and Water Treatment*, 54, 758-768, <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.890549>.
- Nakhaei, M., Mokhtari, H., Vatanpour Serghin, V., and Rezaei, K., (2023), “Efficiency of natural zeolite in the removal of heavy metals lead, cadmium, and cobalt using a fixed-bed adsorption column in Varamin aquifer (Iran, Tehran Province)”, *Hydrogeology*, 8(1), 93-113, <https://doi.org/10.22034/hydro.2023.56673.1289>.
- Pavelić, S.K., Medica, J.S., Gumbarević, D., Filošević, A., Pržulj, N., and Pavelić, K., (2018), “Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo”, *Frontiers in Pharmacology*, 9, 1-15, <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>.
- Shokri, A., and Karimi, S., (2021). “The removal of Hexavalent chromium; (Cr (VI)) by ZnO/LECA as a nano photocatalyst using full factorial experimental design”, *Journal of Nanoanalysis*, 8(3), 167-175, <https://doi.org/10.22034/jna.2021.1906290.1223>.
- Shokri, A., and Sanavi Fard, S., (2023), “Water-energy nexus: Cutting edge water desalination technologies and hybridized renewable-assisted systems; Challenges and future roadmaps”, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 57, 103173, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103173>.
- Uddin, M.T., Rukanuzzaman, M., Khan, M.M.R., and Islam, M.A., (2009), “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.