

بررسی تأثیر غلظت جریان ورودی به ستون بستر ثابت بر روی حذف کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس

پژمان پورمحمد^۱، معصومه فراستی^۲، بهمن فرهادی^۳، مقداد پیرصاحب^۴

تاریخ ارسال: ۱۳۹۶/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۲۳

مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشجو می باشد.

چکیده

حضور فلزات سنگین در محیط زیست به دلیل آثار مضر آنها بر سلامت انسان، بعنوان یک مشکل تلقی می گردد. امروزه جاذب های گیاهی با عملکرد بالا برای تصفیه فاضلاب حاوی فلزات سنگین از جمله کادمیم توسعه یافته و نسبت به بقیه جاذب ها ارجحیت دارند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر تغییر غلظت جریان ورودی به ستون بر حذف کادمیم بوسیله جاذب کنوکارپوس می باشد. کنوکارپوس از مواد زائد گیاهی باغ های شهر دهلران تهیه و ساختار ظاهری جاذب بررسی شد. در مطالعه حاضر تأثیر غلظت ورودی به ستون بر جذب کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس بررسی و از دو مدل آدامز-بوهارت و توماس برای مدلسازی داده های ستون جذب استفاده شد. نتایج بررسی خصوصیات ظاهری نشان داد که سطح جاذب دارای گودی های عمیق بوده و جاذب مورد مطالعه دارای ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم می باشد. نتایج بررسی منحنی های شکست نشان داد که در غلظت های بالاتر، شکست بستر در طی زمان کمتری اتفاق می افتد. با افزایش غلظت ورودی به ستون، منحنی های شکست دارای شیب بیشتر شده و حجم شکست کاهش می یابد. همچنین مدل آدامز-بوهارت دارای برازش بهتری از داده های ستون جذب می باشد. کلمات کلیدی: کادمیم، کنوکارپوس، ستون بستر ثابت، مدلسازی.

^۱ . دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی دانشگاه رازی کرمانشاه Pejman.poormohammad@gmail.com

^۲ . نویسنده مسئول، استادیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبدکاووس، گنبد، ایران. استادیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه.

Farasati2760@gmail.com

^۳ استادیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه farhadi2001@yahoo.com

^۴ . استاد گروه بهداشت محیط . کرمانشاه mpirsahab@yahoo.com

مقدمه

حضور فلزات سنگین در محیط زیست به دلیل آثار مضر آنها بر سلامت انسان، بعنوان یک مشکل تلقی می‌گردد. کادمیم به عنوان یک عنصر غیر ضروری و بسیار سمی در نظر گرفته می‌شود (Seiler et al., 1988). به این دلیل که می‌تواند یک پیوند قوی با گوگرد تشکیل داده و فلزات اساسی مانند روی و کلسیم را از سایت‌های اتصال آنزیم‌های خاصی جابجا کرده و روی فعالیت آنزیمی اثر منفی بگذارد (Park et al., 2001). همچنین از جمله عوارض جانبی کادمیم در انسان می‌توان به فشار خون بالا، آسیب کلیه، تخریب بافت بیضه و سلول‌های قرمز خون و... اشاره کرد. حداکثر مصرف روزانه قابل تحمل کادمیم از تمام منابع، ۱ تا ۱/۲ گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد که توسط سازمان بهداشت جهانی توصیه شده است (Bortoleto et al., 2004). روش‌های مختلفی مانند جذب، انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته و جداسازی غشایی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب استفاده شده است. با این حال، جذب یکی از موثرترین فرآیندهای تصفیه پیشرفته فاضلاب است (Reddy and Lee., 2012). جاذب‌ها به طور گسترده‌ای در اصلاح و پاکسازی آب با حذف آلودگی‌های آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه جاذب‌های گیاهی با عملکرد بالا برای تصفیه فاضلاب حاوی فلزات سنگین از جمله کادمیم توسعه یافته و با توجه به دسترسی آسان، سازگاری با محیط زیست و کم هزینه بودن، نسبت به بقیه جاذب‌ها ارجحیت دارند (Farasati et al., 2016., Farzi et al., 2018). جاذب گیاهی کنوکارپوس نیز یکی از این جاذب‌های مؤثر در حذف فلزات سنگین بوده و در تحقیقی که اخیراً انجام شده، به بررسی کارایی حذف یون کادمیم توسط نانوساختار کنوکارپوس در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی توسط نویسندگان حاضر پرداخته شده است. در مطالعه ناپیوسته، شرایط

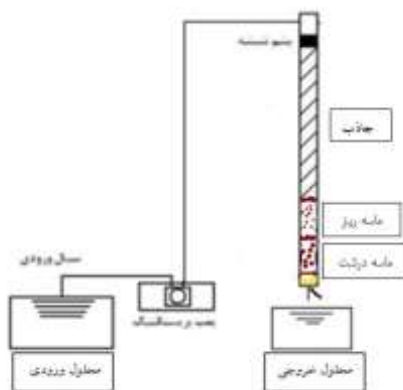
بهینه برای حذف یون کادمیم در pH برابر ۶، زمان تماس ۳۰ دقیقه، جرم جاذب ۰/۵ گرم و غلظت کادمیم ۵ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. این جاذب قادر به حذف بیش از ۸۰ درصد از کادمیم در شرایط بهینه بود. از نظر اقتصادی، سیستم ناپیوسته تنها کاربردی مؤثر برای یک دوره کوتاه مطلوب در یک زمان واحد را فراهم می‌کند و نیاز به مقدار زیادی از جاذب برای حجم زیادی از پساب دارد. در حالی که این کاربرد برای سیستم پیوسته، یک کاربرد عملی و اقتصادی بوده که به طور مداوم قابل انجام است و روند آن قابل کنترل می‌باشد (Dorado et al., 2014). در این مطالعه برای شناسایی امکان جذب کادمیم توسط کنوکارپوس تحت بارگذاری مداوم با یون فلزی، پارامترهای بهینه بدست آمده در مطالعه ناپیوسته اخیر در سیستم ستون بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به تحقیقات انجام شده، تاکنون تحقیقی درمورد بررسی عوامل مختلف مؤثر بر جذب کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس در سیستم پیوسته (ستونی) صورت نگرفته است لذا هدف از این مطالعه بررسی تأثیر تغییر غلظت جریان ورودی به ستون بر حذف کادمیم بوسیله جاذب کنوکارپوس می‌باشد. مدل‌های جذب پیوسته مورد استفاده در این مطالعه دو مدل آدامز-بوهارت^۱ و توماس^۲ بود.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی و بررسی خصوصیات جاذب

کنوکارپوس از مواد زائد گیاهی باغ‌های شهر دهلران، در جنوب غربی ایران تهیه گردید. مواد جمع آوری شده با آب مقطر شسته شده و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. جاذب خشک شده مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته دارای اندازه تقریبی ۵۰۰ میکرون بود. برای بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای بررسی پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده غشای سطحی

که میزان جذب بر روی آن‌ها کمتر بوده برخورد کرده و کادمیم حل شده به مرور از محلول جدا شده و در نهایت جریانی که ستون را ترک کرده حاوی مقدار کمی از کادمیم بود. عملیات جذب تا زمان اشباع شدن جاذب که افزایش غلظت خروجی را به همراه دارد، ادامه پیدا کرد. برای انجام آزمایش‌ها، از ستون شیشه‌ای با بستر ثابت (قطر داخلی ۳/۴ سانتی‌متر و ارتفاع ۸۴ سانتی‌متر) و دبی جریان ورودی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده گردید. در کف بستر جذب، فیلتر شیشه‌ای با قطر منافذ ۴۰۰ میکرومتر کار گذاشته شد تا از خروج ذرات ریز جاذب جلوگیری گردد. در بالای جاذب از پشم شیشه برای پخش یکنواخت محلول ورودی به ستون روی کل سطح جاذب و در پایین جاذب و قبل از فیلتر شیشه‌ای نیز از ۱۵ سانتی‌متر ماسه ریز و ۱۵ سانتی‌متر ماسه درشت برای ایجاد عمل فیلترینگ و جلوگیری از ورود ذرات جاذب به فیلتر شیشه‌ای استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱- تصویر شماتیک از ستون بستر ثابت

مدت زمان‌های مختلف تهیه شدند. بعد از راه اندازی پایلوت و عبور محلول از ستون، نمونه‌گیری از ستون به ترتیب در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه و غیره تا زمان ایجاد تعادل بین غلظت خروجی و غلظت ورودی و توقف جذب فلز کادمیم، انجام شد (Jain et al., 2013). غلظت کادمیم نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (model VARIAN, 220) اندازه‌گیری شد. کارایی یک ستون جذب توسط منحنی شکست توصیف می‌شود که نشانگر رفتار جذب شونده (کادمیم) در هنگام زدایش از محلول حاوی آن در طول

جاذب در گروه‌های عاملی موجود از آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد.

تهیه محلول کادمیم

برای ساخت محلول یون کادمیم از نمک نیترات کادمیم چهار آبه ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ مرک آلمان) با آب مقطر استفاده شد. pH محلول ورودی به ستون نیز بوسیله اسید هیدروکلریک و سود تنظیم شد.

آزمایش‌های ستونی

جهت بررسی فرایند جذب در مقیاس بزرگتر، از ستون جذب با بستر ثابت استفاده گردید. در ستون‌های جذب با بستر ثابت، جاذب درون ستون قرار داده شده و جریان حاوی ماده جذب شونده به سمت ستون هدایت گردید. در طول عبور جریان از ستون، محلول با ذرات جاذب

محلول کادمیم با pH بهینه جذب و غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه (۲۲ درجه سانتی‌گراد) بصورت جریان ثقلی به سیستم تغذیه گردید. پمپ مورد استفاده برای تغذیه سیستم، پمپ پریستالتیک بود (Samatya et al., 2006). جاذب را ابتدا با آب مقطر مخلوط کرده و داخل ستون آزمایشی ریخته شد. سپس با استفاده از پمپ پریستالتیک با دبی جریان ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه وارد ستون جذب گردید و پس از عبور از بستر جاذب، از دو شیر تعبیه شده در پایین ستون خارج شده و نمونه‌ها از این قسمت و در

بستر ستون می‌باشد و عموماً به صورت غلظت نرمال شده به صورت نسبت غلظت خروجی به ورودی در واحد زمان یا حجم خروجی برای یک بستر مشخص تعریف می‌شود (Aksu et al., 2004). حجم سیال خروجی را می‌توان از معادله زیر بدست آورد:

$$V_{eff} = Qt \quad (1)$$

که در آن Q و t به ترتیب دبی حجمی بر حسب میلی لیتر در دقیقه و زمان جریان کل بر حسب دقیقه می‌باشد. مساحت زیر منحنی شکست (A) با انتگرال‌گیری از منحنی غلظت کادمیم جذب شده (C_{ad}) در مقابل زمان (t) قابل محاسبه بوده و از آن می‌توان در محاسبه مقدار کل فلز جذب شده (q_{total}) در ستون برای غلظت ورودی و دبی داده شده، استفاده نمود:

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

مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون (m) و درصد حذف کل (%) به ترتیب از معادلات (۳) و (۴) قابل محاسبه است (Padmesh et al., 2005):

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

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

ظرفیت جذب ستون (q_{eq}) را می‌توان با استفاده از معادله (۵) به صورت مقدار کل یون جذب شده در پایان زمان جریان q_{total} کل در واحد جرم جاذب (X) محاسبه نمود (Aksu et al., 2004):

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

زمان ماند در بستر خالی (EBRT) معرف زمان لازم برای پر شدن ستون خالی توسط محلول بر حسب دقیقه می‌باشد که از معادله (۳-۱۵) قابل محاسبه است:

$$EBRT = \frac{\text{حجم بستر}}{\text{دبی جریان ورودی به ستون}} \quad (6)$$

حجم بستر بر حسب میلی لیتر و دبی جریان ورودی به ستون بر حسب میلی لیتر در دقیقه می‌باشد.

مدلسازی داده‌های ستون جذب

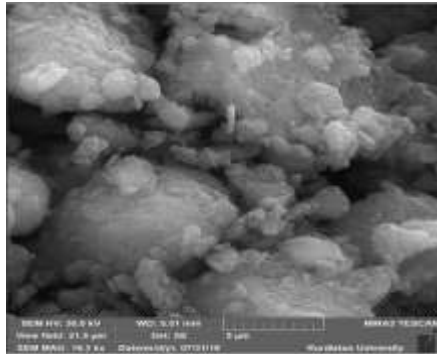
نتایج حاصل از آزمایشات در مقیاس پایلوت به عنوان اطلاعات پایه ای در طراحی ستون در مقیاس واقعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل های سینتیکی مختلفی به منظور طراحی ستون‌های جذب ارائه شده است که در مطالعه حاضر از دو مدل آدامز-بوهارت و توماس برای مدلسازی داده‌های ستون جذب و پیش‌بینی رفتار کادمیم استفاده شد. مدل آدامز-بوهارت: مدل آدامز-بوهارت معمولاً برای شرح قسمت‌های اولیه منحنی شکست ستون بستر ثابت انتخاب می‌شود. این مدل بر مبنای تئوری سرعت واکنش سطحی استوار بوده و بیان می‌کند که واکنش جذب فوری نمی‌باشد. مدل آدامز-بوهارت در معادله زیر بیان شده است (Goel., 2005):

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{U_0} \quad (7)$$

که در آن K_{AB} بیانگر ثابت سینتیک آدامز-بوهارت ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), N_0 و Z به ترتیب غلظت اشباع ($mg \cdot L^{-1}$) و عمق بستر ستون (cm) و U_0 سرعت خطی بدست آمده از حاصل تقسیم دبی ورودی به سطح مقطع ستون ($cm \cdot min^{-1}$) می‌باشند.

مدل توماس: مدل توماس مدلی است که به طور گسترده جهت بررسی عملکرد ستون‌های جذب به کار می‌رود (Vijayaraghava et al., 2004). این مدل از معادله بقای جرم در یک سیستم جریانی بدست آمده است که چگونگی تبعیت نرخ جذب از مدل‌های سینتیک درجه دوم برگشت‌پذیر را بیان می‌کند. به علاوه، این مدل از هر دو مقاومت انتقال جرم درون ذره ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم پوشی می‌کند. بنابراین جذب حل شونده روی جاذب بصورت مستقیم صورت می‌گیرد، به این معنی که سرعت جذب توسط واکنش سطحی بین جذب شونده و ظرفیت خالی جاذب کنترل می‌شود (Thomas., 1944). شکل ریاضی این مدل به صورت رابطه زیر است (Zulfadhly et al., 2001):

گودی‌های عمیق در سطح جاذب وجود داشته و جاذب مورد مطالعه دارای ساختاری پیچیده، درهم، ناهموار و نامنظم می‌باشد (Jain et al., 2013).



شکل ۲- تصویر SEM از جاذب کنوکارپوس (بزرگنمایی ۱۹۳۰۰)

در شکل (۳ الف و ب) طیف IR جاذب کنوکارپوس نشان داده شده است. شکل (۳ الف) مربوط به طیف IR جاذب کنوکارپوس قبل از جذب می‌باشد، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندی به شرح زیر است: پیک موجود در عدد موج $3406/25 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی OH...OH (گروه هیدروکسیل)، فرکانس موج $2928/00 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-H کششی (گروه آلکان ها) و پیک جذب $1110/7 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-O (گروه استرها) می‌باشد. شکل (۳ ب) مربوط به طیف IR جاذب کنوکارپوس بارگذاری شده با یون کادمیم می‌باشد، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندی به شرح زیر است: فرکانس موج $3407/02 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی OH...OH (گروه هیدروکسیل)، طول موج $2920/87 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H (گروه آلکان ها)، طول موج $1729/1641-67/19 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O (گروه استر و آمید) و پیک جذب $1041/74 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-O (گروه استرها) می‌باشد.

$$\ln \left[\frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (۸)$$

C_0 و C_t غلظت یون فلز به ترتیب در جریان خروجی و ورودی (mg.L^{-1}) می‌باشند. K_{Th} ثابت سرعت توماس و Q ، شدت جریان ($\text{L.g}^{-1}\text{min}^{-1}$)، q_0 حداکثر ظرفیت جذب (mg.g^{-1})، M جرم جاذب خشک (g) و t زمان (min) می‌باشد.

برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته از معیار R^2 و RMSE استفاده شد. هر چه مقدار RMSE کمتر و مقدار R^2 به یک نزدیکتر باشد نمایانگر همبستگی بالا بین مقادیر برازش داده شده و مقادیر بدست آمده است.

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (q_e - q_{cm})(q_e - q_{em})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (q_e - q_{cm})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (q_e - q_{em})^2}} \right]^2 \quad (۹)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}} \quad (۱۰)$$

نتایج بررسی خصوصیات جاذب

خصوصیات فیزیکی به‌دست آمده برای جاذب مورد مطالعه در جدول (۱) ارائه گردیده است.

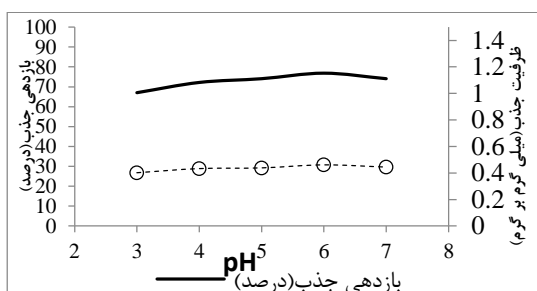
جدول ۱- خصوصیات فیزیکی جاذب مورد مطالعه

نوع جاذب	سطح ویژه		وزن مخصوص	
	مربع بر (گرم)	در آب (درصد)	ظاهری	مخصوص
نانوساختار کنوکارپوس	۳۴/۲۷	۶/۹۲	۰/۴۷	۸/۶

نتایج و بحث

برای نتایج بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد که در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۲)،

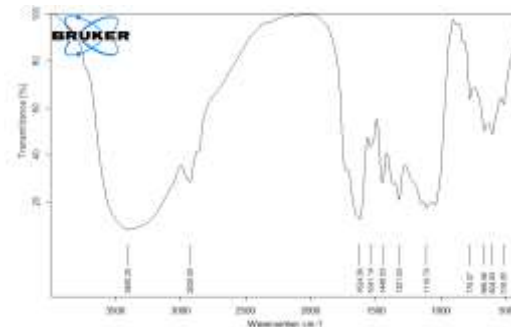
نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه محلول بر جذب یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس در شکل (۴) نشان داده شده است. مطابق شکل (۴) بازده جذب یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس با افزایش pH یک افزایش پیوسته و تدریجی را نشان داده است. حداقل ظرفیت و بازده جذب به ترتیب ۰/۴ میلی گرم بر گرم و ۶۷ درصد در $pH=3$ اتفاق افتاد. با افزایش pH بازده و ظرفیت جذب کادمیم افزایش یافت به طوری که در $pH=6$ ظرفیت و بازده جذب به حداکثر مقدار و به ترتیب ۰/۴۶ میلی گرم بر گرم و ۷۶/۹ درصد رسید، سپس در pH بالاتر بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت. بنابراین $pH=6$ به عنوان pH بهینه برای حذف کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس انتخاب گردید.



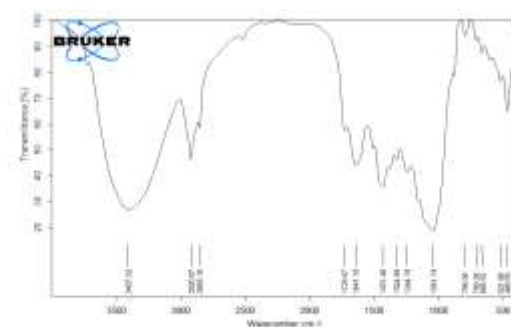
شکل ۴- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب کادمیم با pH برای جاذب نانوساختار کنوکارپوس

از جمله دلایل افزایش جذب کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس با افزایش pH می توان به موارد زیر اشاره کرد: سطح جاذب کنوکارپوس شامل تعداد زیادی از سایت های فعال می باشد. در pH های پایین سطح جاذب دارای بار مثبت می شود، بنابراین رقابت بین H^+ و یون های فلزی برای سایت های جذبی افزایش می یابد. اما در pH های قلیایی و بالاتر از نقطه بار صفر، سطح جاذب منفی می شود، از این رو یون های مثبت فلزی توسط نیروهای الکتروستاتیکی جذب می شوند (Mohan et al., 2007).

تعیین زمان تعادل جذب: زمانی را که بازدهی جذب ثابت بوده و با گذشت زمان تغییر محسوسی در آن ایجاد نشود، زمان تعادل گویند. در شکل (۵)، بازده و ظرفیت جذب یون کادمیم در زمان های مختلف توسط جاذب



شکل ۳ (الف) - طیف مادون قرمز جاذب نانوساختار کنوکارپوس خالص

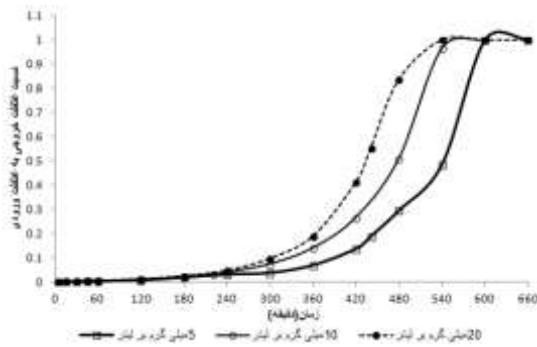


شکل ۳ (ب) - طیف مادون قرمز جاذب نانوساختار کنوکارپوس بارگذاری شده با یون کادمیم

وجود پیوندهای دوگانه در ساختار شیمیایی ذرات جاذب نشان دهنده تجمع بیشتر بار الکتریکی منفی در اطراف خود و توانایی بیشتر برای واکنش با بار مثبت کاتیون های فلزی است. بنابراین وجود پیوند دوگانه $C=O$ در ساختار جاذب کنوکارپوس پس از بارگذاری با فلز، قابلیت این جاذب را در جذب کاتیون های فلزی نشان داد.

نتایج آزمایش های ناپیوسته

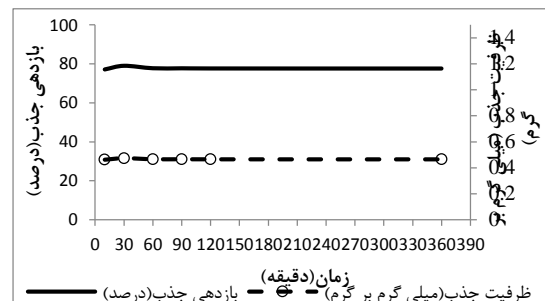
اثر pH محلول بر بازدهی جذب: اتصال یون های فلزی به گروه های سطحی به شدت به pH محلول وابسته می باشد، لذا pH محلول آبی پارامتری بسیار مهم در فرآیند جذب کادمیم می باشد. تحقیقات انجام شده توسط محققین نشان می دهد که pH بهینه جذب کادمیم، اغلب در محدوده ۳ تا ۷ متغیر است (Guler and Sarioglu., 2013)، در pH های بیشتر از ۷ به دلیل رسوب کادمیم بازدهی جذب کاهش می یابد. به همین دلیل محدوده pH مورد بررسی در این پژوهش، بین ۳ تا ۷ انتخاب شد.



شکل ۶- منحنی شکست حذف کادمیم توسط جاذب نانو- ساختار کنوکارپوس در غلظت‌های مختلف (دبی ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه)

با توجه به شکل ۶، با افزایش غلظت ورودی از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم ماده جذب‌شونده وارد شده به ستون بالا رفته و باعث جذب بیشتر یون فلزی روی سایت‌های سطح جاذب و در نتیجه زودتر اشباع شدن جاذب و کاهش زمان شکست شد. همچنین با افزایش غلظت ورودی این منحنی‌ها دارای شیب بیشتر شده و حجم شکست به علت کاهش بار انتقال جرمی بین محلول و سطح جاذب و کاهش نیروی محرک، کاهش یافت (Chao et al., 2014, Shaheen et al., 2014). در غلظت‌های بیشتر دسترسی مولکول‌های فلزی برای سایت‌های جذبی بیشتر شده که این باعث افزایش ظرفیت جذب در غلظت‌های بیشتر شده و در نتیجه زمان شکست و فرسودگی کوتاه‌تر از این زمان‌ها برای غلظت‌های کمتر می‌باشد. نیروی محرک در پدیده جذب، اختلاف غلظت بین یون‌های کادمیم موجود در محلول و روی سطح جاذب می‌باشد (Aksu et al., 2004) که در این آزمایش، نیروی محرک عاملی مهم در کارایی بهتر ستون بود. تأثیر غلظت اولیه کادمیم بر پارامترهای مؤثر جذب از جمله مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف کادمیم با توجه به میزان دبی ورودی در جدول (۲) آمده است. به طور کلی مقدار کل جذب، حداکثر ظرفیت جذب و درصد حذف کادمیم به ترتیب برابر با ۹۰/۳ میلی‌گرم، ۰/۸۳ میلی‌گرم بر گرم و ۵۴/۷۳ درصد برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۵۴/۴ میلی‌گرم، ۱/۴۲ میلی‌گرم بر گرم و ۴۶/۸ درصد برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۲۹۱/۴ میلی‌گرم، ۲/۶۷ میلی‌گرم بر

نانوساختار کنوکارپوس نشان داده شده است. در شکل (۵) در زمان‌های اولیه سرعت جذب کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس بسیار بالاست، به طوری که در ۱۰ دقیقه اول ۷۷/۱ درصد کادمیم از محلول جدا گردید. با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب افزایش یافت تا این که بعد از ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۷۹ درصد و ۰/۴۷ میلی‌گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب پس از مقداری کاهش، تقریباً ثابت ماند. لذا زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حذف کادمیم انتخاب گردید.



شکل ۵- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب کادمیم با زمان برای جاذب نانوساختار کنوکارپوس

در ابتدای آزمایش به دلیل این که سایت‌های خالی سطح جاذب بسیار زیاد است حداکثر جذب در زمان‌های اولیه تماس اتفاق افتاد و با گذشت زمان به علت کاهش سایت‌های خالی مقدار جذب کادمیم کاهش یافت که با نتایج بدست آمده توسط فراستی و همکاران (۲۰) مطابقت داشت.

نتایج آزمایش ستونی

از pH و زمان تماس بهینه به دست آمده از نتایج آزمایش ناپیوسته، برای آزمایش ستونی استفاده شد. به منظور ایجاد عملکرد مطلوب ستون جریان پیوسته، غلظت اولیه کادمیم ورودی در محدوده ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر یافت. تأثیر غلظت ورودی ماده جذب شونده در ارتفاع بستر ۳۹ سانتیمتر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه توسط منحنی شکست در شکل (۶) نشان داده شده است.

کل کادمیم جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت کادمیم ورودی به ستون افزایش یافته است.

گرم و ۴۴/۱۵ درصد برای غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که مقدار

جدول ۲- تأثیر تغییرات غلظت اولیه محلول کادمیم ورودی به ستون بر پارامترهای مؤثر جذب

دبی جریان (میلی لیتر بر دقیقه)	غلظت کادمیم ورودی (میلی گرم بر لیتر)	زمان کل جریان t_{total} (دقیقه)	کل کادمیم وارد شده به ستون M_{total} (میلی گرم)	مقدار کل جذب Q_{total} (میلی گرم)	ظرفیت جذب ستون q_{eq} (میلی گرم بر گرم)	درصد کل حذف (%)
۵۰	۵	۶۶۰	۱۶۵	۹۰/۳	۰/۸۳	۵۴/۷۳
۵۰	۱۰	۶۶۰	۳۳۰	۱۵۴/۴	۱/۴۲	۴۶/۸
۵۰	۲۰	۶۶۰	۶۶۰	۲۹۱/۴	۲/۶۷	۴۴/۱۵

نتایج مشابه در مطالعه ستون بستر ثابت و مدلسازی جذب کادمیم و سرب بوسیله اسکلت آهنی به دست آمده است (Unuabonah et al., 2008).

برازش مدل‌های پیوسته جذب

در این بخش از مطالعه به بررسی رفتار دینامیکی جذب کادمیم توسط کنوکارپوس با استفاده از مدل‌های آدامز-بوهارت، توماس^۲ و یون-نلسون^۳ پرداخته شد. پارامتر-های پیش‌بینی شده توسط این مدل‌ها در جذب کادمیم توسط کنوکارپوس در غلظت‌های مختلف در جدول (۳) آورده شده است.

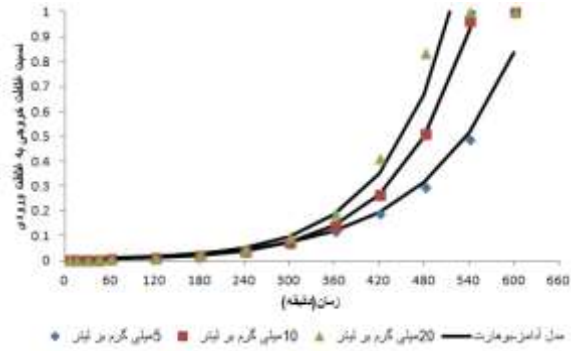
جدول (۲) نشان می‌دهد که بیشترین نرخ جذب و حداکثر ظرفیت جذب کادمیم در بیشترین غلظت فلز (۲۰ میلی گرم بر لیتر) حاصل شده است. همچنین با افزایش غلظت محلول ورودی، غلظت یون‌های جذب نشده افزایش یافته که باعث اشغال مکان‌های جذبی و اشباع سریع‌تر جاذب موجود در ستون، هنگام ورود محلول‌های با غلظت بالاتر می‌باشد. با توجه به نتایج، مشاهده گردید که با افزایش غلظت کادمیم ورودی، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت و نیروی پیش‌ران بوده که فرایند جذب را افزایش داده است، اما به سرعت تمام مکان‌های جذب پر شده، بنابراین درصد کل کادمیم جذب شده کاهش یافت.

جدول ۳- پارامترهای پیش‌بینی شده توسط مدل‌های پیوسته جذب کادمیم توسط جاذب مورد مطالعه

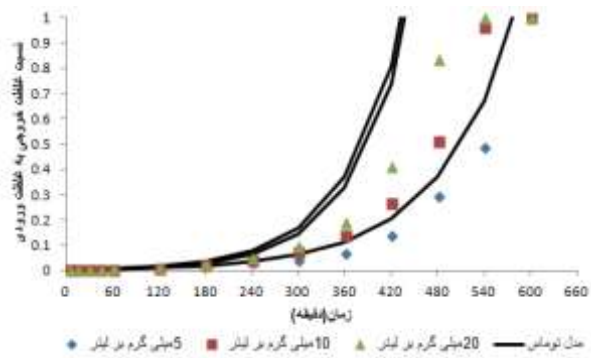
RMSE	R ²	N ₀ (mg.L ⁻¹)	K _{AB} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	غلظت کادمیم (میلی گرم برلیتر)	
۰/۲۲	۰/۹۹	۴۵۸/۹	۰/۰۰۱۶	۵	مدل آدامز- بوهارت
۱/۹۵	۰/۹۰	۸۱۱/۲	۰/۰۰۱	۱۰	
۷/۵	۰/۷۹	۱۵۳۶/۸	۰/۰۰۰۵	۲۰	
RMSE	R ²	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} (L.g ⁻¹ .min ⁻¹)	غلظت کادمیم (میلی گرم برلیتر)	
۰/۴	۰/۹۹	۱۲۸۸/۸	۰/۰۰۲	۵	مدل توماس
۲۱/۷	۰/۸۲	۱۹۶۴/۳	۰/۰۰۱۴	۱۰	
۴۳/۶	۰/۷۲	۳۸۷۳/۶	۰/۰۰۰۷	۲۰	
RMSE	R ²	τ (min)	K _{YN} (min ⁻¹)	غلظت کادمیم (میلی گرم برلیتر)	
۰/۷	۰/۹۰	۵۸۰/۵	۰/۰۱	۵	مدل یون- نلسون
۱/۰۲	۰/۹۵	۴۴۲/۴	۰/۰۱۴	۱۰	
۴/۷	۰/۹۱	۴۳۶/۲	۰/۰۱۳	۲۰	

بستر افزایش یافته و نیروی رانش به منظور انتقال جرم بیشتر می‌شود و ضمن کوتاه‌تر شدن طول ناحیه انتقال جرم، شکست بستر در زمان کوتاه‌تری اتفاق افتاده است. در غلظت‌های اولیه بیشتر، مکان‌های جذبی در دسترس محدودتر شده و این مسئله موجب کاهش سرعت جذب یون‌های فلزی یا همان ثابت سرعت توماس شده است. همچنین مدل یون-نلسون پیش‌بینی کرد که در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان مورد نیاز برای ۵۰ درصد شکست کادمیم (τ) برابر ۵۸۰/۵ دقیقه بوده و با افزایش غلظت کادمیم ورودی به ستون شاهد کاهش مقادیر τ از ۵۸۰/۵ تا ۴۳۶/۲ دقیقه بودیم (جدول ۳). شکل‌های (۷) تا (۹) برآزش مدل‌های پیوسته جذب بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهند.

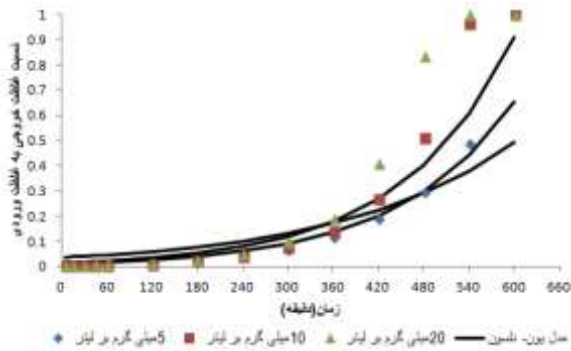
با توجه به جدول (۳)، در برآزش مدل آدامز- بوهارت با افزایش غلظت اولیه شاهد افزایش مقادیر (ظرفیت جذب) N₀ بوده و این افزایش غلظت، افزایش یون فلز ورودی به ستون و اشباع سریع‌تر جاذب موجود در آن و در نهایت کاهش زمان شکست را به همراه داشت. در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، مدل آدامز- بوهارت دارای مقادیر R² بالاتر (۰/۹۹) و RMSE کمتری (۰/۲۲) نسبت به بقیه مدل‌ها بوده و در هر مدل با افزایش غلظت از مقادیر R² کاسته شده و به مقادیر RMSE افزوده شد. در برآزش مدل توماس و با توجه به جدول (۳)، با افزایش غلظت اولیه شاهد افزایش مقادیر حداکثر ظرفیت جذب (q₀) و کاهش ثابت سرعت توماس (K_{TH}) بوده که این موضوع ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش غلظت ورودی، میزان بارگذاری آلاینده با



شکل ۷- برازش مدل آدامز- بوهارت بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۳۹ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی- لیتر در دقیقه)



شکل ۸- برازش مدل توماس بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۳۹ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)



شکل ۹- برازش مدل یون- نیلسون بر داده‌های مشاهداتی در غلظت‌های مختلف (ارتفاع بستر ۳۹ سانتی‌متر و دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه)

سطح جاذب دارای گودی‌های عمیق بوده و حفرات بسیاری در آن قابل مشاهده است که نشان‌دهنده افزایش سطح ویژه جاذب، توزیع انرژی ناهمگن روی سطح جاذب و جذب بهتر کادمیم می‌باشد. نتایج بررسی منحنی شکست در غلظت‌های مختلف کادمیم نشان داد که در غلظت‌های بیشتر، شکست بستر در طی زمان کمتری اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت ورودی به ستون، منحنی‌های شکست دارای شیب بیشتر شده و حجم شکست به علت کاهش بار انتقال جرمی بین محلول و سطح جاذب و کاهش نیروی محرک، کاهش می‌یابد. نتایج تأثیر غلظت اولیه کادمیم بر پارامترهای موثر جذب نشان داد که بیشترین نرخ جذب در بیشترین غلظت فلز (۲۰ میلی گرم بر لیتر) حاصل شده و حداکثر ظرفیت جذب در غلظت‌های ورودی ۵، ۱۰، ۲۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر ۰/۸۳، ۱/۴۲ و ۲/۶۷ میلی گرم بر گرم می‌باشد. همچنین نتایج مدل‌سازی داده‌های ستون جذب نشان داد که مدل آدامز-بوهارت بدلیل داشتن مقادیر R^2 بالاتر و RMSE کمتر نسبت به مدل توماس دارای برازش بهتری از داده‌های ستون جذب می‌باشد.

با توجه به این شکل‌ها و نتایج بدست آمده از تحلیل جدول (۳) می‌توان نتیجه گرفت که مدل آدامز-بوهارت بدلیل داشتن مقادیر R^2 بالاتر و RMSE کمتر نسبت به بقیه مدل‌ها دارای برازش بهتری از داده‌های ستون جذب می‌باشد که شکل‌های ۷ تا ۹ نیز نشانگر این برازش مناسب و تطابق قابل قبول بین داده‌های مشاهداتی و خطوط تئوری برازش داده شده بر اساس این مدل در تمامی غلظت‌های کادمیم می‌باشد. نتایج مشابه بررسی اخیر در جذب فسفات از محلول‌های آبی و فاضلاب با استفاده از زیرکونیوم اوکارالود (ZLO) توسط Nguyen et al. (2015) و در جذب و واجذب کادمیم در ستون بستر ثابت با استفاده از ضایعات دانه آفتابگردان توسط Jain et al. (2013) بدست آمد که در آن مدل آدامز-بوهارت نسبت به بقیه مدل‌ها برازش بهتری از داده‌های ستون جذب را نشان داد.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی خصوصیات ظاهری جاذب کنوکاربوس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که

منابع

- . Seiler, H.G, H. Sigel, A. Sigel. 1988. Handbook on toxicity of inorganic compounds.
- . Park, J.D, Y. Liu, CD. Klaassen. 2001. Protective effect of metallothionein against the toxicity of cadmium and other metals. Toxicology; 163(2):93-100
- . Bortoleto, GG, G.T. Macarovsky, S. Cadore. 2004. Determination of cadmium by flame-atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with cupferron. Journal of the Brazilian Chemical Society, 15(2):313-317
- Reddy, D.H.K, S.M. Lee. 2012. Water pollution and treatment technologies. Journal of Environmental & Analytical Toxicology.
- .Farzi, S., M. Farasati, B. Farhadi Bansouleh and M. Pirsahab. 2018. Evaluation of batch and continuous adsorption kinetic models of cadmium from aqueous solutions using Sugarcane Straw nano-structure absorbent. Desalination and water treatment. 115 (2018) 135-144.
- .Farasati, M. Haghghi, S. and S. Boroun. 2016. Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes. Desalination and Water Treatment; 57(24). pp.11162-11172.
- .Dorado A.D., X. Gamisans, C. Valderrama, M. Sole, C. Lao. 2014. Cr (III) removal from aqueous solutions: A straightforward model approaching of the adsorption in a fixed-bed column. Journal of Environmental Science and HealthPart A; 49(2):179-186.

- Padmesh, T.V.N, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan. 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azollafiliculoides*. *Journal of Hazardous Materials*; 125:121-129
- Samatya S, N. Kabay, U.Y. ksel, Mu. erref Arda, M. Yuksel. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*; 66:1206–1214.
- Jain M, V.K. Garg and K. Kadirvelu. 2013. Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads. *Bioresource technology*; 129. pp.242-248.
- .Vijayaraghavan, K., J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan. 2004. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of hazardous materials*; 113(1):223-230.
- .Zulfadhly, Z., M.D. Mashitah, S. Bhatia. 2001. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Journal of Environmental Pollution*; 112(3):463-470.
- .Thomas, H.C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*; 66(10):1664-1666
- Aksu, Z., F. Gonen. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*; 39:599- 613
- .Goel, J. K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg. 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazard Mater*; 125:211-220
- .Guler, U.A., and M. Sarioglu. 2013. Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*; 1(3): 369-377.
- .Mohan, S.V, S.V. Ramanaiyah, B. Rajkumar and P.N. Sarma. 2007. Removal of fluoride from aqueous phase by biosorption onto algal biosorbent *Spirogyra* sp.-IO2: Sorption mechanism elucidation. *Journal of Hazardous Materials*; 141(3), 465-474.
- .Chao, H.P., C.C. Chang and A. Nieva. 2014. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 20(5), pp.3408-3414.
- .Shaheen, S.M, F.I. Eissa, Kh.M. Ghanem, Gamal El-Din HM and Al Anany FS. Metal Ion Removal from Wastewaters by Sorption on Activated Carbon, Cement Kiln Dust, and Sawdust. *Water Environment Research*; 2014,128: 514-521.
- .Unuabonah EJ, Adebowale KO, B.J. Olu-Owolabi, L.Z. Yang and L.X. Kong. 2008. Adsorption of Pb and Cd from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaoliniteclay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*; 93: 1-9.
- .Nguyen, T.A.H, H.H. Ngo, W.S. Guo, T.Q. Pham, F.M. Li, T.V. Nguyen, X.T. Bui. 2015. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): fixed-bed column study. *Science of the Total Environment*; 523:40-49.
- .Jain M, V.K. Garg, K. Kadirvelu. 2013. Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads. *Bioresource technology*; 129:242-248.

Investigation of effect of influent concentration on cadmium removal in a fixed-bed column using adsorbent *Conocarpus*

Pejman poormohamad¹, masumeh farasati², bahman farhadi³, meghdad pirsahab⁴

Abstract

The presence of heavy metals in the environment due to their harmful effects on human health, regarded as a problem. Today, high-performance biosorbents for wastewater treatment containing heavy metals such as cadmium were developed and are preferable than other adsorbents. The aim of this study was investigation of effect of influent concentration on cadmium removal in a fixed-bed column using adsorbent *Conocarpus*. *Conocarpus* was prepared from waste vegetable of DEHLORAN city gardens and surface structure of adsorbent was investigated. In this study, the effect of influent concentration on cadmium removal was investigated and Adams- Bohart and Thomas models were used to the column adsorption modeling. Physical characteristics results showed that the adsorbent has deep pores and complex, intricate, uneven and irregular surface of filamentary structure. The results of breakthrough curves review showed that in higher concentrations, breakthrough time of bed was decreased. breakthrough curves slope increased and breakthrough volume decreased with increasing initial cadmium concentration. Also Adams-Bohart model has a better fit of the column data.

Keywords: Cadmium, *Conocarpus*, Fixed- bed column, modeling.

¹. MSc student, razi university Pejman.poormohammad@gmail

². Assistant professors, gonbad university, gonbad-kavoos, Iran. Assistant professors, razi university, Kermanshah, Iran Farasati2760@gmail.com

³. Assistant professors, faculty of agriculture, razi university, Kermanshah, Iran. farhadi2001@yahoo.com

⁴. Professor of Environmental Health Engineering, Research Center for Environmental Determinants of Health (RCEDH), Department of Environmental Engineering, University of Medical Sciences, Kermanshah. Iran. mpirsahab@yahoo.com