

ارزیابی عملکرد جاذب طبیعی لوفاف در حذف کادمیم دوظرفیتی از محیط آبی

علی شهیدی^۱

نسیم جلیل‌نژاد فالیزی^۲

الهام جلیل‌نژاد فالیزی^۳

(دریافت ۹۲/۶/۵)

پذیرش ۹۲/۱۱/۳۰)

چکیده

امروزه آلودگی منابع آبی به فلزات سنگین به یک مشکل جهانی تبدیل شده و نیاز به پایش و کنترل مستمر دارد. به‌طور طبیعی سالانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیم وارد محیط زیست می‌شود. هدف از این پژوهش، بررسی ویژگی‌های حذف کادمیم از محیط آبی با استفاده از جاذب طبیعی لوفاف به روش‌های آزمایش تعادلی ناپیوسته و ستون بستر ثابت بود. در آزمایش‌های ناپیوسته، اثر عواملی مانند زمان تماس، pH، جرم جاذب و غلظت اولیه کادمیم، بر فرایند جذب بررسی شد. مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به‌منظور بررسی تعادل جذب استفاده شدند. مطالعه ایزوترم جذب نشان داد که اگرچه هر دو مدل ایزوترم، داده‌ها را به‌خوبی توصیف کردند، اما مدل لانگمیر با R^2 برابر ۰/۹۸۷ با داده‌های جذب مطابقت بیشتری داشت و بیشینه ظرفیت جذبی به‌دست آمده در این مطالعه برابر ۶/۷۱۱ میلی‌گرم بر گرم بود. در مرحله دوم، جذب کادمیم در حالت جریان پیوسته با استفاده از ستون بستر ثابت مطالعه شد. عملکرد ستون جاذب با تغییر عوامل دبی و غلظت کادمیم ورودی بررسی شد. نتایج آزمایش نشان داد که کل مقدار یون کادمیم جذب شده و ظرفیت جذب ستون، با افزایش دبی کاهش و با افزایش غلظت کادمیم ورودی افزایش می‌یابد. با اعمال مدل آدامز-بوهارت بر داده‌های تجربی، منحنی شکست پیش‌بینی شده و خصوصیات پارامترهای لازم برای فرایند طراحی تعیین شدند. نتایج نشان داد که از جاذب طبیعی لوفاف می‌توان برای حذف مقرون به صرفه کادمیم از منابع آبی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم جذب، جذب سطحی، حذف کادمیم (II)، ضریب سینتیکی جذب، لوفاف استوانه‌ای

Evaluation of the Natural Adsorbent *Luffa cylindrical* for the Removal of Cadmium (II) from Aqueous Environments

A. Shahidi¹

N. Jalilnezhad Falizi²

E. Jalilnezhad Falizi³

(Received Aug. 27, 2013

Accepted Feb. 19, 2014)

Abstract

Contamination of water resources with heavy metals has nowadays become a global problem that requires continuous monitoring and control. An annual quantity of about 25,000 tons of cadmium is normally discharged into the environment. The objective of this study was to investigate cadmium removal from aqueous environments with the natural *Luffa* sorbent using equilibrium experiments consisting of the batch flow mode and the continuous flow mode reactors with a fixed bed column. The effects of pH, contact time, adsorbent dosage, and initial solution concentration on the uptake of metal ions by the adsorbent in the batch operation were examined. Langmuir and Freundlich isotherm models were used to investigate the adsorption equilibrium. The adsorption behavior of Cd(II) ions fitted both isotherms but followed the Langmuir isotherm most precisely ($R^2=0.987$), with a maximum adsorption capacity of 6.711 mg/g. Cadmium removal in the continuous flow mode using a fixed bed column was also studied. The effects of operating parameters such as flow rate and inlet Cd(II) concentration on the sorption characteristics of *Luffa* were determined by assessing the breakthrough curve. The data confirmed that the total amount of sorbent Cd(II) and equilibrium Cd(II) uptakes decreased with increasing flow rate but increased with increasing inlet Cd(II) concentration. The Adams-Bohart model was applied to the experimental data to predict the breakthrough curves and to determine the characteristic parameters of the column useful for process design. Results showed that the natural *Luffa* adsorbent was capable of efficiently removing cadmium from water.

Keywords: Adsorption Isotherm, Adsorption, Cd (II) Removal, Breakthrough Curve, *Luffacylindrical*.

1. Assist. Prof. of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Birjand University, Birjand (Corresponding Author) (+98 561) 4432938 ashahidi@birjand.ac.ir

4. MSc Student of Water Resources Engineering, Birjand University, Birjand

3. PhD Student of Chemical Engineering, Amir-Kabir University of Technology, Tehran

۱- استادیار، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بیرجند (نویسنده مسئول) ۴۴۳۲۹۳۸ (+۹۸ ۵۶۱) ashahidi@birjand.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی منابع آب، دانشگاه بیرجند

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۱- مقدمه

در جدول ۱ ظرفیت جذب انواع جاذب‌ها، در حذف کادمیم نسبت به هم مقایسه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، بالاترین راندمان‌های جذب به ترتیب مربوط به جاذب‌های تفاله زیتون، برنج، کربن F-400 و لوفاست و سایر جاذب‌ها در رتبه پایین‌تری قرار می‌گیرند. با اینکه لوفاست در رتبه چهارم از نظر ظرفیت جذب قرار گرفته است، اما قیمت ارزان آن می‌تواند آن را نسبت به سایر جاذب‌ها متمایز کند؛ بنابراین می‌توان لوفاست را به عنوان جاذب مناسب و اقتصادی برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی در نظر گرفت.

جدول ۱- مقایسه ظرفیت جذب یون کادمیم توسط لوفاست با تعدادی از جاذب‌های ارزان قیمت

جاذب	q ₀ (میلی‌گرم بر گرم)	مرجع
لوفاست	۶/۷۱۱	مطالعه حاضر
هسته زیتون	۷/۷۳	[۸]
تفاله زیتون	۱۰/۵۶	[۹]
اکسید کربن فعال گرانولی	۵/۷۳	[۱۰]
پودر مغز نارگیل	۱/۸۴	[۱۱]
پوسته بادام زمینی	۵/۴۲	[۱۲]
پوسته بادام	۳/۱۸	[۱۲]
برنج	۸/۵۹	[۱۳]
پوسته برنج	۰/۸۹	[۱۴]
خاک اره	۰/۲۹	[۱۴]
سیوس گندم	۰/۷۰	[۱۵]
زغال چوب بلوط	۰/۳۷	[۱۶]
زغال درخت کاج	۰/۳۴	[۱۶]
کربن F-400	۸/۰۰	[۱۶]
خاکستر	۶/۱۹	[۱۷]

یکی دیگر از دلایل انتخاب لوفاست به جای سایر جاذب‌هایی که در جدول ۲ رتبه بالاتری دارند، موضوع فرایند تبدیلی جاذب‌ها است. جاذب‌های تفاله زیتون، برنج، کربن F-400 نیاز به فرایند تبدیلی دارند، در صورتی که لوفاست بدون نیاز به طی کردن مراحل تبدیل، راندمان جذب بالایی دارد.

جذب سطحی، فرایند جذب اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک مایع در تماس با یک سطح جامد است. این جذب به وسیله نیروهای چسبندگی و همدوسی روی می‌دهد. جاذب‌های زیستی از این خاصیت استفاده می‌کنند و می‌توانند آلاینده‌های فلزی را از محیط‌های آبی حذف کنند. یکی از آلاینده‌های فلزی که امروزه به طور گسترده‌ای در منابع آبی یافت می‌شود، کادمیم است. کادمیم فلزی است که به طور گسترده در صنایعی مانند آبکاری، باتری‌سازی، آلیاژهای مسی، رنگ و پلاستیک‌سازی به کار رفته و اثرات سمی آن به خوبی شناخته شده است [۱]. سازمان محیط زیست، کادمیم را در فهرست آلاینده‌های خطرناک قرار داده است. همچنین آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ و بریتانیا آن را جزء مواد سرطانزای گروه B1 طبقه‌بندی کرده‌اند [۲].

روش‌های مختلف تصفیه پساب حاوی کادمیم عبارت‌اند از ترسیب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، کاربرد صافی‌ها، اسمز معکوس، استخراج با حلال و الکترودیالیز. اما اکثر این روش‌ها روندی پیچیده و هزینه زیادی دارند [۳ و ۴]. از این روش جذب سطحی، به علت آسانی عمل و مقرون به صرفه بودن، روشی برتر به شمار می‌آید. از طرفی مواد طبیعی و زائدی که حاصل از عملیات صنعتی یا کشاورزی هستند، می‌توانند به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت در فرایند حذف فلزات سنگین به کار روند.

گیاه لوفاستوانه‌ای^۲ در بخش‌های شمالی ایران، چین، ژاپن، آمریکای مرکزی و جنوبی قابلیت رشد و نمو دارد. لوفاستاختار عروقی لیفی دارد که قابلیت حذف آلاینده‌های آب را دارد. استفاده از الیاف طبیعی لوفاست به عنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی بررسی شده است [۵ و ۶]. همچنین امکان حذف یون‌های فلزی سمی از محلول آبی توسط لوفاست در مطالعات اخیر بررسی شده است [۵ و ۷]. استفاده از ذرات نانو در انساج لوفاست، سطح تماس داخلی را افزایش می‌دهد؛ بنابراین قابلیت جذب آلاینده‌های فلزی و غیر فلزی توسط این جاذب افزایش می‌یابد [۶].

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

² *Luffa cylindrical*

جدول ۲- ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ در جذب یون‌های کادمیم توسط لوفاست

لانگمیر						فروندلیچ					
q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	RMSE	SS*	p-Value	K _f	n	R ²	RMSE	SS*	P-Value
۶/۷۱۱	۰/۸۵۶۳	۰/۹۸۷	۰/۱۱۱	۰/۰۱۱	۰/۰۰۰۶	۲/۹۸۹	۲/۲۸۷	۰/۹۴۲	۰/۱۳۹	۰/۰۲۸	۰/۰۲

نتایج اندازه‌گیری‌های کیفی آب شرب شهری، در منطقه خراسان جنوبی نشان داد، در ده سال اخیر میزان کادمیم افزایش یافته است، که در اثر اضافه برداشت از آب زیرزمینی و افت شدید سطح ایستابی ایجاد شده است. هدف این پژوهش، بررسی امکان حذف کادمیم از آب شرب با استفاده از جاذب طبیعی لوفافا به روش‌های آزمایش تعادلی ناپیوسته و ستون بستر ثابت بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی جاذب طبیعی لوفافا

اسفنج لوفافای مورد نیاز در این پژوهش از حاشیه مزارع مازندران تهیه شد. بافت‌های لوفافا به قطعات مستطیلی در ابعاد 2×3 سانتی‌متر تقسیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در آب جوش قرار گرفت. الیاف به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار گرفت و در این مدت سه تا چهار بار، آب آن عوض شد. در مرحله بعد قطعات اسفنجی در آن ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار گرفتند و سپس در دسیکاتور انبار شدند [۱۸]. برای مطالعات ستونی لوفافا به ابعاد 10×5 سانتی‌متر بریده شد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول

ابتدا محلول استوک یون کادمیم به میزان ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از اختلاط نمک کادمیم نیترات ۴ آبه $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ با آب مقطر تهیه شد و برای تهیه محلول کادمیم با غلظت‌های مختلف از این محلول استوک استفاده شد. در کلیه آزمایش‌ها pH محلول با استفاده از اسید نیتریک و سود تنظیم شد و در هر مرحله توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب ناپیوسته

تمامی آزمایش‌های جذب ناپیوسته، بر روی شیکر مکانیکی با سرعت متوسط ۱۰۰ دور در دقیقه، درون ارلن مایر با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر در دمای آزمایشگاه، یعنی ۲۲ درجه سلسیوس، انجام گرفت. آزمایش اول به تعیین تأثیر زمان و زمان تعادل بر روند حذف اختصاص یافت. محلول کادمیم با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، به میزان ۲۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد و به مقدار $0/84$ گرم جاذب به آن افزوده شد و با pH برابر با $5/8$ و به مدت ۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه درون دستگاه شیکر قرار گرفت. آزمایش دوم برای بررسی تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب انجام گرفت. pH اولیه محلول‌های کادمیم (۲۵ میلی‌گرم در لیتر و ۲۰۰ میلی‌لیتر)، بر روی مقادیر ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ با استفاده از محلول‌های نیترات و سود تنظیم شد. سپس $0/84$ گرم لوفافا به محلول افزوده شد و به مدت ۱ ساعت (زمان تعادل)، درون شیکر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه قرار

گرفت. آزمایش سوم مربوط به بررسی تأثیر میزان جاذب بود. لوفافا در مقادیر مختلف $0/42$ ، $1/05$ و $1/68$ گرم، به ظروف حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر کادمیم با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و به مدت یک ساعت درون شیکر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. آزمایش چهارم مربوط به بررسی ایزوترم‌های جذب و تأثیر غلظت اولیه کادمیم بر روند حذف بود. محلول کادمیم با غلظت‌های مختلف ۲، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و روند آزمایش‌های قبلی دنبال شد. pH اولیه این محلول‌ها روی بهترین نتیجه حاصل از آزمایش دوم تنظیم شد. در فاصله‌های زمانی مشخص از محلول‌ها نمونه‌گیری شد و نمونه‌ها توسط صافی واتمن صاف شد. برای تعیین غلظت محلول‌های صاف شده از دستگاه جذب اتمی شیمادزو^۱ استفاده شد. تمام آزمایش‌ها دو بار تکرار شد. مقدار ماده جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۱۸]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در این رابطه

q_e غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است. برای محاسبه کارایی حذف، از رابطه ۲ استفاده شد

$$Re \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

که در این رابطه Re کارایی حذف است.

۲-۴- ایزوترم‌های جذب

به منظور تعیین ایزوترم‌های جذب، از شکل خطی مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی مدل لانگمیر با استفاده از رابطه ۳ بیان می‌شود [۱۹]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

با ترسیم C_e/q_e بر روی محور Y، نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی C_e بر روی محور X، خط راستی حاصل خواهد شد که دارای

¹ Shimadzu\AA-6300

شیب $1/q_0$ و عرض از مبدا $\frac{1}{q_0 b}$ است [۹]. شاخص بدون بعد (R_L) نیز برای بررسی قابلیت استفاده از رابطه لانگمیر به کار برده می‌شود و به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود [۲۰]

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (۴)$$

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه محلول و b ثابت لانگمیر است. اگر R_L بزرگ‌تر از یک باشد، استفاده از مدل نامناسب، اگر R_L برابر یک باشد، استفاده از حالت خطی مدل مناسب، اگر R_L بین صفر و یک باشد، مدل مناسب و اگر R_L برابر صفر باشد، مدل ناکارآمد است. شکل خطی رابطه فروندلیچ با استفاده از رابطه ۵ بیان می‌شود

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (۵)$$

که در این رابطه

نمودار خطی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ کاربرد ایزوترم جذب لانگمیر را نشان می‌دهد. K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ، به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

۲-۵- آزمایش‌های ستونی

آزمایش‌های ستون بستر ثابت با به کارگیری ستون شیشه‌ای با ارتفاع ۲۵ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر انجام شد. در این آزمایش‌ها ستون تا ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر از لופا پر شد. محلول کادمیم با pH برابر ۷ در دمای آزمایشگاه، یعنی ۲۲ درجه سلسیوس به صورت جریان ثقلی و توسط پمپ پرستالتیک به داخل ستون پمپاژ شد و اثر نرخ جریان و غلظت کادمیم اولیه بر جذب کادمیم توسط لופا بررسی شد.

در تمامی آزمایش‌های ستونی، محلول یون فلزی، تا زمانی که غلظت محلول خروجی (C_t) به غلظت محلول ورودی برسد، توسط پمپ به داخل ستون تزریق و سپس در فواصل زمانی مختلف، از خروجی ستون نمونه‌برداری شد. غلظت کادمیم نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. تعداد کل نمونه‌ها در آزمایش‌های ناپیوسته و ستونی ۶۰ عدد بود.

در آزمایش‌های مربوط به ستون‌های کوچک، با عبور سیال ورودی از بستر ستون، جذب سریع رخ می‌دهد. در جریان‌های پیوسته ورودی، ناحیه تعادلی جذب به تدریج به سمت پایین ستون حرکت می‌کند. با رسیدن ناحیه تعادلی به انتهای پایینی بستر ستون، غلظت در خروجی افزایش می‌یابد و در نهایت برابر غلظت ورودی می‌شود. نقطه‌ای که در آن غلظت خروجی به سرعت افزایش می‌یابد،

نقطه شکست نامیده می‌شود. نقاط شکست و فرسودگی، نقاطی هستند که در آنها نسبت غلظت خروجی به غلظت ورودی به ترتیب برابر ۵ و ۹۵ درصد است [۲۱، ۲۲ و ۲۳]. کارایی یک ستون جذب، توسط منحنی شکست توصیف می‌شود که نشانگر رفتار جذب شونده یعنی کادمیم دو ظرفیتی، در هنگام زدایش از محلول حاوی آن در طول بستر ستون است و عموماً به صورت غلظت نرمال شده، یعنی نسبت غلظت خروجی به ورودی در واحد زمان، برای یک بستر مشخص تعریف می‌شود [۲۴]. حجم سیال خروجی V_{eff} از رابطه ۶ به دست آمد

$$V_{eff} = Qt \quad (۶)$$

که در این رابطه

Q دبی حجمی بر حسب میلی‌لیتر بر دقیقه و t زمان جریان کل بر حسب دقیقه است.

A مساحت زیر منحنی شکست، با انتگرال‌گیری از C_{ad} ، منحنی غلظت کادمیم جذب شده، در مقابل زمان t قابل محاسبه بوده و از آن می‌توان در محاسبه مقدار کل فلز جذب شده یا q_{total} در ستون برای غلظت ورودی و دبی داده شده، استفاده کرد

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (۷)$$

مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون و درصد حذف کل، به ترتیب از روابط ۸ و ۹ محاسبه می‌شود [۲۵]

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (۸)$$

$$\text{Total Removal}(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (۹)$$

که در این روابط

m_{total} مقدار کل یون فلزی ورودی به ستون و Total Removal درصد حذف کل است.

ظرفیت جذب ستون را می‌توان با استفاده از رابطه ۱۰ به صورت مقدار کل یون جذب شده، در واحد جرم جاذب محاسبه کرد [۲۴]

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (۱۰)$$

که در این رابطه

q_{eq} ظرفیت جذب ستون و X واحد جرم جاذب است.

زمان ماند در بستر خالی، معرف زمان لازم برای پر شدن ستون خالی، توسط محلول است که از رابطه ۱۱ قابل محاسبه است [۲۶]

$$EBRT = \frac{\text{bed volume}}{\text{volumetric flowrate of the liquid}} \quad (11)$$

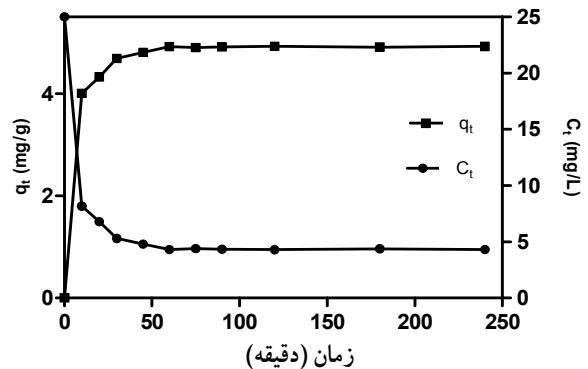
که در این رابطه

EBRT زمان ماند در بستر خالی، صورت کسر حجم بستر و مخرج آن نرخ حجمی جریان محلول است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر زمان تماس

شکل ۱ تغییرات مقدار جذب کادمیم با زمان را توسط جاذب لوفاف نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای یک جرم ثابت با افزایش زمان تماس، کارایی جذب کادمیم نیز افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش تماس از صفر تا ۱۰ دقیقه، سرعت جذب بسیار زیاد است و حدود ۶۷/۳ درصد از کل کادمیم حذف می‌شود. ظرفیت جذب به تدریج با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به زمان تعادل یک ساعت، تقریباً ثابت می‌شود. بنابراین در تمامی آزمایش‌ها، زمان تعادل برابر با ۱ ساعت در نظر گرفته شد. این نتیجه با نتایج آزمایش‌های اوزر و همکاران در سال ۱۹۸۸، با زمان ماند ۵۵ دقیقه مطابقت دارد [۲۷]. علت تغییرات در مقدار جذب در طول زمان این است که در ابتدای آزمایش به علت خالی بودن تمامی سایت‌های سطح جاذب، نرخ جذب اولیه بالا است، در حالی که با افزایش زمان تماس به علت کاهش تعداد سایت‌های سطحی خالی بر روی لوفاف، مقدار جذب یون‌های Cd^{2+} کاهش می‌یابد.

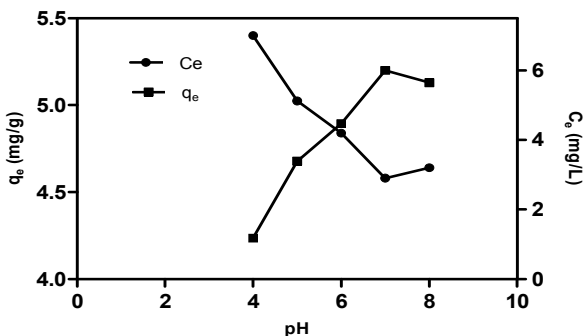


شکل ۱- تغییرات میزان جذب کادمیم با زمان توسط جاذب طبیعی لوفاف (غلظت اولیه کادمیم ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm، مقدار جاذب ۰/۸۴ گرم و pH برابر ۵/۸)

۳-۲- تأثیر تغییر pH اولیه محلول

تأثیر pH به عنوان پارامتری مهم در جذب یون‌های فلزی سنگین، به خوبی شناخته شده است. به طوری که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، جذب یون‌های کادمیم با افزایش pH افزایش می‌یابد و در pH

برابر ۷ به بالاترین مقدار خود می‌رسد که با نتایج گزارش شده توسط آزو و همکاران در سال ۲۰۱۰، بر روی جذب کادمیم توسط دانه قهوه، اوزر و همکاران در سال ۱۹۸۸، بر روی تفاله چغندر قند و هاتاری و ون‌کوباشار در سال ۱۹۸۴، بر روی زغال سنگ مطابقت دارد. محدوده pH مناسب گزارش شده توسط آنها بین ۶ و ۷ متغیر است [۲۷، ۲۸ و ۲۹]. افزایش زدایش یون‌های کادمیم در بازه pH ۶ تا ۷ به علت این واقعیت است که غلظت یون‌های H^+ موجود در محلول با افزایش pH کاهش می‌یابند، در نتیجه سطح لوفاف بیشتر دارای بار منفی می‌شود که این امر باعث تحریک بیشتر یون‌های مثبت برای جذب بر روی سطح می‌شود.



شکل ۲- مقدار جذب کادمیم در pHهای مختلف توسط جاذب طبیعی لوفاف (غلظت اولیه کادمیم ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm و مقدار جاذب ۰/۸۴ گرم)

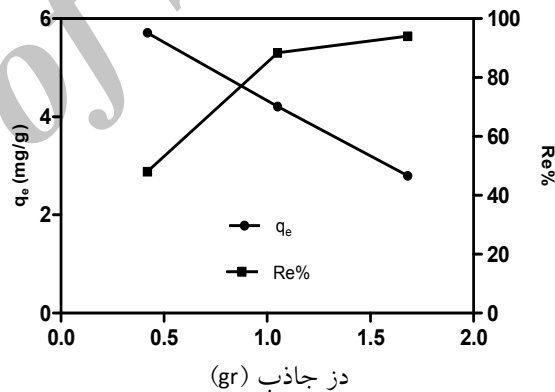
۳-۳- اثر تغییر میزان جاذب

در این مرحله از پژوهش، وابستگی میزان جذب یون کادمیم به میزان جاذب، در سه سطح، با میزان لوفاف برابر با ۰/۴۲، ۰/۰۵ و ۱/۶۸ گرم در هر ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت کادمیم اولیه برابر با ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و pH اولیه ۷ مطالعه شد. شکل ۳ کارایی حذف کادمیم را به عنوان تابعی از میزان لوفاف نشان می‌دهد. افزایش میزان جاذب از ۰/۴۲ به ۱/۶۸ گرم، به افزایش جذب یون‌های کادمیم از ۴۸ درصد به ۹۴ درصد منجر شد. البته همین روند افزایشی که به علت در دسترس بودن سطح بزرگ‌تر و سایت‌های جذبی است، انتظار می‌رود. همچنین نتایج به وضوح نشان می‌دهند که بازدهی جذب، تا یک مقدار بهینه افزایش می‌یابد و پس از آن، افزایش بسیار جزئی و قابل چشم‌پوشی است. نتایج پژوهش‌های دمیر و همکاران در سال ۲۰۰۸، این مطلب را تأیید می‌کند [۵]. مطابق شکل ۳ با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۱/۶۸ گرم، مقدار افزایش بازدهی جذب، ناچیز و در حد ۵/۶ درصد بود، بنابراین مقدار ۱/۰۵ گرم در ۲۰۰ میلی‌لیتر به عنوان مقدار بهینه جاذب در ادامه آزمایش‌ها استفاده شد. غیراشباع بودن سایت‌های

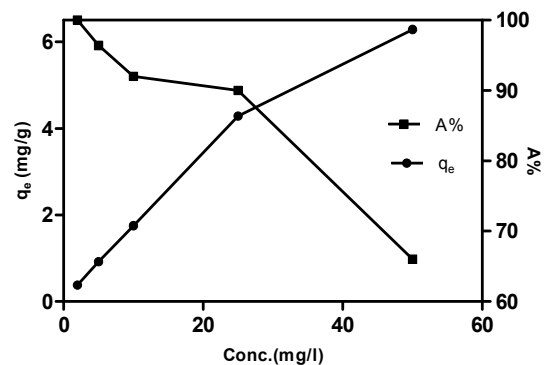
جذب در طول فرایند جذب و اثرات متقابل ذرات از جمله تراکم ذرات، مهم‌ترین دلیل کاهش روند q_e با افزایش مقدار جاذب است.

۳-۴- اثر تغییر غلظت اولیه کادمیم

در این مرحله، تأثیر غلظت اولیه کادمیم در جذب یون‌های فلزی توسط لופا با استفاده از محلول با غلظت‌های متفاوت ۲، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و جاذب به میزان ۱/۰۵ گرم در هر ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول با pH برابر ۷ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت محلول، q_e افزایش می‌یابد در حالی که درصد کارایی حذف کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کم محلول، سطح و دسترسی سایت‌های جذبی زیاد است و در نتیجه یون‌های کادمیم به راحتی جذب می‌شوند. در غلظت‌های اولیه بالاتر، سایت‌های جذبی در دسترس محدودتر می‌شوند و این مسئله موجب کاهش درصد جذب یون‌های کادمیم می‌شود که با نتایج گزارش شده توسط آزو و همکاران در سال ۲۰۱۰، اوزر و همکاران در سال ۱۹۸۸ و هاتاری و ون‌کوباشار در سال ۱۹۸۴ مطابقت دارد [۲۷، ۲۸ و ۲۹].



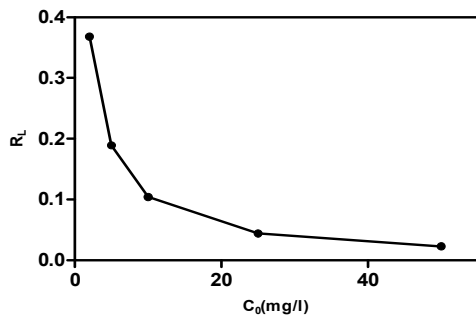
شکل ۳- تغییرات میزان جذب کادمیم با افزایش مقدار جاذب طبیعی لופا (غلظت اولیه کادمیم ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm و pH برابر ۷)



شکل ۴- اثر غلظت اولیه محلول بر جذب کادمیم توسط جاذب طبیعی لופا (مقدار جاذب ۱/۰۵ گرم، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm و pH برابر ۷)

۳-۵- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای مدل‌سازی ریاضی فرایند تعادلی زدایش یون‌های فلزی به‌کار می‌روند (روابط ۳ و ۴). در جدول ۲، پارامترهای هر دو مدل آمده است. با مقایسه ضرایب تعیین به‌دست آمده برای دو ایزوترم به‌کار رفته، می‌توان به این نتیجه رسید که ایزوترم لانگمیر، مدل مناسبی برای سیستم جذبی مورد مطالعه است. مالکو و همکاران در سال ۲۰۰۶ نیز ایزوترم لانگمیر را برای جاذب‌های طبیعی در سیستم حذف فلزات سنگین، پیشنهاد کردند [۲۱]. این مدل بر پایه جذب تک‌لایه‌ای است و بیشینه ظرفیت جذبی به‌دست آمده بر اساس این مدل در پژوهش حاضر برابر ۶/۷۱۱ میلی‌گرم بر گرم بود. مطابق شکل ۵ مقدار پارامتر بدون بعد R_L نشان دهنده کارایی خوب مدل لانگمیر است ($0 < R_L < 1$).



شکل ۵- روند تغییرات R_L نسبت به غلظت اولیه کادمیم

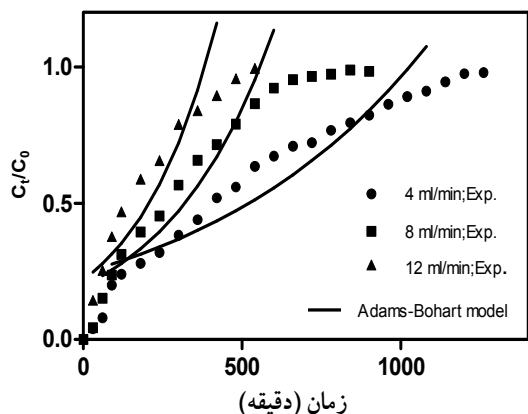
در شکل ۶ کاربرد مدل فروندلیچ نیز با ترسیم $\ln q_e$ بر روی محور Y نسبت به $\ln C_0$ بر روی محور X ، بررسی شده است. شاخص رضایت‌مندی جذب (n در مدل فروندلیچ)، در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار دارد و این نشان دهنده قدرت جذب‌کنندگی مطلوب جاذب است. بنابراین جاذب به‌کار رفته در این پژوهش کارایی جذبی خوبی را در pH برابر ۷ و دمای ۲۲ درجه سلسیوس دارد. اقبال و ادوین در سال ۲۰۰۵ نیز، شاخص رضایت‌مندی مدل فروندلیچ را در حذف کادمیم با جاذب لופا عدد ۶ به‌دست آوردند [۲].

۳-۶- آزمایش‌های ستونی

۳-۶-۱- اثر دبی

شکل ۷ منحنی شکست^۱ ستون کادمیم توسط لופا در دبی‌های اولیه ۴، ۸ و ۱۲ میلی‌لیتر در دقیقه را نشان می‌دهد. در این مطالعه غلظت اولیه محلول ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، ارتفاع بستر ۱۰ سانتی‌متر و pH محلول ۷ در نظر گرفته شد و آزمایش در دمای ۲۲ درجه سلسیوس انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دبی، زمان بهینه جذب در طول بستر توسط دبی ۱۲ میلی‌لیتر در دقیقه حاصل شد.

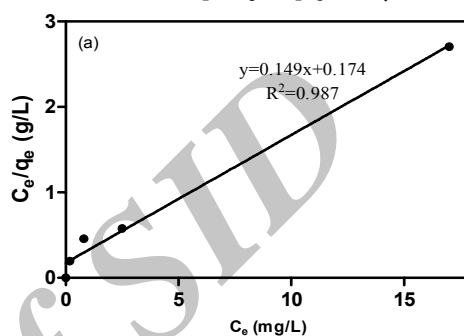
¹ Breakthrough



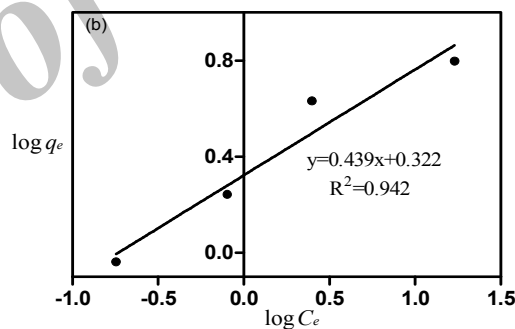
شکل ۷- رسم منحنی شکست در دبی‌های مختلف در فرایند حذف کادمیم توسط لופا (غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و ارتفاع بستر ۱۰ سانتی‌متر)

در به‌کارگیری ستون بستر ثابت، شاخص EBRT اهمیت ویژه‌ای دارد و در این مطالعه مقادیر EBRT برای دبی‌های مختلف ۴، ۸، ۱۲ و ۲۷ دقیقه به ترتیب ۱۳/۶ و ۹/۴ دقیقه به دست آمد. هرچه مقدار EBRT به دست آمده بیشتر باشد، یون‌های کادمیم زمان بیشتری در تماس با لופا هستند و این موجب زدایش بیشتر یون‌های کادمیم در ستون بستر ثابت می‌شود که در این خصوص مالکو و همکاران در سال ۲۰۰۶، در حذف کروم پنج ظرفیتی اعلام کردند که بیشترین EBRT مربوط به کمترین دبی است [۳۱]. مقدار کل جذب، حداکثر جذب کادمیم و درصد حذف با توجه به میزان دبی ورودی، در جدول ۳ آمده است. به‌طور کلی مقدار کل جذب، حداکثر جذب و درصد حذف کادمیم به ترتیب برابر با ۶۵/۲۱ میلی‌گرم، ۱۵/۹ میلی‌گرم بر گرم و ۵۷/۲ درصد برای دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه به دست آمد و این مقادیر با افزایش دبی کاهش یافت (جدول ۳).

بنابراین اگر زمان ماند، محلول در ستون به اندازه کافی طولانی نباشد، محلول کادمیم قبل از نقطه تعادل، ستون را ترک می‌کند. در این خصوص تیواری و همکاران در سال ۲۰۰۵، در بررسی زمان ماند محلول کروم پنج ظرفیتی به این مسئله اشاره کردند و حداقل زمان را ۱۰ دقیقه در نظر گرفتند [۳۰]. از طرفی در دبی‌های کمتر، محلول کادمیم مدت زمان بیشتری در تماس با بستر قرار می‌گیرد و به همین دلیل راندمان حذف کادمیم در دبی‌های پایین، بیشتر خواهد بود. نتایج حاصل از این پژوهش، با نتایج پژوهش‌های مالکو و همکاران در سال ۲۰۰۶ و وینودینی و داس در سال ۲۰۱۰، مطابقت دارد [۳۱ و ۳۲].



(الف)



(ب)

شکل ۶- بررسی روند جذب کادمیم توسط لופا با ایزوترم الف- لانگمیر و ب- فروندلیچ

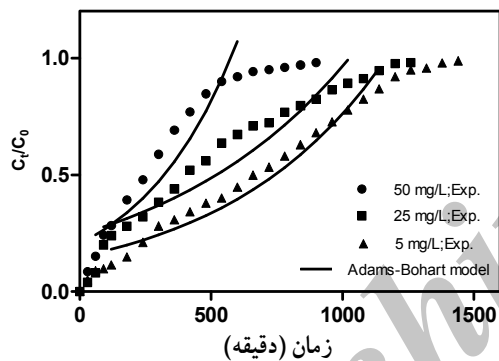
جدول ۳- تأثیر دبی و غلظت اولیه کادمیم در مقدار کل کادمیم جذبی، ظرفیت جذب ستون و درصد کل حذف Cd^{2+}

درصد کل حذف	q_{eq} (mg/g)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	t_{total} (min)	C_0 (mg/L)	Q (mg/min)
۵۷/۲۰	۱۵/۹۰	۶۵/۲۱	۱۱۴	۱۱۴۰	۲۵	۴
۵۳/۸۲	۱۵/۷۵	۶۴/۵۸	۱۲۰	۶۰۰	۲۵	۸
۴۸/۱۸	۱۴/۸۰	۶۰/۷۰	۱۲۶	۴۲۰	۲۵	۱۲
۶۰/۳۹	۳/۷۱	۱۵/۲۲	۲۵/۲	۱۲۶۰	۵	۴
۵۲/۹۱	۱۷/۰۳	۶۹/۸۴	۱۳۲	۶۶۰	۵۰	۴

به طوری که در جدول ۴ مشاهده می شود، مقادیر ثابت های سینتیکی تحت تأثیر دبی جریان اند و با افزایش دبی، افزایش می یابند.

۳-۶-۲- اثر غلظت کادمیم محلول ورودی

تأثیر غلظت ورودی ماده جذب شونده در ارتفاع بستر ۱۰ سانتی متر و دبی ۴ میلی لیتر بر دقیقه توسط منحنی شکست در شکل ۸ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش غلظت ورودی از ۵ به ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان شکست کاهش می یابد. همچنین با افزایش غلظت ورودی، این منحنی ها دارای شیب بیشتری می شوند و حجم شکست، به علت کاهش بار انتقال جرمی بین محلول و سطح جاذب و کاهش نیروی محرک، کاهش می یابد که در این رابطه سیواکومار و همکاران در سال ۲۰۰۹ و بیک و همکاران در سال ۲۰۰۷، یکی از دلایل کاهش زمان شکست را افزایش غلظت آلاینده گزارش کردند [۳۵، ۳۶ و ۳۷]. در غلظت های زیادتر، دسترسی مولکول های فلزی برای سایت های جذبی بیشتر می شود که این باعث افزایش ظرفیت جذب در غلظت های بیشتر و در نتیجه زمان شکست و فرسودگی کوتاه تر می شود.



شکل ۸- رسم منحنی شکست در غلظت های مختلف در فرایند حذف کادمیم توسط لופا (Q، ۴ میلی لیتر بر دقیقه و ارتفاع بستر ۱۰ سانتی متر)

جدول ۴- پارامترهای پیش بینی شده توسط مدل آدامز-بوهارت در جذب کادمیم توسط لופا در غلظت ها و دبی های مختلف

ε (%)	R^2	N_0 (mg/L)	K_{AR} ($\times 10^{-3}$ L/mg.min)	Q (mL/min)	C_0 (mg/L)
۲/۲۰	۰/۹۲۴۶	۴۷۵/۷	۰/۳۲۷	۴	۵
۱/۱۹	۰/۸۹۷۳	۲۰۹۲/۴	۰/۰۵۵	۴	۲۵
۰/۵۵	۰/۸۶۸۶	۲۳۴۰/۴	۰/۰۵۴	۴	۵۰
۱/۷۷	۰/۸۹۰۱	۲۲۶۷/۸	۰/۱۱۷	۸	۲۵
۳/۶۴	۰/۸۰۱۳	۲۳۳۶/۶	۰/۱۵۸	۱۲	۲۵

مدل آدامز-بوهارت^۱ بر مبنای تئوری سرعت واکنش سطحی است. این مدل برای شرح قسمت های اولیه منحنی شکست، مطابق رابطه ۱۲، استفاده شد [۲۴، ۳۳ و ۳۴]

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0} \quad (12)$$

که در این رابطه C_t و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت مورد انتظار محلول در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر، Z نشان دهنده ارتفاع بستر ستون بر حسب سانتی متر، U_0 سرعت ظاهری بر حسب سانتی متر بر دقیقه، N_0 ظرفیت جذب در مدل آدامز-بوهارت بر حسب میلی گرم در لیتر و K_{AB} ثابت سرعت جذب سطحی بر حسب $L/mg.min$ هستند. محدوده زمانی t باید از آغاز تا پایان نقطه شکست در نظر گرفته شود. مقادیر N_0 و K_{AB} از ترسیم (C_t/C_0) نسبت به t در تمام سطوح جریان و غلظت محلول کادمیم ورودی، قابل محاسبه است (جدول ۴). در شکل ۴ منحنی های شکست، نشان دهنده انطباق داده های تجربی و خطوط تئوری هستند.

با توجه به مدل آدامز-بوهارت، درصد خطای متوسط (ε) از رابطه ۱۳ قابل محاسبه است که نشان دهنده انطباق بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده C_t/C_0 است

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(C_t/C_0)_{exp} - (C_t/C_0)_{theo}}{(C_t/C_0)_{exp}} \right]^2}{N} \times 100 \quad (13)$$

که در این رابطه N مشخصه تعداد آزمایش ها است.

¹ Adams-Bohart

جدول ۳ نشان می‌دهد که بیشترین نرخ جذب در بیشترین غلظت فلز حاصل شده و حداکثر ظرفیت جذب در غلظت‌های ورودی ۵، ۲۵، و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برابر ۳/۷۱، ۱۵/۹ و ۱۷/۰۳ میلی‌گرم بر گرم است. نیروی محرک در پدیده جذب، اختلاف غلظت بین یون‌های کادمیم موجود در محلول و روی سطح جذب است. آکسو و جونن نیز در سال ۲۰۰۴، اعلام داشتند که اختلاف پتانسیل بین یون‌های آلانینده و سطح جذب، عامل اصلی جذب است و با افزایش این اختلاف، نیروی محرک جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۴]. در نتیجه، نیروی محرک زیاد حاصل از غلظت بالای یون‌های فلزی عاملی مهم در کارایی بهتر ستون است. حداکثر ظرفیت جذب N_0 با افزایش غلظت یون‌های کادمیم افزایش می‌یابد. شکل‌های ۷ و ۸ نشانگر تطابق خوبی بین داده‌های پیش‌بینی شده و غلظت‌های نرمالیز شده در تمامی دبی‌ها و غلظت‌های کادمیم هستند. در نتیجه مدل به‌دست آمده و ثوابت ارزیابی شده را می‌توان برای طراحی ستون‌ها در محدوده دبی‌ها و غلظت‌های مختلف کاربردی استفاده کرد.

۴- نتیجه‌گیری

کارایی مناسب لופا به‌عنوان جاذب طبیعی در حذف کادمیم از محلول‌های آبی، به‌خوبی در این پژوهش نشان داده شد. در ادامه نتایج مهم این پژوهش آورده شده است:

۱- حذف کادمیم از محلول‌های آبی به‌شدت به pH محلول، مقدار

۵- مراجع

1. Iqbal, M., and Edyvean, R.G.J. (2005). "Loofa sponge immobilized fungal biosorbent: A robust system for cadmium and other dissolved metal removal from aqueous solution." *J. of Chemosphere*, 61(4), 510-518.
2. Wang, F.Y., Wang, H., and Ma, J.W. (2010). "Adsorption of Cadmium(II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent- Bamboo Charcoal." *J. of Hazard. Mater.*, 177, 300-306.
3. Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2005). "Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk." *J. of Hazard. Mater.*, 129(1/3), 253-259.
4. Ozturk, N., and Kavak, D. (2005). "Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies." *J. of Hazard. Mater.*, 127, 81-88.
5. Demir, H., Top, A., Balkose, D., and Ulku, S. (2008). "Dye adsorption behavior of Luffa Cylindrica fibers." *J. of Hazard Mater*, 153, 389-394.
6. Obboh, I.O., and Aluyor, E.O. (2009). "Luffa Cylindrica-an emerging cash crop." *African J. of Agricultural Research*, 4, 684-688.
7. Umpuch, C., Bunmanan, N., Kueasing, U., and Kaewsan, P. (2011). "Adsorption of Lead from synthetic solution using Luffa Charcoal." *J. of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 5, 9-24.
8. Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., and Serarols, J. (2006). "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste." *J. of Sep. Purif. Technol.*, 50, 132-140.
9. Doyurum, S., and Celik, A. (2006). "Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake." *J. of Hazard. Mater.*, B., 138, 22-28.

جاذب و غلظت اولیه کادمیم وابسته است. بیشینه ظرفیت جذب در pH برابر ۷ به‌دست آمد. همچنین افزایش در مقدار جاذب به افزایش جذب کادمیم منجر شد.

۲- هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر برای توصیف داده‌ها و برآورد پارامترهای مدل مناسب است. البته مدل لانگمیر با داده‌های جذب مطابقت بیشتری داشت و ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای (q_0) بر اساس این مدل ۶/۷۱۱ میلی‌گرم در گرم در شرایط بهینه یعنی pH برابر ۷، مقدار جاذب برابر ۱/۰۵ گرم در هر ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول و زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. بنابراین فرایند جذب کارآمد و دارای ماهیت فیزیکی است.

۳- آزمایش‌های ستونی نشان داد که جذب یون‌های کادمیم بر روی لופا بستگی به سرعت جریان و غلظت کادمیم ورودی دارد و داده‌ها به‌خوبی با مدل آدامز-بوهارت مطابقت دارند. با مقایسه روش پیوسته و ناپیوسته، نتیجه گرفته شد که روش ستونی به‌طور مؤثرتری از خاصیت اتصالی جاذب و کادمیم بهره‌برداری می‌کند، بنابراین کارایی جذب بالاتری دارد.

۴- نتایج نشان می‌دهد که می‌توان از لופا به‌عنوان یک جاذب مؤثر، کم‌هزینه و قابل دسترس بدون نیاز به اصلاح و تیمار کردن برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی استفاده کرد.

توصیه می‌شود برای حذف کادمیم از آب شرب، اقدام به طراحی و ساخت راکتوری از جاذب لופا، با ابعاد بزرگ‌تر شود تا بتوان دبی تصفیه را افزایش داد و فناوری حذف را کاربردی کرد.

10. Huang, X., Gao, N., and Zhang, Q. (2007). "Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption on oxidized granular activated carbon." *J. of Env. Sci.*, 19, 1287-1292.
11. Ofomaja, A.E., and Ho, Y.S. (2007). "Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal." *J. of Hazard. Mater.*, 139(2), 356-362.
12. Bulut, Y., and Tez, Z. (2007). "Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond." *J. of Hazard. Mater.*, 149, 35-41.
13. Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2006). "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk." *J. of Bioresour. Technol.*, 97, 104-109.
14. Sharma, N., Kaur, K., and Kaur, S. (2009). "Kinetic and equilibrium studies on the removal of Cd²⁺ ions from water using polyacrylamide grafted rice (*Oryza sativa*) husk and (*Tectonagrandis*) saw dust." *J. of Hazard. Mater.*, 163, 1338-1344.
15. Singh, K.K., Singh, A.K., and Hasan, S.H. (2006). "Low cost biosorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies." *J. of Bioresour. Technol.*, 97, 994-1001.
16. Mohan, D., Pittman, Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., and Gong, H. (2007). "Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production." *J. of Colloid Interface Sci.*, 310, 57-73.
17. Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M. (2008). "Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics." *J. of Chem. Eng. Process.*, 47, 1269-1280.
18. Akhtar, N., Iqbal, J., and Iqbal, M. (2003). "Microalgal- Luffa sponge immobilized disc: A new efficient biosorbent for removal of Ni(II) from aqueous solution." *J. of Lett. Appl. Microbiol.*, 153, 37-49.
19. Weber, W.J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley and Sons Inc., New York.
20. Rao, M., Pavwate, A.V., and Bhole, A.G. (2002). "Removal of Cr and Ni from aqueous solution using bagasse and fly ash." *J. of Waste Manage.*, 22, 821-830.
21. Aly, A.S., Jeon, B.D., and Park, Y.H. (1997). *Preparation and evaluation of the chitin derivatives for wastewater treatments*, John Wiley and Sons, Inc., USA.
22. Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R.S., Ramesh, T., and Singh, T.S.A. (2012). "Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column." *J. of Urban and Environmental Engineering*, 6, 18-29.
23. Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., and Guo, S., (2004). "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution." *J. of Water Research*, 38, 2643-2650.
24. Aksu, Z., and Gonen, F. (2004). "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves." *J. of Process Biochem.*, 39, 599-613.
25. Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., and Velan, M. (2005). "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*." *J. of Hazard. Mater.*, 125, 121-129.
26. Ko, D.C.K., Porter, J.F., and McKay, G. (2000). "Optimised correlations for the fixed bed adsorption of metal ions on bone char." *J. of Chem. Eng. Sci.*, 55, 5819-5829.
27. Ozer, A., Tanyıldızı, M.S., and Tumen, F. (1988). "Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp." *J. of Environ. Technol.*, 19, 1119-1125.
28. Bhattachary, A.K., and Venkobachar, C. (1984). "Removal of cadmium by low cost adsorbents." *J. Environ. Eng.*, 110, 110-122.

29. Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., and Mokaddem, H. (2010). "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics." *J. of Hazard. Mater.*, 184, 126-134.
30. Tewari, N., Vasudevan, P., and Guha, B.K. (2005). "Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucorhiemalis*." *Biochem. Eng. J.*, 23, 185-192.
31. Malkoc, E., Nuhoglu, Y., and Abali, Y. (2006). "Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercusithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves." *Chem. Eng. J.*, 119, 61-68.
32. Vinodhini, V., and Das, N. (2010). "Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust." *J. of Desalination*, 264, 9-14.
33. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Kumar Garg, V. (2005). "Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies." *J. of Hazard. Mater.*, 125, 211-220.
34. Liao, X., Zhang, M., and Shi, B. (2004). "Collagen-fiber-immobilized tannins and their adsorption of Au(III)." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2222-2227.
35. Sivakumar, P., and Palanisamy, P.N. (2009). "Adsorption studies of basic Red 29 by a non-conventional activated carbon prepared from *Euphorbia antiqorum* L." *Int. J. of Chem. Tec. Research*, 1, 502-510.
36. Baek, K., Song, S., Kang, S., Rhee, Y., Lee, C., Lee, B., Hudson, S., and Hwang, T. (2007). "Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed." *J. of Ind. Eng. Chem.*, 13, 452-456.
37. Zheng, W., Li, X.M., Wang, F., Yang, Q., Deng, P., and Zeng, G.M. (2008). "Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca: A food waste." *J. of Hazard. Mater.*, 157, 490-495.