

## کارایی زئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از ستون جذب بستر ثابت در آبخوان ورامین (ایران، استان تهران)

محمد نخعی<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا مختاری<sup>۲</sup>، وحید وطن پور<sup>۳</sup>، خلیل رضایی<sup>۴</sup>

- ۱- استاد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.
- ۲- دانشجوی دکتری آب‌های زیرزمینی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.
- ۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.
- ۴- دانشیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

\* نویسنده مسئول: [nakhaei@khu.ac.ir](mailto:nakhaei@khu.ac.ir)

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۵/۲۰

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۲۸

### چکیده

در چند دهه اخیر آلودگی ناشی از فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی به‌عنوان یک مشکل عمده زیست‌محیطی شناخته شده است. در این پژوهش به‌منظور بررسی توانایی زئولیت کلینوپتیلولیت به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه برای حذف یون‌های فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت در منطقه ورامین، که دارای غلظت بالاتر نسبت به حد مجاز شاخص‌های استاندارد شرب هستند، در سیستم‌های جذب پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی ویژگی‌های مواد جاذب، تشخیص ساختار بلوری، جنس و درصد کانی‌ها و بررسی غلظت عناصر، آزمایش‌های طیف‌سنجی پرتو ایکس، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی، استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و آنالیز برونر، امت و تلر جهت بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه مواد، انجام گردید. مطالعات جذب تعادلی با استفاده از آزمایش‌های ناپیوسته برای تجزیه و تحلیل ظرفیت جذب کلینوپتیلولیت انجام شد. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیخ بر داده‌ها برازش یافت و تأثیر غلظت اولیه محلول در pH مختلف با استفاده از آزمایش‌های جذب تعیین و برای اعتبارسنجی داده‌های اندازه‌گیری شده، از پارامترهای آماری برازش مانند ریشه میانگین مربع خطا و ضریب رگرسیون استفاده گردید و مدل لانگمویر برازش بهتری با داده‌های جذب عناصر فوق نشان داد. در انجام آزمایش‌های پیوسته، ارتفاع لایه ثابت کلینوپتیلولیت ۴۰ سانتی‌متر، قطر ستون ۴ سانتی‌متر و اندازه ذرات ۰/۴۲ تا ۰/۸۴ میلی‌متر و همچنین نرخ حجمی جریان ۱/۶۵ میلی‌لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. منحنی‌های رخنه ترسیمی با داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های توماس و یون نلسون دارای تطابق بالایی بودند. این تحقیق نشان می‌دهد که کلینوپتیلولیت می‌تواند یک جاذب مؤثر برای حذف فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم و کبالت باشد. و دارای پتانسیل مناسب برای توسعه رویکردهای جدید تصفیه آب زیرزمینی آلوده در محل و حذف فلزات سنگین می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** آزمایش‌های ستون و پیمان‌های، ایزوترم‌های جذب، فلزات سنگین، کلینوپتیلولیت و منحنی رخنه.

### مقدمه

بی‌رویه از منابع آب، موضوع کیفیت منابع آب و آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست به موضوعی بسیار جدی و مهم تبدیل شده است. و آلودگی آب زیرزمینی یک چالش بزرگ برای

در چند دهه اخیر در بیشتر مناطق جهان به دلیل افزایش جمعیت و گسترش شهرنشینی، صنعتی شدن جوامع و استفاده

مولکولی و خواص کاتالیستی را به وجود می‌آورد. افزایش بار منفی روی سطح زئولیت‌ها، ناشی از جایگزینی ایزومرف سیلیسیوم به وسیله آلومینیوم در واحدهای اولیه ساختاری است (Bogdanov et al., 2009). در دو دهه اخیر، حذف فلزات سنگین با استفاده از مواد کم هزینه مورد بررسی زیادی قرار گرفته است که در این میان، کلینوپتیلولیت به علت ویژگی‌های نامبرده شده و کاربردهای گسترده محیطی، بهره‌برداری ساده و وجود ذخایر گسترده و در دسترس، مورد توجه تعداد زیادی از محققین قرار گرفته است (Galletti et al., 2018). از (Inglezakis et al., 2007) در مورد حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از کلینوپتیلولیت و بنتونیت به وسیله آزمایش پیمان‌های تحقیق نمودند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که در شرایط آزمایشگاهی برای حذف سرب، بنتونیت مؤثرتر از زئولیت و ذرات نانو زئولیت نسبت به زئولیت گرانول بسیار مؤثرتر است. همچنین مقدار جذب سرب با افزایش اسیدیته محلول افزایش می‌یابد. (Batjargal et al., 2011) در خصوص حذف کادمیوم، مس، سرب و روی با استفاده از زئولیت طبیعی مغولی به وسیله آزمایش‌های پیمان‌های و ستون تحقیق کردند. نتایج نشان داد حداکثر ظرفیت جذب زئولیت به ترتیب در سرب، روی، مس، و کادمیوم اتفاق افتاد و میزان ظرفیت جذب، به ظرفیت تبادل کاتیونی و pH محلول بستگی دارد و زئولیت مغولی می‌تواند به عنوان جاذب مناسب در محلول‌های آبی استفاده شود. (Taamneh and Sharadqah, 2017) در مورد روند جذب کادمیوم و مس با استفاده از زئولیت اردن به عنوان جاذب تحت تأثیر غلظت حجمی، زمان تماس و جرم‌های مختلف جاذب در حذف فلزات سنگین بررسی‌هایی انجام دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که، زئولیت طبیعی اردن جاذب کاربردی و مناسب برای حذف فلزات یونی کادمیوم و مس می‌باشد. (Pandová et al., 2018) در مورد جذب کاتیون‌های مس با استفاده از کلینوپتیلولیت در تصفیه فاضلاب تحقیق کردند. نتایج ارائه شده از جذب کاتیون‌های مس در منطقه اسلوواکی امیدوار کننده بود و اثربخشی زئولیت طبیعی با برخی از جاذب‌های مصنوعی شناخته شده، مقایسه گردید. (El-Azim and Mourad, 2018) در مورد حذف فلزات سنگین کادمیوم، آهن، نیکل به وسیله کلینوپتیلولیت با روش جذب پیمان‌های (اثر پارامترهای زمان تماس، مقدار جاذب، اندازه

جمعیت انسانی محسوب می‌شود (Li et al., 2022). امروزه به دلیل فعالیت‌های فزاینده در عرصه‌های متنوع صنعتی، کشاورزی و فناوری، انسان‌ها بیشتر از گذشته در معرض آلاینده‌های فلزات سنگین قرار گرفته‌اند. فلزات سنگین مانند مس، سرب، روی، کروم، کادمیوم و نیکل از شایع‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی است (Inglezakis et al., 2007).

با توجه به حلالیت بالای یون‌های این فلزات در محیط‌های آبی و تمایل به تجمع در اندام‌های موجودات زنده، حتی مقادیر کم این فلزات می‌تواند برای انسان و محیط زیست مضر باشد (Araissi et al., 2020). فاضلاب‌های حاصل از تولید و فرآیندهای صنعتی، حاوی مواد مختلف آلی و معدنی هستند. که در صورت عدم تصفیه به علت غیرقابل تجزیه زیستی، می‌تواند اثرات خطرناک و سمی برای انسان، گیاهان و حیوانات به وجود آورند (Inglezakis et al., 2007; El-Azim and Mourad, 2018).

برای تصفیه فاضلاب‌های آلوده حاوی فلزات سنگین می‌توان از روش‌های ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون، اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی و الکترودیالیز استفاده کرد (Batjargal et al., 2011). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان آن، یکی از پرکاربردترین روش‌هاست. در روش جذب، فلزات سنگین محلول در فاز مایع در سطح ذرات فاز جامد جذب شده و از فاز محلول خارج می‌شود. در نهایت عمل جذب باعث کاهش غلظت ماده حل شده در محلول می‌گردد.

زئولیت‌ها مواد معدنی آلوموسیلیکات هیدراته هستند که با توانایی فوق العاده در تبادل یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی با یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی مشخص می‌شوند. این کمپلکس کریستالی، زنجیره‌های سیلیکات گسترده و پیوسته‌ایی را بوجود می‌آورد که با توجه به نحوه اتصال و قرارگیری آن‌ها در کنار یکدیگر ساختار شبکه‌ای متخلخل سه بعدی از فضاهای خالی و حفره‌های قفسه مانند را تشکیل می‌دهند (Erdem et al., 2004; Aziz et al., 2021). وجود پرشمار این قفسه‌های کوچک خالی به همراه حضور برخی کاتیون‌های فلزی قلیایی و قلیایی خاکی با اتصال ضعیف، ویژگی‌های منحصر به فرد جذب، تعویض کاتیونی، غربال

باشد، بنابراین از ژئولیت طبیعی با درجه خلوص بالاتر استفاده شد. با توجه به گستردگی آبخوان ورامین و اهمیت منابع آب زیرزمینی، آب مورد نیاز اراضی کشاورزی منطقه به طور عمده از آب زیرزمینی و فاضلاب تصفیه شده جنوب تهران تأمین می‌شود. استفاده بیش از حد از منابع آب، خشکسالی‌های اخیر و آلودگی ناشی از فلزات سنگین، چالش‌های عمده‌ای را ایجاد کرده است. بنابراین جلوگیری از آلودگی منابع آب و کاهش مخاطرات ناشی از آن و اعمال هزینه‌های آتی جهت حذف فلزات سنگین بسیار ضروری است، انتشار آلودگی باعث محدودیت کاربرد آب می‌شود و محیط زیست را با تهدید جدی مواجه می‌سازد. در این پژوهش به علت سهولت دسترسی و درجه خلوص بالا از کلینوپتیلولیت معادن افتر سمنان استفاده شد. هدف اصلی این تحقیق، ارزیابی حذف و یا کاهش فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت موجود در آب زیرزمینی منطقه با استفاده از کلینوپتیلولیت در روش ستون یا پیوسته<sup>۱</sup> با بستری لایه ثابت در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

محدوده مطالعاتی ورامین در ۳۵ کیلومتری جنوب شرقی تهران قرار دارد و مساحت کل آن حدود ۱۶۴۲/۲ کیلومترمربع که ۱۰۸۹/۶ کیلومترمربع آن دشت و مابقی ارتفاعات را تشکیل می‌دهد. میانگین درجه حرارت و بارندگی سالیانه براساس ایستگاه هواشناسی امورآب ورامین به ترتیب ۱۶/۴ درجه سانتی‌گراد و ۱۸۷/۴ میلی‌متر است. براساس طبقه بندی آمبرژه این منطقه در محدوده آب‌وهوایی خشک قرار دارد. رخنمون سازندهای زمین شناسی در منطقه از قدیم به جدید شامل؛ آهک‌های ژوراسیک و کرتاسه، سازند کرج، سازند قرمز فوقانی، هزاردره، کهریزک و رسوبات دوره کوارترنری شامل تراس‌های آبرفتی قدیمی، رسوبات مخروط‌افکنه‌ای و رسوبات رودخانه‌های عهد حاضر بوده که از لحاظ گسترش دارای ضخامت قابل توجهی می‌باشد، به طوری که مخازن آب زیرزمینی مناسبی را ایجاد کرده است (شکل ۱ شکل ۱).

ذرات، اثر pH و غلظت اولیه یون فلزی) آزمایش‌هایی انجام دادند. نتایج نشان داد، با کاهش اندازه ذرات ژئولیت، بازده جذب افزایش یافته و جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه اول انجام می‌گیرد. و بیشترین راندمان حذف به ترتیب، مربوط یون‌های آهن، کادمیوم و نیکل بود. (Aghel et al. (2020 در خصوص استفاده از کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده برای حذف کادمیوم و سرب از فاضلاب پالایشگاه نفت در لایه جاذب مطالعه نمودند. نتایج نشان داد، زمانی که غلظت فلزات و دوز جاذب بیشترین و نرخ جریان در کمترین مقدار بود، بالاترین سطح حذف کادمیوم و سرب با استفاده از هر دو جاذب حاصل شد. با این حال، جاذب اصلاح شده توانایی بالاتری در حذف فلزات داشت. (Galletti et al. (2020 در خصوص حذف یون‌های فلزی روی و کادمیوم از پساب با استفاده از کلینوپتیلولیت در سیستم جذب پیمان‌های تحقیق کردند. نتایج این پژوهشگران نشان داد بعلا مکانیزم جذب متفاوت در حضور یک یون فلزی، ژئولیت میل بیشتری برای جذب کادمیوم داشت و در حضور همزمان دو فلز، تمایل بیشتری به جذب یون فلز روی نشان داد.

در جدول ۱ خلاصه پیشینه تحقیق، دستاوردهای و نتایج حاصله به اختصار شرح داده شده است. کارایی کلینوپتیلولیت‌های طبیعی مناطق مختلف در حذف فلزات سنگین، به دلیل متغیر بودن ترکیب شیمیایی، ثابت و پایدار نمی‌باشد و ناخالصی موجود در آن به طور قابل توجهی بر بررسی رفتار جذب و مکانیسم آن تأثیر می‌گذارد (سلیمانی قره‌گل و همکاران، ۱۴۰۰). بدین دلیل برخی محققین از ژئولیت‌های مصنوعی و یا اصلاح شده (با استفاده از اسید کلریدریک، نمک‌های معدنی یا مواد آلی فعال در سطح و ...) جهت حذف آلاینده‌های موجود صرفاً با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی اقدام نموده‌اند. اگرچه ژئولیت‌های طبیعی در مقایسه با ژئولیت‌های مصنوعی نرخ جذب کمتری دارند، اما بسیار ارزان‌تر و به راحتی در دسترس است. با توجه به اینکه کاربرد آزمایشگاهی این تحقیق بایستی در بخش صحرایی قابل تعمیم

<sup>1</sup> Column Experiment

جدول ۱- خلاصه پیشینه تحقیق در خصوص کارهای انجام شده قبلی و دستاوردهای آن‌ها.  
Table 1- Summary of the research history regarding the previous works and their achievements.

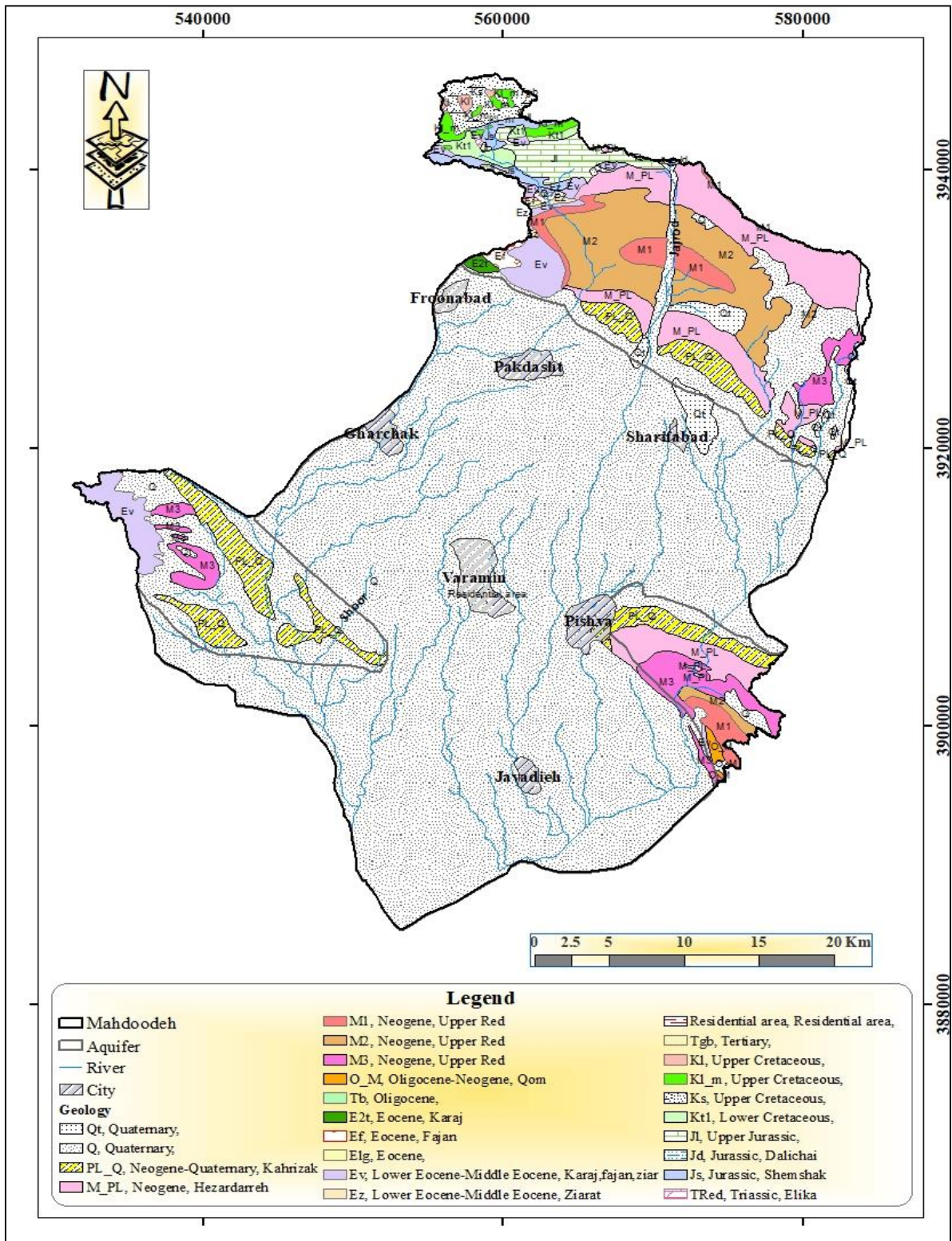
No.	Authors	Subject	Results
1	Inglezakis et al. (2007)	Removal of lead from aqueous solutions using clinoptilolite and bentonite by batch experiment	In laboratory conditions, bentonite is more effective than zeolite for lead removal, and nano zeolite particles are much more effective than granular zeolite. Also, the amount of lead absorption increases with increasing acidity of the solution.
2	Batjargal et al. (2011)	Removal of cadmium, copper, lead and zinc using Mongolian natural zeolite by column and batch tests.	The maximum adsorption capacity of zeolite occurred in lead, zinc, copper, and cadmium, respectively. The adsorption capacity depends on the cation exchange capacity and pH of the solution, and Mongolian zeolite can be used as a suitable adsorbent in aqueous solutions.
3	Taamneh and Sharadqah (2017)	Removal of heavy metals (cadmium and copper) using Jordanian natural zeolite with a batch method	Absorption of cadmium and copper using zeolite was evaluated under the influence of concentration, contact time and different adsorbent masses in the removal of heavy metals. The results showed that Jordanian natural zeolite is a suitable adsorbent for the removal of ionic metals cadmium and copper.
4	El-Azim & Mourad (2018)	Removal of heavy metals cadmium, iron, nickel by clinoptilolite with batch adsorption method (effect of contact time parameters, amount of adsorbent, particle size, effect of pH and initial metal ion concentration)	By reducing the size of zeolite particles, the absorption efficiency increased and the absorption was done in the first 120 minutes. The highest removal efficiency was related to iron, cadmium and nickel ions, respectively, and it was found that natural zeolites have a great potential to remove cationic heavy metals from industrial wastewater.
5	Pandová et al. (2018)	Adsorption of copper cations using clinoptilolite in wastewater treatment using batch adsorption system	Wastewater from some industrial activities contains dangerous metals. The results showed that although natural zeolites have a lower absorption rate than synthetic ones, they are much cheaper and available. Adsorption of copper cations by clinoptilolite in the Slovak region was very promising and has a good effect.
6	Aghel et al. (2019)	Using Iranian clinoptilolite modified by hydrochloride to remove cadmium and lead from the effluent of Kermanshah oil refinery.	The use of modified clinoptilolite to remove cadmium and lead in the column test at ambient temperature, when the concentration of heavy metals and adsorbent dose increase and the flow rate decreases, the highest level of cadmium and lead removal is achieved.
7	Galletti et al. (2020)	Removal of zinc and cadmium metal ions from wastewater using clinoptilolite in batch adsorption system	To check the adsorption capacity, different concentrations of zinc and cadmium and different amounts of adsorbent were used. Due to the different adsorption mechanism in the presence of a metal ion, zeolite showed a greater tendency to absorb cadmium and in the simultaneous presence of two metals, it showed a greater tendency to absorb zinc metal ion.

زیرزمینی افزایش یافته است. هم‌پای بحث کمیت، کیفیت این منابع نیز از طرق مختلف در معرض آلودگی قرار دارد. گسترش فعالیت‌های صنعتی از یک سو و افزایش بی‌رویه جمعیت و تولید انبوه پسماندها و ضایعات از سوی دیگر، اغلب کیفیت منابع آب زیرزمینی را مورد تهدید جدی قرار داده است. از طرف دیگر، استفاده از آب‌های با کیفیت پایین‌تر نظیر پساب تصفیه‌خانه فاضلاب و ورود پساب کاملاً آلوده برخی از صنایع فلزی، رنگ‌سازی، پلاستیک، جوشکاری، آبکاری فلزات، باتری‌سازی، کارخانجات تغلیظ‌کننده اسید، صنایع شیشه‌سازی، دباغی و صنایع نظامی پارچین، به‌دشت ورامین همراه با مصرف کود و سموم بیش از حد در بخش کشاورزی، آلودگی غرب منطقه به فلزات سنگین را در پی داشته و در آینده نزدیک

در شمال دشت، رسوبات مخروط افکنه‌ای دانه درشت به‌صورت یکنواخت و با ضخامت نسبتاً زیاد در ناودیس شمالی انباشته شده و تشکیل آبخوان آزاد را داده، لیکن از مرکز دشت به‌سمت جنوب به‌دلیل تداخل رسوبات سیلتی، رسی با درصد زیاد و نفوذپذیری کم و ضخامت‌های متغیر در بین آبرفت‌های نسبتاً دانه درشت‌تر و نفوذپذیرتر در ناودیس جنوبی، باعث تشکیل آبخوان‌های سطحی و عمیق آزاد به‌صورت مجزا گردیده است (عطارزاده و همکاران، ۱۳۹۴).

این دشت به‌دلیل ظرفیت‌های قابل ملاحظه اقتصادی و اجتماعی، به‌ویژه در زمینه توسعه فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی از سال‌های گذشته همواره مورد توجه بوده و در شرایط حاضر، بحران منابع آب متأثر از بهره‌برداری بی‌رویه از آب

میزان آلودگی فلزات سنگین در منابع آب و خاک افزایش خواهد یافت.



شکل ۱ - نقشه زمین‌شناسی محدوده مطالعاتی ورامین (برگرفته از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ ورامین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور).

Figure 1 - Geological map of the Varamin study area (taken from the 1:100,000 map of Varamin, Iran's Geological and Mineral Exploration Organization).

### تعیین محل و زمان نمونه برداری از منابع آب

برای تعیین محل‌های مناسب نمونه برداری آب، در شناسایی اولیه گسترده مطالعاتی پارامترهای هدایت الکتریکی EC، pH و دما در هر محل اندازه‌گیری و ثبت شد. بر این اساس با در نظر داشتن مسیر جریان آب زیرزمینی، مسیل‌ها و مجاری آب‌های سطحی در دشت، پراکنندگی نقاط نمونه‌برداری به گونه‌ای انتخاب شده، که نشان‌دهنده روند تغییرات کیفی منابع آب زیرزمینی باشد. در مجموع در ۳۲ محل، نمونه برداری آب، از چاه‌ها انجام گردید که موقعیت آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های برداشت شده از چاه‌ها در آبان ماه سال ۱۳۹۸ و اردیبهشت ماه سال ۱۳۹۹ غلظت یون‌های فلزات سنگین در تعدادی از چاه‌ها بیش از حد مجاز اندازه‌گیری شده است (جدول ۲).

حد مجاز فلزات سنگین بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2008) و استاندارد ۱۰۵۳ آب آشامیدنی ایران (۱۳۷۶) مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران در نظر گرفته شده و برای حداکثر مجاز کبالت مقداری مشخص نگردیده است. مقدار حد قابل قبول کبالت در آب آشامیدنی ۵۰ ppb تعیین شده است (Gupta et al., 2011; Förstner and Wittmann, 2012).

### تهیه و آماده سازی زئولیت

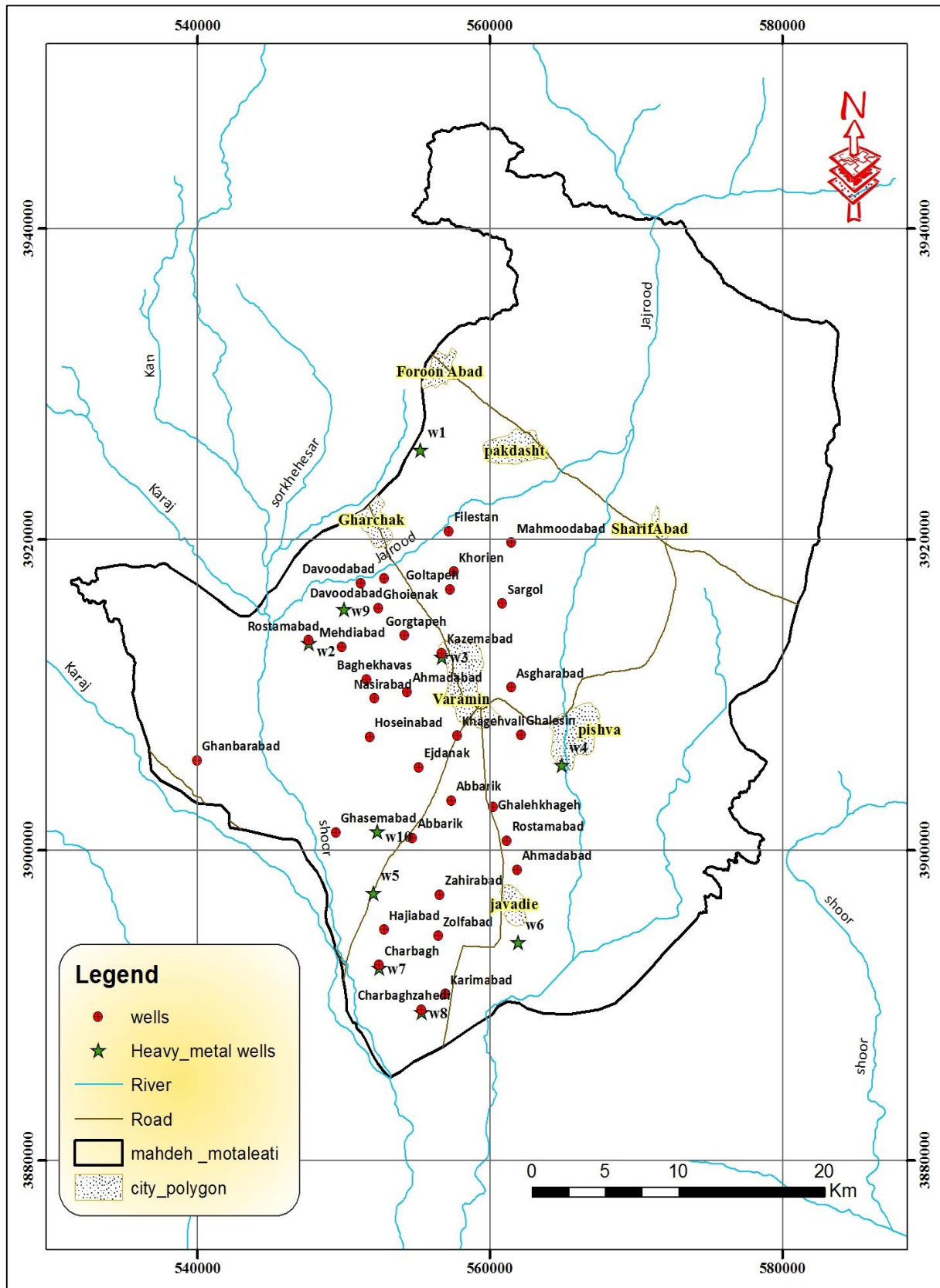
ذخایر زئولیت استان سمنان در افق‌های سنگ‌های آتشفشانی رسوبی مربوط به دوره ائوسن، از ۸۵ تا ۹۵ درصد

کلینوپتیلولیت، تشکیل شده است. بر اساس شواهد زمین شناسی و کانی‌شناسی، زئولیت‌ها از دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی اسیدی تشکیل شده‌اند. بیشتر ذخایر زئولیت در این منطقه حاوی کلینوپتیلولیت، هیولاندیت همراه با کلسیت، ارتوکلاز، پلازیوکلاز، کوارتز، کانی‌های رسی، بیوتیت و شیشه‌های آتشفشانی است (Behin et al., 2019). با توجه به وجود معادن عظیم زئولیت در ایران و سهولت دسترسی و خلوص بالا از زئولیت‌های معادن افتر واقع در جنوب‌شرقی سمنان به‌عنوان جاذب، استفاده شد. پس از انتقال نمونه زئولیت به آزمایشگاه، فرآیندهای مختلفی بر روی آن انجام شد. ابتدا کانی زئولیت با دستگاه سنگ‌شکن آزمایشگاهی خرد شده و برای پودر کردن آن‌ها جهت همگن‌سازی از دستگاه آسیا میله‌ای (شکل ۳ شکل ۳) استفاده شد. سپس با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با مش ۴۰، ذرات زئولیت به اندازه‌های ۰/۸۴ - ۰/۴۲ میلی‌متر (مش ۴۰-۲۰) تهیه و پس از مش بندی، جهت حذف ذرات خاک و گرد و غبار، زئولیت را با آب معمولی شبکه آب شهری و سپس با آب مقطر شسته و در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در تماس با آب مقطر قرار داده شد تا املاح و ناخالصی‌های محلول نمونه زئولیت حذف شود. درنهایت زئولیت در دمای ۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد در اون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (شکل ۴).

جدول ۲- غلظت فلزات سنگین (ppb) در چاه‌های نمونه‌برداری منابع آب زیرزمینی دشت ورامین در سال ۹۹-۹۸.

Table 2- Concentration of heavy metals (ppb) in sampling wells of ground water resources of Varamin plain in 2018-2019.

Code Station	UTM x	UTM y	Zn	Cd	Co	Cu	Mn	Pb	Cr	Fe
w1	555254	3925761	3.93	2.16	7.94	3.34	1.65	5.16	2.09	21.72
w2	547660	3913324	6.91	1.79	37.60	7.23	36.83	22.12	6.39	106.40
w3	556756	3912437	3.20	5.81	0.00	1.02	0.00	0.00	3.99	15.79
w4	564931	3905456	2.16	8.00	0.00	2.15	6.18	0.00	1.03	43.07
w5	552049	3897205	8.27	0.36	90.54	5.63	16.07	28.74	8.83	149.87
w6	561951	3894072	6.38	0.06	0.32	5.04	0.00	0.00	9.67	103.94
w7	552480	3892412	4.47	1.00	51.17	3.15	12.71	22.03	2.53	76.45
w8	555352	3889575	11.13	0.34	19.74	3.81	88.16	35.54	2.30	185.94
w9	550050	3915500	31.92	4.54	4.52	3.66	0.00	4.77	0.83	32.75
w10	552315	3901202	17.82	0.03	181.6	9.82	28.39	62.36	20.40	236.09
Limit of heavy metals (ppb)			3000	3	50	2000	500	10	50	300



شکل ۲- موقعیت نقاط نمونه برداری از چاه های بهره برداری در آبخوان ورامین.  
Figure 2- The location of sampling points from exploitation wells in Varamin aquifer.



شکل ۳- انواع دستگاه‌های خردایش (آسیاب میله‌ای، آسیاب گلوله‌ای و سنگ‌شکن) و الک‌های آزمایشگاهی.  
Figure 3- Types of crushing devices (rod crusher, ball crusher and stone crusher) and laboratory sieves.



شکل ۴- ذرات زئولیت با اندازه‌های ۰/۸۴ - ۰/۴۲ میلی‌متر و اندازه کوچکتر از ۰/۴۲ میلی‌متر.  
Figure 4- Zeolite particles with sizes of 0.42-0.84 mm and smaller than 0.42 mm

، XRF، JCP-MS، BET و FESEM نیز بر روی آن انجام

گردید.

براساس آنالیزهای انجام گرفته مشخصات فیزیکی زئولیت شامل: وزن مخصوص ظاهری و وزن مخصوص ذرات جامد به ترتیب ۰/۸ و ۱/۴۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، تخلخل کل ۴۵ درصد، اندازه ذرات ۰/۴۲ میلی‌متر، ظرفیت تبادل یونی ۲/۵۶ میلی‌اکی‌والان برگرم تعیین شد (جدول ۳).

#### تعیین خصوصیات آزمایشگاهی نمونه زئولیت

جهت تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زئولیت؛ نظیر تخلخل کل، وزن مخصوص ظاهری، وزن مخصوص ذرات جامد، pH، مساحت سطح ویژه نمونه، سختی، ظرفیت تبادل کاتیونی، تشخیص ساختار بلوری، جنس و درصد کانی‌ها و بررسی غلظت عناصر، نمونه به آزمایشگاه ارسال و آزمایش‌های XRD



جدول ۳- مشخصات فیزیکی زئولیت (کلینوپتیلولیت).

Table 3- Physical characteristics of zeolite (clinoptilolite).

Physical Properties	Value
Apparent Bulk Density	0.8 g/cm <sup>3</sup>
Particle density	1.42 g/cm <sup>3</sup>
color	Green-cream and gray
Cation (CEC) Exchange Capacity	2.56 meq/g
Porosity	45%
Al/Si Ratio	5.9
Hardness	4 - 5 mohs
Particle Size	0.42 mm
Surface area	32.9 m <sup>2</sup> /g (BET)
Sample Surface area	42.46 m <sup>2</sup> /g (Langmuir)
Total pore volume $\rho/\rho=0.813$	0.205 cm <sup>3</sup> /g

نهایت با توجه به غلظت اولیه و نهایی، تغییرات میزان جذب نهایی در مقابل غلظت نهایی محلول به دست می آید، که به آن ایزوترم گفته می شود. مقدار فلز جذب شده توسط جاذب از تفاوت بین غلظت فلز اولیه و میزان غلظت فلز در حالت تعادل تعیین و سپس مقدار درصد جذب<sup>۲</sup> و ظرفیت جذب<sup>۴</sup> محاسبه شد (Pandey et al., 2020).

#### آزمایش های جذب با استفاده از روش پیوسته یا ستون<sup>۵</sup>

به منظور مطالعه و شبیه سازی فرایندهای موثر بر انتقال مواد محلول در زون اشباع و غیراشباع باید ستون هایی ساخته شوند. در ساخت ستون های خاک باید موضوعات تکنیکی از جمله؛ حضور و عدم حضور ماکروپورها، مسیرهای ترجیحی جریان، تزریق غیرایده آل و رژیم های رطوبتی غیرواقعی، که بر نتیجه آزمایش موثرند، مدنظر قرار گیرد (Lewis, 2010). در انتخاب جنس ستون، مقاومت ساختاری، میزان واکنش پذیری با مواد محلول، شفافیت مورد نیاز، سهولت نصب و دردسترس بودن در نظر گرفته می شود (Lewis and Sjöstrom, 2010). بنابراین در انجام آزمایش، جنس ستون پلکسی گلاس انتخاب شد. تصویر شماتیک انجام آزمایش ستون و ستون ساخته شده در این مطالعه در شکل ۵ نشان داده شده است.

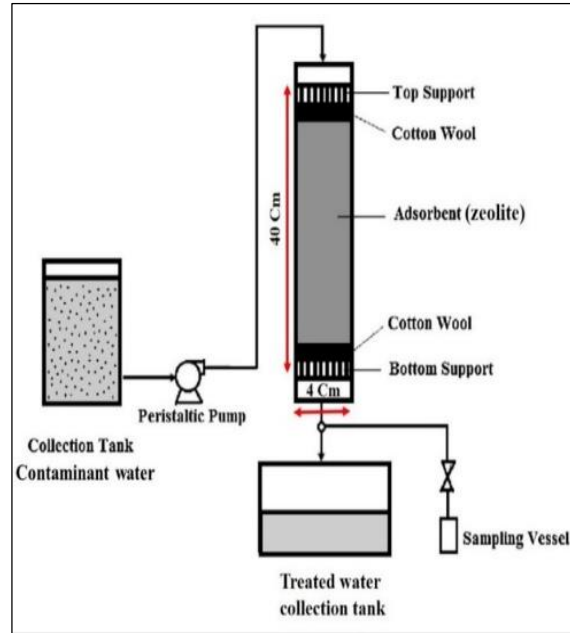
#### آماده سازی محلول های سرب، کادمیوم و کبالت برای انجام آزمایش های جذب با روش ناپیوسته<sup>۲</sup>

بر اساس کار انجام شده به وسیله Nakhaei et al. (2023) محلول های سرب، کادمیوم و کبالت (به صورت تک عنصری و مجزی) با غلظت های ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و حجم ۵۰ میلی لیتر محلول با استفاده از نیترات سرب Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>، نیترات کادمیوم Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O و نیترات کبالت Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ساخت شرکت مرک آلمان، تهیه شد. محیط ثابت و برابر ۲۵ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. این مطالعه با استفاده از غلظت های مختلف محلول های سرب، کادمیوم و کبالت (به صورت تک عنصری) به میزان ۱، ۱/۵، ۳/۵، ۶، ۸/۵، ۱۰، ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر در سه pH به میزان ۶، ۷ و ۸ انجام شد. با توجه به اینکه PH آب زیرزمینی منطقه بین ۶/۷۵ تا ۷/۹ متغیر است. در این راستا pH محلول با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مول و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مول و همچنین استفاده از دستگاه pH متر، پایدار و ثابت نگهداشته شده است.

در مطالعات جذب تعادلی مقدار مشخصی از جاذب را در چند فلاسک با غلظت های متفاوتی از ماده آلاینده قرار می دهند و به آن ها زمان کافی می دهند تا حداکثر جذب اتفاق بیافتد. در

<sup>4</sup> Adsorption capacity  
<sup>5</sup> Column Experiment

<sup>2</sup> Batch Experiment  
<sup>3</sup> Adsorption Percentage



شکل ۵ تصویر شماتیک انجام آزمایش ستون و ستون ساخته شده در این تحقیق.  
Figure 5 Schematic image of the column test and column made in this research.

آسان‌ترین روش جریان یک بعدی برای تخمین ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی یک محیط متخلخل، آزمایش ستون خاک است. در این آزمایش یک ماده ردیاب در طول نمونه حرکت می‌کند که غلظت منتشر شده به‌عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. در آزمایش ستون خاک برای جریان یک‌بعدی و محیط متخلخل هموژن و ایزوتروپ به‌صورت معادله ۱ است (Fetter et al., 2017).

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

که در آن،  $D$  ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی ( $L^2T^{-1}$ )،  $C$  غلظت ماده محلول در ستون ( $ML^{-3}$ )،  $v_x$  سرعت حرکت آب ( $LT^{-1}$ ).

همچنین حل تحلیلی معادله انتقال ماده حل شده در حالتی که منبع نقطه‌ای به‌صورت پیوسته و یک‌بعدی باشد، رابطه ۱ به معادله ۲ تبدیل می‌شود (Fetter et al., 2017).

$$C = \frac{C_0}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad (2)$$

که در آن؛  $t$  زمان آزمایش،  $L$  طول ستون،  $C$  غلظت مواد محلول پس از گذشت زمان،  $C_0$  غلظت اولیه مواد محلول.

### منحنی شکست یا رخنه<sup>۶</sup>

یکی از معمول‌ترین، روش‌های مستقیم توصیف معادله جابجایی-پراکندگی<sup>۷</sup> در حالت یک بعدی، آزمایش کلاسیک است. در این آزمایش ابتدا ستون پر شده از مواد با دانه‌های یکنواخت از آب اشباع می‌شود و جریان آب در شرایط پایدار از آن عبور می‌کند. سپس در زمان  $t_0$ ، از سطح بالای ستون یک ماده ردیاب غیر واکنشی<sup>۸</sup> با غلظت ثابت  $C_0$  به‌طور پیوسته همراه جریان آب وارد ستون می‌شود. فرض بر آن است که غلظت ماده ردیاب در سرتاسر ستون قبل از ورود ماده ردیاب به داخل آن صفر باشد. بدیهی است که محلول ردیاب پس از ورود به ستون شروع به جابجایی و پراکندگی می‌نماید و به‌تدریج جایگزین آب در ستون، می‌گردد. در شروع آزمایش، هنگامی که محلول ردیاب از سطح بالای ستون وارد آن شود، مرز بین آن و آب در ابتدای ستون، مشخص و قاطع است اما این مرز مشخص، ناپایدار و زودگذر است؛ زیرا فرآیندهای جابجایی و پراکندگی هیدرودینامیکی موجب اختلاط محلول ماده ردیاب و آب در ستون می‌گردند (محمودیان شوشتری، ۱۳۸۹).

<sup>8</sup> Conservative

<sup>6</sup> Breakthrough Curve

<sup>7</sup> Advection Dispersion Equation (ADE)

جذب شده، مساحت کل نمونه محاسبه خواهد شد. لذا این آزمایش بر اساس سنجش میزان حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده بر سطح نمونه در دمای ثابت است. با پیدایش دستگاه‌های مبتنی بر جذب فیزیکی، با استفاده از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده روی سطح ماده متخلخل در فشارهای نسبی متفاوت، اطلاعات بسیار مفیدی مانند تخلخل کل، سطح ویژه، حجم، اندازه و همچنین توزیع اندازه حفرات بر پایه روش جذب سطحی بدست می‌آید. با توجه تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش BET، سطح ویژه مخصوص و میانگین قطر خلل و فرج برای زئولیت مورد استفاده به ترتیب ۳۲/۸۹ مترمربع بر گرم و ۲۴/۹۳ نانومتر تعیین شد. همچنین نمودار ایزوترم‌های جذب-واجذبی حاصل از آن نشان داد که نمودار ایزوترم جذب سطحی از نوع IV است (Batonneau-Gener and Sachse, 2019) و ویژگی‌های برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده نسبتاً قوی و حفرات آن از نوع مزو تعیین گردید (Bae et al., 2010; Thommes et al., 2015; Ambroz et al., 2018).

#### نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب با استفاده از روش ناپیوسته

بر اساس کار Nakhaei et al. (2023) در خصوص کارایی کلینوپتیلولیت در حذف فلزات سنگین و نتایج حاصله از نمودارهای ایزوترم جذب، بیشترین ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) مربوط به سرب به میزان ۱۰/۲۵ میلی‌گرم بر گرم، کادمیوم به میزان ۸/۷۷ و کمترین ظرفیت جذب تعادلی مربوط به کبالت به میزان ۶/۹۴ میلی‌گرم بر گرم است. نتایج مربوط به بازدهی حذف فلزات سنگین نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، کادمیوم و کبالت راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که بازده حذف فلز سرب در غلظت‌های اولیه ۱ تا ۱۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر، از حدود ۹۳ درصد به حدود ۸۰ درصد در کادمیوم از ۸۸ درصد به حدود ۶۸ درصد و در کبالت از ۸۳ درصد به ۵۳ درصد در pH مختلف کاهش می‌یابد. برای ارزیابی و اعتبار-سنجی داده‌های اندازه‌گیری شده به وسیله روش‌های آزمایشگاهی و نیز غلظت یون‌های محاسبه شده به وسیله مدل‌های ریاضی از پارامترهای آماری برازش، ریشه میانگین مربع خطا<sup>۱۱</sup> (RMSE) و ضریب رگرسیون یا تبیین<sup>۱۲</sup> ( $R^2$ )

مقادیر انتشار و پراکندگی را می‌توان در آزمایشگاه با استفاده از ستون‌های جذب با بستردارای لایه ثابت در محیط‌های متخلخل، بررسی و تعیین کرد. معمولاً نتایج مطالعات ستون‌های جذب را به صورت منحنی غلظت نسبی  $C/C_0$  در مقابل تعداد حجم‌های منفذی<sup>۹</sup> جمع‌آوری شده در انتهای ستون (منحنی رخنه)، نشان می‌دهند (قه‌رمانی‌تبار و همکاران، ۱۳۹۷). یک حجم منفذی، برابر سطح مقطع ستون در طول آن در مقدار تخلخل محیط (ALn)، که همان مقدار ظرفیت ستون می‌باشد (Fetter et al., 2017).

#### نتایج و بحث

##### خصوصیات جاذب

بر اساس کار Nakhaei et al. (2023) برای شناسایی فازها، کانی‌شناسی و کریستالوگرافی از الگوی پراش پرتو اشعه ایکس کلینوپتیلولیت طبیعی استفاده شد. وجود هشت پیک شاخص در 2θ برابر با ۹/۵، ۱۰/۵۸، ۱۷/۰۵، ۲۲/۰۵، ۲۵/۷۵، ۲۷/۹، ۲۹/۷۵، ۳۱/۶ درجه را می‌توان به ساختار بلوری کلینوپتیلولیت نسبت داد، که با پیک‌های استاندارد کلینوپتیلولیت با شماره کارت JCPDS (۳۹-۱۳۸۳) مطابقت دارد (Pourshirband and Nezamzadeh, 2020). اکثر پیک‌ها از کانی‌های کلینوپتیلولیت، فلدسپات (آلبیت) و کوارتز تشکیل شده است (Medvidovič et al., 2005). آزمایش الگوی طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس نشان داد که میزان  $SiO_2$  حدود ۶۴/۷۴ درصد و LOI حدود ۱۳/۱۵ درصد و مجموع  $CaO$  و  $K_2O$  و  $Na_2O$  برابر ۶/۷۲ درصد و همچنین نسبت  $Si/Al$  برابر ۵/۹۸ می‌باشد. نتایج آنالیز حاکی از آن است که نمونه مورد نظر یک زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت می‌باشد. جهت بررسی ساختاری و مورفولوژی از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد و مشخص گردید که دانه‌های بلورین کلینوپتیلولیت دارای اندازه‌های متفاوت و ساختار بلوکی و قالبی با منافذ بسیار کوچک ۰/۳۱-۰/۸۴ نانومتر، که سطح مناسبی را برای جذب فراهم می‌کند.

آزمایش BET روشی بر پایه جذب یک ماده‌ی جذب شونده بر سطح نمونه می‌باشد. اگر یک لایه کامل از مولکول‌های گازی روی سطح تشکیل شود، با توجه به حجم و اندازه مولکول‌های

<sup>11</sup> Root Mean Square Error

<sup>12</sup> Correlation Coefficients

<sup>9</sup> Pore volume (PV)

<sup>12</sup> Loss on Ignition

### آزمایش‌های جذب با استفاده از روش پیوسته

پس از مراحل ساخت ستون آزمایشگاهی و پر کردن آن با کلینوپتیلولیت، مرحله تزریق آب چاه آلوده دارای فلزات سنگین در ستون است. با توجه به نمونه برداری‌های انجام شده، چاه دارای بیشترین غلظت یون‌های سرب، کادمیوم و کبالت انتخاب و میزان ده لیتر از آب چاه با ظروف مخصوص پلاستیکی UPVC به آزمایشگاه انتقال داده شد. میزان غلظت فلزات سنگین آب چاه نمونه برداری به شرح جدول ۲ است. بیشترین غلظت یون فلزات سنگین (بیش از حد مجاز جهت شرب) به ترتیب مربوط به سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۰/۱۹، ۰/۱۲۴ و ۰/۰۶۴ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است. که پس از تزریق آب چاه آلوده و انجام آزمایش و جمع‌آوری محلول خروجی از انتهای ستون و اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزات سنگین از طریق دستگاه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی، مشخص شد که مقادیر اندازه‌گیری شده یون‌های فلزی نزدیک به صفر بوده و تمامی یون‌ها احتمالاً جذب کلینوپتیلولیت گردید.

در تحقیقات محققین پیشین برای انجام آزمایش ستون در آزمایشگاه، نسبت به تهیه یون‌های فلزات سنگین، با انحلال نمک‌های استاندارد موجود به صورت یک یا چند عنصر اقدام شده است، در صورتی که در این تحقیق برای انجام آزمایش جذب در ستون با استفاده از آب چاه آلوده محل، که دارای یون‌های فلزی زیادی است (جدول ۴)، استفاده گردید. این یون‌ها برای جذب بر روی سطوح خالی جذب، همواره در رقابت هستند. و پارامترهایی مانند، اندازه شعاع یونی، جاذبه الکترواستاتیکی و الکترونگاتیوی یون‌ها دارای اهمیت زیادی است و در نتایج آزمایش مقادیر جذب تأثیر زیادی دارند. برای انجام آزمایش مجدد ستون، با اضافه کردن نمک‌های نیترات سرب، کادمیوم و کبالت به آب چاه، نسبت به افزایش غلظت یون‌های مذکور به ترتیب به میزان ۳۲/۴۵، ۲۵/۳۵ و ۱۹/۲۴ میلی‌گرم بر لیتر اقدام شد و در پایان نسبت به تزریق آب چاه به داخل ستون اقدام شد. فرآیند جذب در ستون جذب با بستر ثابت<sup>۱۵</sup> عملکرد ستون به‌وسیله تحلیل منحنی رخنه توصیف شد (شکل ۶).

استفاده شده است. نتایج برازش داده‌های حاصل از جذب سرب، کادمیوم و کبالت بر روی کلینوپتیلولیت به‌وسیله معادلات لانگمویر<sup>۱۳</sup> و فروندلیخ<sup>۱۴</sup> تعیین گردید. تغییرات ضرایب تبیین در مدل لانگمویر بین ۰/۹۹-۰/۹۵ بود و ضرایب همبستگی مدل فروندلیخ بین ۰/۹۶-۰/۹۲ بدست آمد. همچنین ریشه میانگین مربع خطا در مدل لانگمویر بین ۰/۰۱۲۲-۰/۰۲۷۱ و در مدل فروندلیخ بین ۰/۰۴-۰/۰۹ بدست آمد. با توجه به ضرایب حاصله، هردو مدل قادر بودند داده‌های جذب را توصیف کنند، اما مدل لانگمویر برازش بهتری با داده‌های جذب سرب، کادمیوم و کبالت نشان داد. مقدار ثابت توانی یا شدت جذب (n) به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل ایزوترم فروندلیخ، برای سرب ۱/۳۱-۱/۳۶، برای کادمیوم ۱/۳۸-۱/۴۶ و کبالت ۱/۵۳-۱/۶۲ به‌دست آمد. در مدل فروندلیخ، عناصر در چند لایه روی سطح ناهمگن کلینوپتیلولیت جذب می‌شوند ولی در ایزوترم لانگمویر حداکثر مقدار عناصر در یک پوشش تک لایه انجام می‌شود و نسبت به ایزوترم فروندلیخ برآورد واقع‌گرایانه‌ای را از پوشش واقعی سطح فراهم می‌کند. ضمن این‌که درجه خطی بودن نمودارهای ایزوترم لانگمویر بیشتر از فروندلیخ است و نشان‌دهنده کاربرد این ایزوترم در فرآیند مداوم جذب می‌باشد. پارامتر دیگری که در معادله فروندلیخ وجود دارد، ثابت  $K_f$  است. در واقع مقدار  $K_f$  گزینش‌پذیری جذب فلزات را نشان می‌دهد که بر اساس مقادیر به‌دست آمده برای سرب، کادمیوم و کبالت در  $pH = 6$  به ترتیب ۷/۶۸، ۵/۴۵ و ۳/۱۱ لیتر بر گرم می‌باشد. در معادله لانگمویر ثابت تمایل جذب ( $K_L$ ) برای یون‌های سرب، کادمیوم و کبالت در  $pH = 6$  به ترتیب ۱/۰۴۱، ۰/۸۱۱ و ۰/۷۳۶ لیتر بر میلی‌گرم، می‌باشد. ( $K_L$ ) ثابت انرژی پیوند است و مقدار بیشتر آن نشان‌دهنده جذب در سطوح با انرژی بالاتر و با ثابت‌های تفکیک پایین است. بدین معنی که کبالت با انرژی ضعیف‌تری روی سطوح جذب قرار می‌گیرد. ضمن این‌که شکستن پیوند سرب با مولکول‌های آب واقع بر سطوح تبدالی کلینوپتیلولیت به انرژی بیشتری نیاز دارد (Nakhaei et al., 2023).

<sup>15</sup> Continuous Fixed Bed Adsorption

<sup>15</sup> Langmuir Equation

<sup>16</sup> Freundlich Equation

معمولاً منحنی رخنه به صورت نسبت غلظت جذب شونده در جریان خروجی به غلظت آن در جریان ورودی به ستون ( $C_{eff}$ ) بر حسب تابعی از زمان و یا کل حجم مایع تصفیه شده خروجی ( $V_{eff}$ )، تعریف می شود (Yakout, et al., 2019).

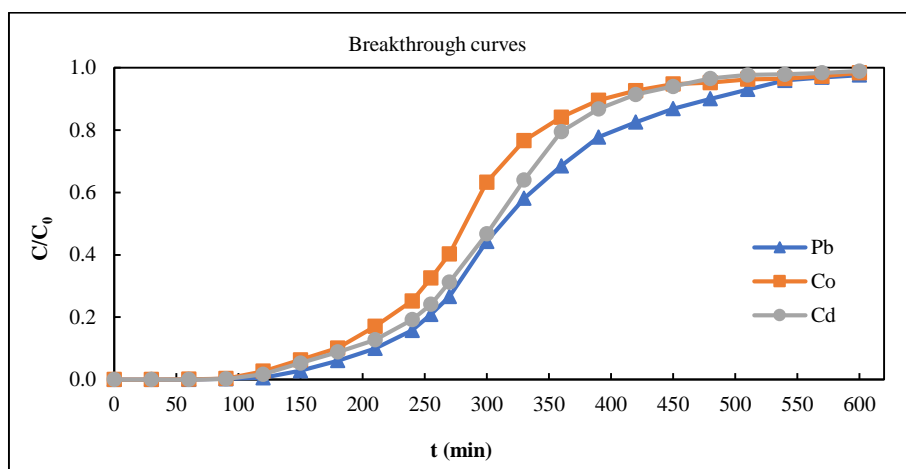
(۳)  $V_{eff}(ml)=Qt_{total}$

و  $Q$  و  $t_{total}$  به ترتیب بیانگر دبی حجمی ( $ml/min$ ) و کل زمانی است که محلول در سیستم جریان دارد (دقیقه).

جدول ۴- میزان غلظت فلزات سنگین (ppm) آب چاه استفاده شده در آزمایش ستون.

Table 4- The concentration of heavy metals (ppm) in the well water used in the column test.

Zinc	Cadmium	Cobalt	Copper	Manganese	Lead	Chromium	Iron	Nickle
0.154	0.124	0.064	0.017	0.049	0.19	Nd	1.35	0.136



شکل ۶ - منحنی های رخنه برای یون های فلزی سرب، کادمیوم و کبالت بر اساس داده های آزمایشگاهی.

Figure 6 - Breakthrough curves for lead, cadmium and cobalt metal ions based on laboratory data.

که  $V_{eff}$  حجم کل خروجی (میلی لیتر) تا زمان تخلیه (اشباع)،  $V_b$  حجم کل محلول (میلی لیتر) تا زمان شکست،  $Q$  نرخ جریان حجمی (میلی لیتر بر دقیقه)،  $t_{eff}$  زمان تخلیه (زمان اشباع) و  $t_b$  زمان شکست (دقیقه) است. مقادیر آن در جدول ۳ ارائه شد.

پس از گذر از زمان  $t_b$ ، غلظت در خروجی به سرعت با زمان افزایش پیدا می کند تا به  $C/C_0=0.5$  (نقطه عطف نمودار رخنه) برسیم. زمان معادل با این غلظت را با  $t^*$  نشان می دهند. بنابراین  $t^*$  زمان معادل با غلظت  $C/C_0=0.5$  را نشان می دهد (شکل ۷).

مقدار کل یون های جذب شده ( $qt_{total}$ ) در ستون از محاسبه مقدار سطح زیر منحنی رخنه ( $A1+A2$ ) در شکل ۷ با انتگرال گیری از غلظت جذب شده  $Ct/C_0$  در مقابل  $t$  به دست

زمانی که در آن  $C_{eff}/C_0 = 0.05$  نقطه ی شکست ( $t_b$ ) یا نقطه توقف نام دارد. و زمانی که  $C_{eff}/C_0 = 0.95$  نقطه مصرف  $t_e$  می نامند و با توجه به رسم منحنی رخنه مقادیر  $t_b$  و  $t_e$  و همچنین حجم کل خروجی محلول ( $V_{eff}$ ) در نقطه اشباع و حجم خروجی در نقطه شکست ( $V_b$ ) برای هر سه یون فلزی محاسبه و در جدول ۳ آمده است (Yagub, et al., 2015). با توجه به نرخ دبی حجمی به میزان  $1/65$  میلی لیتر بر دقیقه و کل زمانی ( $t_{total}$ ) که محلول در سیستم جریان (۶۰۰ دقیقه) دارد، مقدار حجم مایع تصفیه شده خروجی برابر  $990$  میلی لیتر محاسبه گردید. حجم کل خروجی محلول ( $V_{eff}$ ) در نقطه اشباع و حجم خروجی در نقطه شکست ( $V_b$ ) را می توان از معادله های ۴ و ۵ به دست آورد (Yakout, et al., 2019).

$$V_{eff} = Q \times t_{total} \quad (4)$$

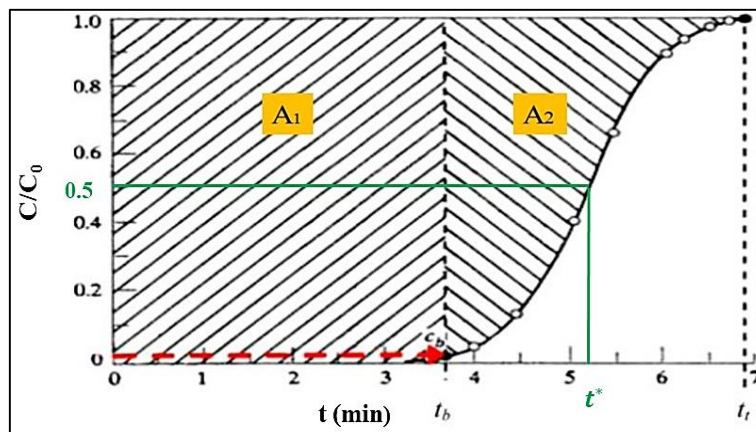
$$V_b = Q \times t_b \quad (5)$$

$$q_{\text{total}}(\text{mg}) = \frac{QA}{1000} = 1000 \int_{t=0}^{t=\text{total}} \left( \frac{C_t}{C_0} \right) dt \quad (6) \quad \text{Yagub, et } ( \text{al., 2015} )$$

جدول ۵- پارامترهای منحنی رخنه در جذب یون های سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از کلینوپتیلولیت در آزمایش ستون.

Table 5- Breakthrough curve parameters in the absorption of lead, cadmium and cobalt ions using clinoptilolite in the column test.

Metal Ions	Bed height H(cm)	C <sub>0</sub> (mg/L)	Q (mL/min)	t <sub>total</sub> min	V <sub>eff</sub> mL	t <sub>b</sub> min	t <sub>e</sub> min	t* min	V <sub>b</sub> mL
Pb	40	32.45	1.65	600	990	170	530	350	281
Co	40	19.24	1.65	600	990	140	450	285	231
Cd	40	25.35	1.65	600	990	150	470	310	248



شکل ۷- منحنی جذب تیپیک رخنه در ستون آزمایشگاهی (Yagub, et al., 2015).

Figure 7- Typical breakthrough absorption curve in laboratory column (Yagub, et al., 2015).

$$\text{MTZ}(\text{cm}) = H \left( \frac{t_{\text{eff}} - t_b}{t_{\text{eff}}} \right) \quad (8)$$

که در آن، H کل طول جاذب در ستون (سانتی‌متر)، t<sub>eff</sub> زمان تخلیه (دقیقه) و t<sub>b</sub> زمان شکست (دقیقه) است. به عبارت دیگر منطقه انتقال جرم بیانگر مقدار طول ناحیه استفاده نشده در ستون جذب است (Yagub, et al., 2015). که مقدار آن برای یون‌های محلول داخل ستون به طور میانگین ۲۷/۵ سانتی‌متر است. و همچنین مقدار طول استفاده شده از ستون جذب برای یون‌های محلول داخل ستون به طور میانگین ۱۰/۵ سانتی‌متر است (جدول ۴).

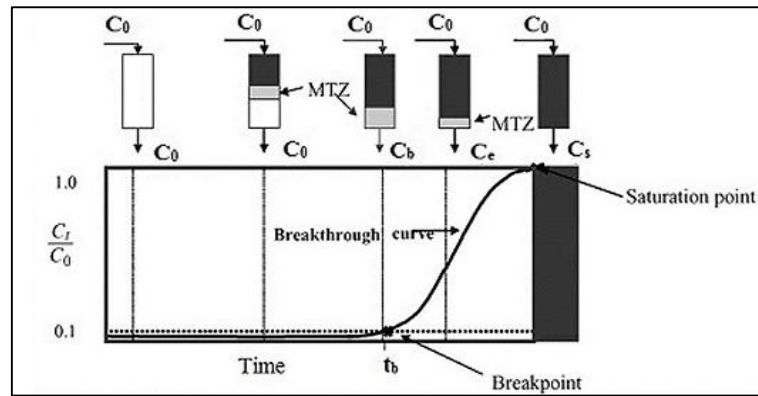
$$H_B = \left( \frac{t_b}{t_{\text{total}}} \right) H_{\text{total}} \quad (9)$$

همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده مقدار کل یون‌های جذب شده (q<sub>total</sub>) در ستون با بستر ثابت برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۱۸/۶۶، ۱۲/۷۹ و ۹/۱۷ میلی‌گرم است. مقدار کل عناصر جذب شونده که در طول فرآیند جذب به داخل ستون وارد می‌شود (m<sub>total</sub>) از معادله ۷ به دست می‌آید. که مقدار آن برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۳۲/۱۳، ۲۵/۱۰ و ۱۹/۰۵ میلی‌گرم است.

$$m_{\text{total}}(\text{mg}) = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000} \quad (7)$$

منطقه انتقال جرم<sup>۱۶</sup>، مقدار طول ناحیه جذب در ستون است، که کارایی استفاده از جاذب‌ها در ستون را نشان می‌دهد (شکل ۸ شکل ۸) و مقدار آن با معادله ۸ محاسبه می‌شود (Golje and Upadhyayula, 2016).

<sup>16</sup> Mass transfer zone



شکل ۸- نمایش منحنی پیشرفت با حرکت منطقه انتقال جرم MTZ (Yakout, et al., 2019).

Figure 8- Diagram of the progress curve with the movement of mass transfer zone (Yakout, et al., 2019).

درصد حذف یون‌های فلزی (R) را می‌توان، نسبت کل مقدار ماده جذب شده توسط بستر به کل مقدار ورودی دانست، که با معادله ۱۱ قابل محاسبه است. در جدول ۴ مقدار درصد حذف یون‌های فلزی برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۵۸/۱، ۵۰/۹۵ و ۴۸/۱۹ درصد است (Lim and Aris, 2014; Yakout and Borai, 2014; Golie and Upadhyayula, 2016).

$$R\% = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (11)$$

زمان تماس بین فاز مایع و جاذب جامد را، زمان تماس بستر خالی<sup>۱۷</sup> می‌نامند، به عبارت دیگر زمان لازم (دقیقه) برای پر شدن ستون خالی، توسط محلول را نشان می‌دهد. مقدار آن برای ستون مورد آزمایش ۳۰۴/۵ دقیقه، با استفاده از معادله ۱۰ محاسبه گردید. که حجم بستر ثابت V (میلی لیتر) و Q نرخ جریان حجمی ورودی به ستون (برحسب میلی لیتر بر دقیقه) است

$$EBCT(\text{min}) = \left( \frac{V}{Q} \right) \quad (10)$$

جدول ۶- پارامترهای منحنی رخنه در جذب یون‌های سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از کلینوپتیلولیت در آزمایش ستون.

Table 6- Breakthrough curve parameters in the absorption of lead, cadmium and cobalt ions using clinoptilolite in the column test.

Metal Ions	Ve mL	Ceff mg/L	A(t)	qtotal mg	mtotal mg	R%	MTZ Cm	EBCT min	HB Cm
Pb	875	31.10	348.56	18.663	32.13	58.1	27.17	304.5	11.33
Co	743	18.32	288.87	9.170	19.05	48.1	27.56	304.5	9.33
Cd	776	24.20	305.76	12.789	25.10	51.0	27.23	304.5	10.00

شد و نتایج حاصله در جدول ۵، شکل ۹ و شکل ۱۰ ارائه شده است.

### مدل توماس<sup>۱۸</sup>

مدل ریاضی توماس برای ارزیابی اثربخشی و کاربرد مدل‌های ستونی فرآیندهای جذب که در آن محدودیت‌های انتشار خارجی و داخلی وجود ندارد، توسعه داده شده است. این مدل اثرات مقاومت انتقال جرم درون ذره و مقاومت لایه

### مدل‌های ریاضی منحنی رخنه

فرضیه و تئوری پراکندگی محوری، انتقال جرم خارجی، انتشار ملکولی درون ذرات و ایزوترم‌های غیرخطی برای مدل‌سازی فرآیند جذب در ستون‌های بستر ثابت استفاده می‌شود (Patel, 2019). در این مطالعه، منحنی‌های رخنه با استفاده از مدل‌های توماس و یون-نلسون بررسی و پیش‌بینی

<sup>18</sup> Thomas Model

<sup>17</sup> Empty contact bed time (EBCT)

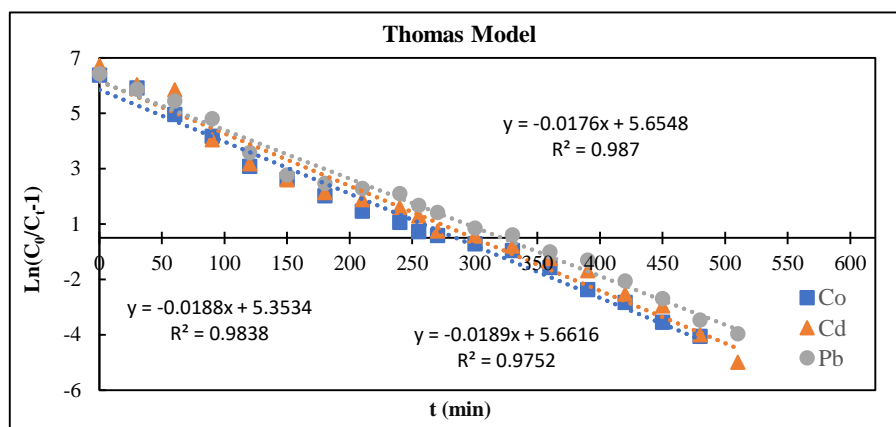
است. نمودار مدل توماس با استفاده از رگرسیون غیر خطی با در نظر گرفتن محورهای  $\ln(C_0/C_t - 1)$  به  $t$  رسم گردید (شکل ۹).

مقادیر حاصله از مدل توماس برای پارامترهای  $K_{th}$  ثابت سرعت توماس برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب  $0.0013$ ،  $0.0020$  و  $0.0018$  ( $\text{mL/mg min}$ ) و  $q_{th}$  ظرفیت جذب تعادلی برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب  $13/37$ ،  $18/31$  و  $10/95$  ( $\text{mg/g}$ ) تعیین گردید (جدول ۵).

خارجی را نادیده می‌گیرد و فرض می‌کند که سرعت جذب توسط واکنش سطحی بین ماده جاذب و ظرفیت استفاده نشده جاذب، کنترل می‌شود (Patel, 2019). شکل خطی مدل توماس برای جذب با لایه ثابت به صورت معادله ۱۲ است.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - 1\right) = \left(\frac{K_{th}q_{th}m}{Q}\right) - K_{th}C_0t \quad (12)$$

که در آن  $C_0$  غلظت محلول ورودی ( $\text{mg/L}$ )،  $C_t$  غلظت محلول خروجی در زمان  $t$  ( $\text{mg/L}$ )،  $m$  جرم جاذب ( $\text{mg}$ )،  $Q$  سرعت جریان ( $\text{mL/min}$ )،  $K_{th}$  ثابت سرعت توماس ( $\text{mL/mg min}$ ) و  $q_{th}$  ظرفیت جذب تعادلی ( $\text{mg/g}$ ) و  $t$  زمان مشخص ( $\text{min}$ )



شکل ۹- منحنی‌های رخنه جذب یون های سرب، کادمیوم و کبالت بر اساس مدل ریاضی توماس.

Figure 9- Absorption breakthrough curves of lead, cadmium and cobalt ions based on Thomas' mathematical model.

یون-نلسون به صورت معادله ۱۳ است (Chittoo and Sutherland, 2020).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - C_t\right) = K_{YN}t - K_{YN}\tau \quad (13)$$

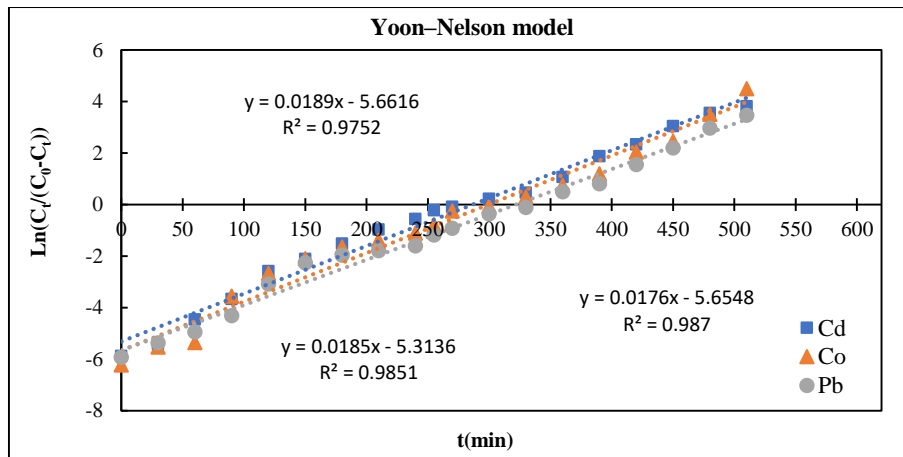
که در آن  $C_0$  غلظت محلول ورودی ( $\text{mg/L}$ )،  $C_t$  غلظت محلول خروجی در زمان  $t$  ( $\text{mg/L}$ )،  $K_{YN}$  و  $\tau$  به ترتیب ثابت سرعت یون-نلسون ( $\text{min}^{-1}$ ) و زمان لازم برای پیشرفت  $50\%$  جذب زمانی که  $C_{eff}/C_0 = 0.5$  باشد. نمودار مدل یون-نلسون را می‌توان با استفاده از رگرسیون غیر خطی با در نظر گرفتن محورهای  $\ln(C_t/C_0 - C_t)$  به  $t$  محاسبه کرد (شکل ۱۰).

### مدل یون-نلسون<sup>۱۹</sup>

مدل یون-نلسون یک مدل ساده، که بر اساس نظریه جذب تک لایه ای و احتمال شکست ماده جذب شونده توسعه یافته است که کاهش احتمال جذب مولکول‌ها متناسب با احتمال جذب ماده جذب شونده بر روی جاذب است. این مدل ساده و آسان بوده و قابل استفاده برای سامانه ستونی تک جزئی است. و به هیچ جزئیاتی در مورد ویژگی‌های جاذب، نوع جاذب، یا خواص فیزیکی بستر جذب نیاز ندارد. شکل‌های خطی مدل

<sup>19</sup> Yoon-Nelson model





شکل ۱۰- رسم منحنی‌های رخنه جذب یون‌های سرب، کادمیوم و کبالت بر اساس مدل ریاضی یون-نلسون.

Figure 10 - Drawing of absorption breakthrough curves of lead, cadmium, and cobalt ions based on the Yoon-Nelson mathematical model.

همبستگی برای مدل توماس از مقادیر ۰/۹۷۵ تا ۰/۹۸۷ و برای مدل یون نلسون از ۰/۹۷۷ تا ۰/۹۸۹ متغیر است و همچنین ضرایب ریشه میانگین مربع خطا از ۰/۵۳ تا ۰/۶۹ برای هر دو مدل به دست آمد که نتایج آن در جدول ۵ مشخص شده است.

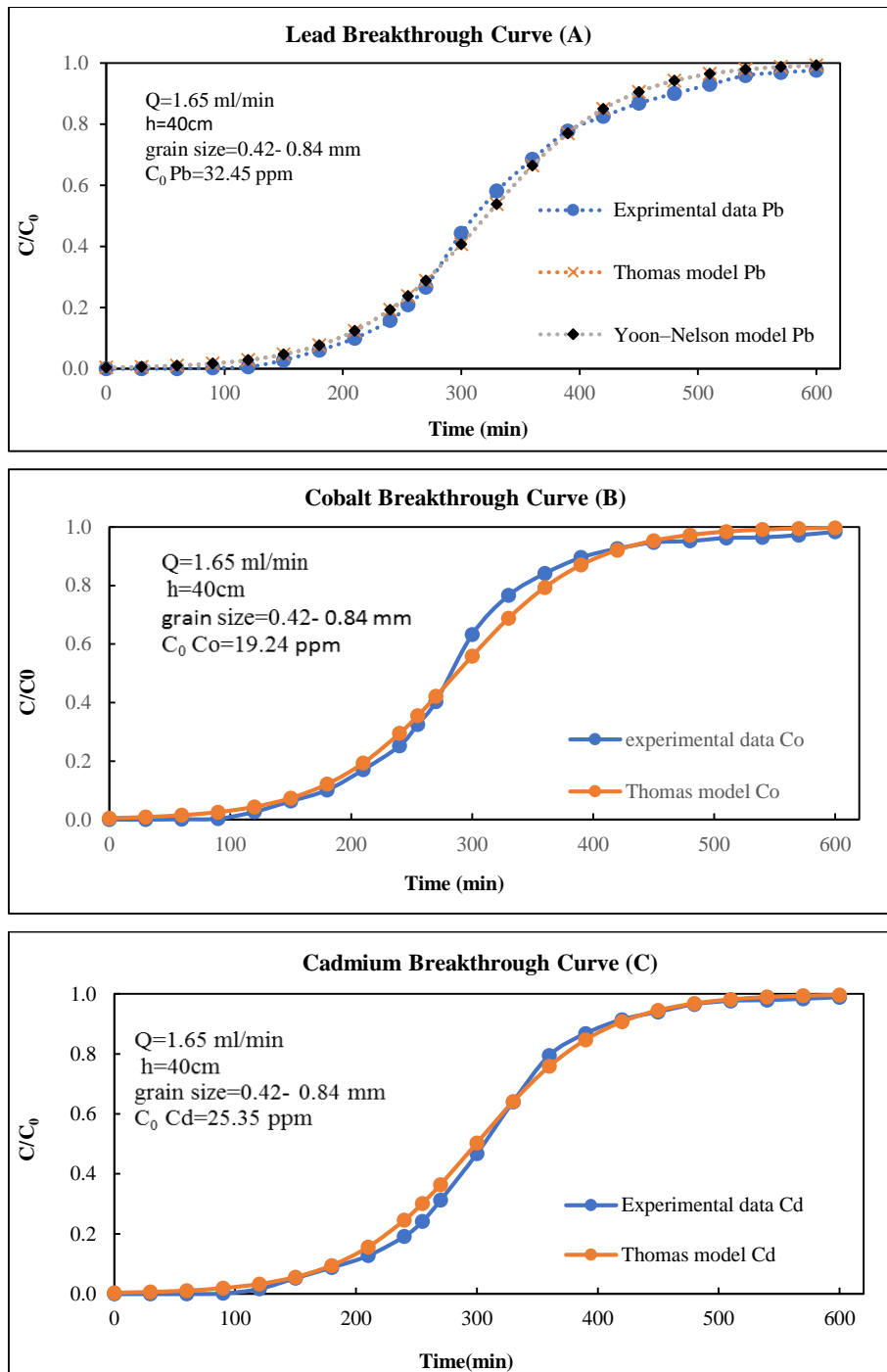
برای مقایسه منحنی‌های رخنه حاصل از داده‌های آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل‌های ریاضی توماس و یون-نلسون، نسبت به ترسیم منحنی‌های مربوطه برای یون‌های سرب، کادمیوم و کبالت اقدام گردید و مشاهده شد که منحنی‌های مدل‌های ریاضی هردو بریکدیگر منطبق می‌باشند. همچنین برازش و انطباق قابل قبولی بین منحنی‌های مدل‌های ریاضی و منحنی حاصل از داده‌های آزمایشگاهی در شکل‌های ۱۱ مشاهده می‌گردد.

مقادیر حاصله از مدل یون-نلسون برای پارامتر ثابت سرعت یون-نلسون ( $K_{YN}$ ) به ترتیب برای سرب، کادمیوم و کبالت ۰/۰۱۷۶، ۰/۰۱۸۹ و ۰/۰۱۸۵ ( $\text{min}^{-1}$ ) و مقادیر  $\tau$  زمان لازم برای پیشرفت جذب (زمانی که  $C_{eff}/C_0$  برابر ۵۰ درصد باشد) به ترتیب برای سرب، کادمیوم و کبالت ۳۳۱/۳۰، ۲۹۱/۴۷ و ۲۹۷/۲۲ تعیین شد. در جدول ۵ پارامترهای حاصله از مدل توماس مشخص گردیده است. برای ارزیابی و اعتبارسنجی داده‌های اندازه‌گیری شده به وسیله روش‌های آزمایشگاهی و نیز غلظت یون‌های محاسبه شده به وسیله مدل‌های ریاضی توماس و یون-نلسون از پارامترهای آماری برازش ریشه میانگین مربع خطا و ضریب رگرسیون استفاده شده است. با توجه به ضرایب به دست آمده هر دو مدل به خوبی می‌توانند برای پیش‌بینی منحنی‌های رخنه استفاده گردند. ضرایب

جدول ۷- پارامترهای مدل‌های ریاضی و آزمایشگاهی برای جذب سرب، کادمیوم و کبالت توسط کلینوپتیلولیت.

Table 7- Parameters of mathematical and laboratory models for the absorption of lead, cadmium and cobalt by clinoptilolite.

Metal Ions	Height (cm)	Experimental data		Thomas model				Yoon-Nelson model			
		$q_0$	$\tau$	$K_{th} \times 10^{-3}$	$q_{th}$	$R^2$	RSME	$K_{YN}$	$\tau$	$R^2$	RSME
Pb	40	19.26	348.56	1.31	18.31	0.987	0.558	0.0176	331.30	0.989	0.533
Co	40	11.48	305.76	2.05	10.95	0.983	0.671	0.0185	297.22	0.985	0.625
Cd	40	11.23	288.87	1.79	13.37	0.975	0.691	0.0189	291.47	0.977	0.677



شکل ۱۱- A, B, C مقایسه منحنی‌های رخنه پیش بینی شده با مدل توماس و داده‌های آزمایشگاهی برای یون‌های سرب، کبالت و کادمیوم.

Figures 11-A, B, C Compare the breakthrough curves predicted by Thomas model and laboratory data for lead, cobalt and cadmium ions.

### نتیجه‌گیری

محلول، تا حد مشخصی افزایش می‌یابد. در نمودار راندمان جذب با افزایش غلظت اولیه سرب، کادمیوم و کبالت بازدهی حذف کاهش می‌یابد، به طوری که بازدهی حذف فلزات در غلظت‌های اولیه ۱ تا ۱۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر، در سرب از ۹۳ درصد به ۸۰ درصد، در کادمیوم از ۸۸ درصد به ۶۸ درصد و

نتایج تحقیق نشان داد که در آزمایش‌های ناپیوسته، حداکثر ظرفیت جذب تعادلی مربوط به سرب به میزان ۱۰/۲۵، کادمیوم ۸/۷۷ و کبالت ۶/۹۴ میلی‌گرم بر گرم در pH معادل ۶ است. و ظرفیت جذب زئولیت با افزایش غلظت اولیه

سطحی و همچنین بعلا نیمه عمیق بودن آبخوان غرب ورامین، با ایجاد ترانسه های مصنوعی و استفاده از کلینوپتیلولیت به عنوان دیواره های واکنشی نفوذپذیر در راستای حرکت جریان آب زیرزمینی مطابق با گرادیان طبیعی آبخوان نسبت به حذف غلظت ماده آلاینده اقدام نمود.

#### منابع

استاندارد ملی ایران، ۱۳۷۶. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی شماره ۱۰۵۳.

سلیمانی قره گل، م.، بدو، ک.، نعمتی اخگر، ب.، ۱۴۰۰. حذف سیانید از محلول های آبی با استفاده از ژئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی. هیدروژئولوژی، ۶(۲): ۱۲۱-۱۳۱.

عطارزاده، آ.، توانا، ب.، ابرازی، ب.، ۱۳۹۴. مطالعات کیفی و آلودگی آبخوان ورامین (مطالعات آب زیرزمینی)، شرکت مهندسی مشاور یکم.

قهرمانی تبار، م.، خلفی، ح.، ابراهیمی، ک.، مردانی، ز.، ۱۳۹۷. پایش حرکت MTBE در محیط متخلخل با استفاده از مدل آزمایشگاهی. هیدروژئولوژی، ۳(۲): ۱۸-۱۰.

محمودیان شوشتری م.، ۱۳۸۹. هیدرولیک آب های زیرزمینی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ۶۰۰ ص

Aghel, B., Mohadesi, M., Gouran, A., Razmegir, M.H., 2020. Use of modified Iranian clinoptilolite zeolite for cadmium and lead removal from oil refinery wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(3): 1239-1250.

Ambroz, F., Macdonald, T.J., Martis, V., Parkin, I.P., 2018. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small methods*, 2(11): 1800173.

Araissi, M., Elaloui, E., Moussaoui, Y., 2020. The removal of cadmium, cobalt, and nickel by adsorption with Na-Y zeolite. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(5): 169-179.

Aziz, R.A., Fauzi, N.F.N., Salleh, M.N., Saleh, M., 2021. Removal of copper and magnesium cations from aqueous solutions by clinoptilolite zeolite

در کبالت میزان بازدهی حذف از ۸۳ به ۵۳ درصد، در pH مختلف (۶، ۷ و ۸) کاهش می یابد. معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ داده های ایزوترم جذب را به خوبی توصیف می کنند. ولی مدل لانگمویر باتوجه به پارامترهای آماری برازش مانند ریشه میانگین مربع خطا (RMSE) و ضریب همبستگی ( $R^2$ ) به ترتیب برای سرب ۰/۱۲۵ و ۰/۹۶۶، برای کادمیوم ۰/۱۳ و ۰/۹۹۳ و برای کبالت ۰/۰۲۶ و ۰/۹۸۶، از توانایی بیشتری در توصیف داده ها برخوردار هستند. در انجام آزمایش های ستون، ارتفاع لایه ثابت کلینوپتیلولیت ۴۰ سانتی متر، قطر ستون ۴ سانتی متر و اندازه ذرات ۰/۴۲ تا ۰/۸۴ میلی متر و همچنین نرخ حجمی جریان ۱/۶۵ میلی لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. بر اساس منحنی های رخنه ترسیمی مشخص گردید که با افزایش عمق لایه ثابت مدت زمان اقامت ماده محلول در داخل ستون افزایش می یابد و مکان های فعال بیشتری برای جذب به وجود می آید. همچنین با افزایش عمق لایه ثابت زمان منحنی رخنه، ارتفاع ناحیه انتقال جرم و تماس بستر خالی به تدریج افزایش می یابد. نتایج مدل های ستون آزمایشگاهی وفق منحنی های رخنه ترسیمی نشان می دهد که مدل های توماس و یون-نلسون کاملاً به داده های تجربی نزدیک هستند. ظرفیت جذب تعادلی برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۱۸/۳۱، ۱۳/۳۷ و ۱۰/۹۵ (mg/g) تعیین گردید. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که کلینوپتیلولیت طبیعی جاذب مقرون به صرفه و مناسب برای کاهش و حذف آلاینده های فلزی مانند سرب، کادمیوم و کبالت از آب های آلوده است.

نتایج و کاربرد آزمایشگاهی این تحقیق در بخش صحرایی و عملی قابل تعمیم است. زیرا منابع اصلی فلزات سنگین در آبخوان ورامین بیشتر دارای منشاء انسان زاد می باشد و مهمترین عوامل موثر در آلودگی منابع آب منطقه، تاثیر فاضلاب های سطحی ناشی از پساب کارخانه ها، مراکز صنعتی و صنایع نظامی پارچین، وجود کانال فاضلاب تهران، زه آب کشاورزی حاصل از مجاری آب های سطحی و روخانه های؛ جاجرود، کرج، کن، سرخه حصار، شور و نهر فیروزآباد است. بنابراین می توان از ژئولیت های طبیعی، قابل دسترس و کم هزینه، به صورت مداوم و طولانی مدت به عنوان یک فیلتر واکنشی نفوذپذیر در مقاطع عرضی کانال ها و مجاری آب های

- from water using chitosan/alumina composite. *Journal of Water Process Engineering*, 12: 58-65.
- Gupta, N., Kushwaha, K., MC Chattopadhyaya, A., 2011. Adsorption of cobalt (II) from aqueous solution onto hydroxyapatite/zeolite composite. *Advanced Materials Letters*, 2(4): 309-312.
- Inglezakis, V.J., Stylianou, M.A., Gkantzou, D., Loizidou, M.D., 2007. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, 210(1-3): 248-256.
- Lewis, J., Sjöström, J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 115: 1–13.
- Li, Y., Wu, M., Wu, J., Wang, Y., Zheng, Z., Jiang, Z., 2022. Mechanistic insight and rapid co-adsorption of nitrogen pollution from micro-polluted water over MgAl-layered double hydroxide composite based on zeolite. *Separation and Purification Technology*, 297: 121484.
- Lim, A.P., Aris, A.Z., 2014. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 87: 50-61.
- Medvidović, N.V., Perić, J., Trgo, M., 2006. Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 49(3): 237-244 .
- Nakhaei, M., Heidarian, M.H., Vatanpour, V., Rezaei, K., 2023. Evaluation the feasibility of using clinoptilolite as a gravel pack in water wells for removal of lead from contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2): 4653-4668.
- Pandey, S., Fosso-Kankeu, E., Spiro, M.J., Waanders, F., Kumar, N., Ray, S.S., Kang, M., 2020. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion adsorption from mine wastewater onto MoS<sub>2</sub>-clinoptilolite composite. *Materials Today Chemistry*, 18: 100376.
- Pandová, I., Panda, A., Valíček, J., Harničárová, M., Kušnerová, M., Palková, Z., 2018. Use of Sorption of Copper Cations by Clinoptilolite for Wastewater Treatment. *International journal of environmental research and public health*, 15(7): 1364.
- adsorption. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 765(1): 012028.
- Bae, Y.S., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., 2010. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores. *Langmuir*, 26(8):5475-5483.
- Batjargal, T., Yang, J.S., Kim, D.H., Baek, K., 2011. Removal characteristics of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by natural mongolian zeolite through batch and column experiments. *Separation Science and Technology*, 46(8): 1313-1320.
- Batonneau-Gener, I., Sachse, A., 2019. Determination of the exact microporous volume and BET surface area in hierarchical ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(7): 4235-4242.
- Behin, J., Ghadamnan, E., Kazemian, H., 2019. Recent advances in the science and technology of natural zeolites in Iran. *Clay Minerals*, 54(2): 131-144.
- Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Yaneva, K., 2009. Natural zeolites: clinoptilolite. *Review, Natural & Mathematical science*, 4: 6-11.
- Chittoo, B.S., Sutherland, C., 2020. Column breakthrough studies for the removal and recovery of phosphate by lime-iron sludge: Modeling and optimization using artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(7): 1847-1859.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.*, 280: 309–314
- El-Azim, H.A., Mourad, F.A., 2018. Removal of heavy metals Cd (II), Fe (III) and Ni (II), from aqueous solutions by natural (clinoptilolite) zeolites and application to industrial wastewater. *Asian Journal of Environment & Ecology*, 1-13.
- Fetter, C.W., Boving, T., Kremer, D., 2017. *Contaminant Hydrogeology*. Waveland Press.
- Förstner, U., Wittmann, G.T., 2012. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- Galletti, C., Dosa, M., Russo, N., Fino, D., 2021. Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> Removal from wastewater using clinoptilolite as adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-7.
- Golie, W.M., Upadhyayula, S., 2016. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate

- Patel, H., 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3): 1-17.
- Pourshirband, N., Nezamzadeh-Ejhieh, A., 2020. Experimental design on determination of Sn (II) by the modified carbon paste electrode with Fe (II)-exchanged clinoptilolite nanoparticles. *Solid State Sciences*, 99: 106082.
- Taamneh, Y., Sharadqah, S., 2017. The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite. *Applied Water Science*, 7(4): 2021-2028.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10): 1051-1069.
- World Health Organization., 2008. Guidelines for drinking-water quality: second addendum. Vol. 1, Recommendations. World Health Organization.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2015. Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone. *Desalination and Water Treatment*, 55(4): 1026-1039.
- Yakout, S.M., Borai, E.H., 2014. Adsorption behavior of cadmium onto natural chabazite: batch and column investigations. *Desalination and Water Treatment*, 52(22-24): 4212-4222.
- Yakout, S., Hassan, M., Omar, H., 2019. Fixed-bed column study for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions via pyrolysis of the rice husk. *Desalination and Water Treatment*, 170: 128-37.