

Water and Wastewater, Vol. 35, No. 2, pp: 22-39

Synthesis of Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) Filament Granules for Removal of Lead and Chromium from Water in a Fixed Bed Continuous Reactor

Ghasem Zolfaghari^{1*}, Javad Sarfaraz², Azadeh Atabati³

1. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Geography and Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran
(Corresponding Author) ghr_zolfaghari@yahoo.com, g.zolfaghari@hsu.ac.ir
2. Former Graduate Student, Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Geography and Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Geography and Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

(Received March 13, 2024 Accepted May 22, 2024)

To cite this article:

Zolfaghari, Gh., Sarfaraz, J. and Atabati, A., 2024. Synthesis of gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) filament granules for removal of lead and chromium from water in a fixed bed continuous reactor. *Water and Wastewater*, 35(2), 22-39. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.448357.3408>.

Abstract

One of the most important problems in today's world, which is accompanied by industrial development and population growth, is the pollution of the environment, especially water sources, with toxic and dangerous heavy metals. In this study, the synthesis and application of activated gamma alumina filament granules in the removal of chromium and lead from water in a continuous fixed-bed reactor with an upward flow have been investigated. For the preparation of active gamma alumina, thermal method is used, and furfuran binder as well as phenolic resin and polyvinyl alcohol are used to form it and it is converted into filaments by an extruder. Agilent 240 AA atomic absorption spectrometer was used to measure the concentration metal ions and Thomas model was used to predict the behavior of the column. The results showed that the percentage of removal at the column height of 20 cm is at its maximum (70.7% for chromium and 94% for lead). It was found that by increasing the initial concentration of the pollutant and increasing the flow rate, the failure time decreases. The highest adsorption capacity of activated gamma alumina reactor for chromium is 20.7 mg/g and for lead 1.31 mg/g (column height 20 cm, flow rate 4.5 mL/min, concentration 10 mg/L, and pH equal to 3 for Chromium and pH equal to 7 for lead) were obtained. Formed activated gamma alumina is an effective adsorbent for adsorbing heavy metals, especially chromium and lead, due to its optimal adsorption, ease of preparation, and reasonable price.

Keywords: Granular Gamma Alumina, Fixed Bed Continuous Reactor, Chromium and Lead, Thomas Model.



1. Introduction

One of the most important problems in today's world, which is accompanied by industrial development and population growth, is the pollution of the environment, especially water resources with toxic and dangerous heavy metals (Zolfaghari et al., 2006; Zolfaghari et al., 2016).

Chromium is one of the heavy metals that is at the top of the toxic alloys defined by the US Environmental Protection Agency. Lead is used in various industries, including battery production, paint, mining activities, lead refining and smelting industries, and crystallization, for this reason, a large amount of it is found in the effluent of such factories. Considering the hazards of hexavalent chromium and lead in the environment and also in some cases the value of its recovery from wastewater, various methods including chemical precipitation process (Ewecharoen et al., 2009), reverse osmosis (Hafez et al., 2002), Nanofiltration (Zolfaghari and Kargar, 2019), and ion exchange for the removal or recovery of chromium and lead have been investigated by various researchers. Boehmite heat treatment is an easy method to produce gamma alumina, (γ -Al₂O₃) and the ease of this method is an advantage (Samat Sepehan Company, 2024).

Easy access to the required raw materials and cost-effectiveness are among the advantages that can place gamma alumina in the ranks of good adsorbents in the water and wastewater treatment system. In some research, including the study conducted by Khodadadi Darban and his colleagues in 2013, the removal of arsenic using nano-alumina adsorbents has been investigated as a cost-effective and healthier method in water environments, but the use of gamma alumina filament granules has not been investigated in a continuous reactor to remove chromium and lead, and it is necessary to conduct such a study (Khodadadi Darban et al., 2013).

In the present study, by using boehmite, activated gamma alumina synthesis and after the production of filamentous granules, its application in removing chromium and lead pollutants from water in a continuous fixed bed reactor with upward flow has been investigated. In this reactor, the effect of initial concentration, reactor column height, flow intensity, and pH, as well as the modeling of pollutant removal conditions, have been studied.

2. Methodology

In this study, the synthesis of activated gamma alumina filament granules and its application in

the removal of chromium and lead from water in a continuous fixed bed reactor with upflow have been investigated. For the preparation of active gamma alumina thermal method is used and for its formation furfuran binder as well as phenolic resin and polyvinyl alcohol are used, and it is converted into filaments by an extruder. Agilent 240 AA atomic absorption spectrometer was used to measure the concentration of pollutants and Thomas model was used to predict the behavior of the column. In the current research, for the preparation of activated gamma alumina by thermal method, aluminum hydrate was heated in an electric furnace at a temperature of 700 °C for two hours at a suitable time rate. This work leads to the loss of three water molecules in alumina hydrate and creates porosity and increases the active points for adsorption.

The shaping of gamma alumina powder is done in order to prevent gamma alumina powder from leaving the absorption column along with the outgoing water, and also to prevent these materials from spreading in the environment. A binder including furfuran as well as phenolic resin and polyvinyl alcohol¹ was used to form gamma alumina powder. These materials play a role as an adhesive, and are used in the production of granular materials. These adhesives are mostly used as thickening additives, lubricants, wetting agents and softeners (Akhtar et al., 2014).

3. Results and discussion

The performance of the absorption column was investigated for concentrations of 10, 20 and 30 mg/L with a flow rate of 4.5 mL/min and a height of 7 cm. The results showed that by increasing the initial concentration of chromium and lead metal ions, the failure time decreases. Because the high concentration of the metal ion saturates the adsorption column faster. The input flow rate of metal ions was 4.5, 9, and 12 mL/min, the initial concentration was 10 mg/L, and the column height was 7 cm. The results showed that with the increase of the input current, the breakdown time decreases and the adsorbent column becomes saturated sooner, because with the increase in flow rate, the contact time of metal ions with the adsorbent bed decreases.

It was found that with the increase in pH, the removal of lead increases, and on the other hand, the removal of chromium decreases, so that with the increase of pH from 3 to 7, the time of failure

¹ Polyvinyl Alcohol (PVA)

Table 1. Fixed bed column parameters for lead adsorption on gamma alumina according to column



operating conditions and Thomas model parameters

BH (cm)	Q (ml/min)	Conc. (mg/L)	q _e (mg/g)	R%	MTZ (cm)	q _{Th} (mg/g)	K _{Th} (ml/min/mg)	R ²
7	4.5	10	11.5	60.2	7.9	9.2	2.879	0.972
7	9	10	9.2	56.9	6.3	8.8	5.126	0.964
7	12	10	8.2	54	4.9	8.1	9.76	0.930
7	4.5	20	23.4	77	10.9	10.8	1.273	0.957
7	4.5	30	11	54.1	6.1	8.3	4.818	0.896
14	4.5	10	15.6	69	10.1	10.5	1.913	0.957
20	4.5	10	31.1	94	15.7	12.8	0.954	0.954

BH: column height (cm), Q: flow rate (mL/min), Conc.: input metal ion concentration (mg/L), q_e: maximum adsorption capacity (mg/g), R%: removal percentage, MTZ: Mass transfer area (cm), K_{Th}: Thomas constant (mL/min/mg), q_{Th}: maximum adsorption capacity of Thomas model (mg/g).

increases, while for chromium metal, the change of pH from 3 to 7 causes the breakdown time to decrease. The results show that the breakdown time increases with the height of the column. In fact, it can be stated that by increasing the height of the adsorbent column, more positions are provided for the adsorption of metal ions on the adsorbent. According to the results, the adsorption of metal ions on a single-layer adsorbent is shown, so the active positions depend on the available area; for this reason, an increase in the adsorption capacity can be expected for increasing the height of the adsorbent column. The results of the experiments have been adapted to the Thomas model (Table 1). The constant values of Thomas velocity increase with the increase of the flow rate and the absorption capacity decreases. With the increase of the adsorbent bed, the constant values of the Thomas velocity reduce, and it is observed that the process of changes move towards a lower volume value per a certain milligram of adsorbent per a certain time, and the q_e values increase.

The findings of this research showed that the removal percentage is at its maximum at the column height of 20 cm (70.7% for chromium

and 94% for lead). It was found that by increasing the initial concentration of the pollutant and increasing the flow rate, the breakdown time decreases. The highest adsorption capacity of activated gamma alumina reactor for chromium is 20.7 mg/g and for lead 1.31 mg/g (column height 20 cm, flow rate 4.5 mL/min, concentration 10 mg/L, and pH equal to 3 for Chromium and pH equal to 7 for lead) were obtained.

4. Conclusions

Shaped activated gamma alumina is an effective adsorbent in the absorption of heavy metals, especially chromium and lead, due to its optimal adsorption, ease of preparation, and reasonable price. For future studies, it is suggested to evaluate other adsorbents based on alumina. It is also suggested to design and manufacture filtration filters using activated alumina to remove heavy metals for use in areas with water contaminated with heavy metals. Investigating the possibility of recycling heavy metals absorbed by the adsorbent in order to reuse the adsorbent and adsorbed, and the possibility of removing other pollutants can be widely studied.



آب و فاضلاب، دوره ۳۵، شماره ۲، صفحه: ۳۹-۲۲

سنتز گرانول‌های رشته‌ای گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به منظور حذف سرب و کروم از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت

قاسم ذوالفقاری^{۱*}، جواد سرفراز^۲، آزاده عتباتی^۳

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده جغرافیا و علوم محیطی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

(نویسنده مسئول) ghr_zolfaghari@yahoo.com, g.zolfaghari@hsu.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده جغرافیا و علوم محیطی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده جغرافیا و علوم محیطی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۱۲/۲۳ پذیرش ۱۴۰۳/۳/۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

ذوالفقاری، ق.، سرفراز، ج.، عتباتی، آ.، ۱۴۰۳، سنتز گرانول‌های رشته‌ای گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به منظور حذف سرب و کروم از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت. آب و فاضلاب، ۳۵(۲)، ۳۹-۲۲. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.448357.3408>

چکیده

یکی از مهم‌ترین مسائل دنیای امروز که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت همراه است، آلودگی محیط‌زیست به خصوص منابع آبی به فلزات سنگین سمی و خطرناک است. در این پژوهش، گرانول‌های رشته‌ای گاما آلومینای فعال سنتز و کاربرد آن در حذف کروم و سرب از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت با جریان بالارو بررسی شد. برای تهیه گاما آلومینای فعال از روش حرارتی و برای شکل‌دهی آن از پیونددهنده فورفوران و همچنین رزین فنولیک و پلی‌وینیل الکل استفاده شد و توسط دستگاه اکسترودر به اشکال رشته‌ای تبدیل شد. برای اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌ها، از طیف‌سنج جذب اتمی Agilent 240 AA و از مدل توماس برای پیش‌بینی رفتار ستون بهره گرفته شد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که درصد حذف در ارتفاع ستون ۲۰ cm در بیشترین حالت آن قرار دارد (۷۰/۷ درصد برای کروم و ۹۴ درصد برای سرب). همچنین مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده و افزایش دبی، زمان شکست کاهش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب رآکتور گاما آلومینای فعال برای کروم در ۲۰/۷ mg/g و برای سرب ۳۱/۱ mg/g (ارتفاع ستون ۲۰ cm، دبی ۴/۵ mL/min، غلظت ۱۰ mg/L، pH برابر ۳ برای کروم و pH برابر ۷ برای سرب) به دست آمد. گاما آلومینای فعال شکل‌دهی شده با توجه به جذب مطلوب، سهولت تهیه و قیمت مناسب، جاذبی مؤثر در جذب فلزات سنگین به خصوص کروم و سرب است.

واژه‌های کلیدی: گاما آلومینای گرانولی، رآکتور پیوسته بستر ثابت، کروم و سرب، مدل توماس



۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائل دنیای امروز که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت همراه است، آلودگی محیط‌زیست (Atabati et al., 2022) به‌خصوص منابع آبی به فلزات سنگین سمّی و خطرناک است (Zolfaghari et al., 2006, Zolfaghari et al., 2016). استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع (Esmaili Sari et al., 2007, Zolfaghari, 2018) باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک بیش از مقدار زمینه‌ای افزایش پیدا کند (Dabrowski et al., 2004, Sarioglu, 2005).

بر اساس تعریف، فلزات مس تا بیسموت در جدول تناوبی که دانسیته بیش از 5 g/cm^3 دارند، به‌عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند. آلوده شدن آب توسط فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مسائلی است که امروز جوامع انسانی با آن درگیر هستند. این فلزات به شدت سمّی بوده، حتی در غلظت‌های بسیار کم در زنجیره غذایی در بدن موجودات زنده تجمع پیدا می‌کنند (Arulkumar et al., 2012).

Bernhardt چهار فلز سنگین سمّی را در لیست شش تهدید برتر سمّی در بین همه مواد سمّی روی زمین به‌خاطر ریسک آنها روی سلامت جهانی طبقه‌بندی کرد که سرب در بالای لیست قرار گرفت و بعد از آن جیوه، کروم و کادمیوم قرار گرفتند (Bernhardt, 2015).

کروم از جمله فلزات سنگین است که در راس آلاینده‌های سمّی تعریف شده توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا قرار دارد. کروم شش ظرفیتی به‌صورت $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و CrO_4^{2-} معمول‌ترین فرم این فلز در طبیعت هستند. کروم سه ظرفیتی معمولاً با ترکیبات آلی و معدنی کمپلکس می‌دهد. اما کروم شش ظرفیتی عموماً ماهیتی اکسیدکننده دارد. منابع کروم اتمسفری هم طبیعی و هم مصنوعی است. منابع مصنوعی مانند صنایع نسوز، دباغی، آبکاری، رنگ و کودسازی و لنت ترمز خودروها هستند (Demirbas et al., 2004).

کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی تقریباً ۱۰۰ برابر سمّی‌تر بوده، سرطان‌زا و جهش‌زا است (Levankumar et al., 2009) کروم باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌شود (Khambhaty et al., 2009). سازمان جهانی بهداشت

سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی را در انسان تأیید کرده است (Graham, 1998). حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد جهانی بهداشت، 0.5 mg/L تعیین شده است (WHO, 1996).

سرب در صنایع مختلفی از جمله صنایع تولید باتری، رنگ، فعالیت‌های معدنی، صنایع پالایش و ذوب سرب، رادیاتورسازی و بلورسازی به کار می‌رود به همین دلیل مقدار زیادی از آن در پساب این‌گونه کارخانه‌ها دیده می‌شود. سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر روی سلامتی انسان دارد، اختلال در تولید هموگلوبین و کم‌خونی، افزایش فشارخون، آسیب به کلیه، سقط جنین و نارسایی نوزادان، اختلال سیستم عصبی، آسیب به مغز، ناباروری مردان، کاهش قدرت یادگیری و اختلالات رفتاری در کودکان از عوارض منفی سرب در بدن است. کودکان و نوجوانان بیشتر در معرض آلودگی با سرب قرار دارند و در این میان کودکان حساس‌ترین افراد از حیث بدنی و تاثیرپذیری هستند. پایداری زیست‌محیطی و سمّیت برگشت‌ناپذیر از مشخصه‌های آلاینده‌های خطرناکی چون کروم و سرب است. مواجهه مزمن با این آلاینده‌ها می‌تواند اثرات منفی بر محیط‌زیست، انسان و موجودات زنده داشته باشد که در پژوهش‌های مختلف اثر آنها بر بیوتای ایران مشخص شده است (Zolfaghari et al., 2023).

با توجه به مخاطرات کروم شش ظرفیتی و سرب در محیط‌زیست و همچنین در برخی موارد با ارزش بودن بازیافت آن از پساب، روش‌های مختلفی از جمله فرایند ترسیب شیمیایی (Ewecharoen et al., 2009)، اسمز معکوس (Hafez et al., 2002) نانوفیلتراسیون (Zolfaghari and Kargar, 2019) و تبادل یونی برای حذف یا بازیافت کروم و سرب توسط پژوهشگران مختلفی بررسی شده است. از کلینوپتیلولایت به‌عنوان جاذب در حذف فلزات دو ظرفیتی (کادمیوم، کبالت، روی و سرب) و آمونیوم از پساب‌ها با استفاده از ژئولیت طبیعی استفاده شده است. فرایندهای متداول از قبیل ترسیب شیمیایی به‌دلیل کارایی نسبتاً پایین، قادر به حذف کامل کروم شش ظرفیتی و سرب از پساب‌های صنعتی نیست. فرایندهای پیشرفته نیز اغلب هزینه‌بر بوده و راهبری آنها نیاز به نیروی متخصص دارد. وجود چنین مشکلاتی همواره پژوهشگران را بر آن داشته که به دنبال روش‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه‌اند، باشند.



پژوهش‌ها است (Ferdowsi et al., 2018). تیمار حرارتی بوهمیت یک روش آسان برای تولید گاما آلومینا به شمار می‌رود و سهولت این روش یک مزیت است (Samat Sepahan Company, 2024). دسترسی آسان به مواد اولیه موردنیاز و مقرون‌به‌صرفه بودن از جمله امتیازاتی است که گاما آلومینا را در ردیف جاذب‌های خوب در سیستم تصفیه آب و فاضلاب می‌تواند قرار دهد. در برخی از پژوهش‌ها از جمله در پژوهشی که توسط خدادادی دربان و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شده است، به بررسی حذف آرسنیک با استفاده از جاذب نانو آلومینا به‌عنوان یک روش مقرون‌به‌صرفه و سالم‌تر در محیط‌های آبی پرداخته شده است، اما کاربرد گرانول‌های رشته‌ای گاما آلومینا در یک رآکتور پیوسته برای حذف کروم و سرب بررسی نشده است و ضرورت دارد که چنین پژوهشی انجام شود (Khodadadi Darban et al., 2013). در این پژوهش با استفاده از بوهمیت، گاما آلومینای فعال سنتز و پس از تولید گرانول‌های رشته‌ای، کاربرد آن در حذف آلاینده‌های کروم و سرب از آب در رآکتور پیوسته بستر ثابت با جریان بالا رو بررسی شده است. در این رآکتور تأثیر غلظت اولیه، ارتفاع ستون رآکتور، شدت جریان، و pH و همچنین مدل‌سازی شرایط حذف آلاینده‌ها بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها

کلیه مواد شیمیایی به‌کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک آلمان با بالاترین درجه خلوص تهیه شده از هیدروکسید اکسید آلومینیوم یا بوهمیت برای تهیه و سنتز گاما آلومینای فعال استفاده شد. برای تهیه محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کروم مقدار ۱/۴۱۴ گرم دی‌کرومات پتاسیم در ۱ لیتر آب مقطر حل شد و سپس محلول‌های با غلظت موردنظر، از محلول استاندارد تهیه شدند. برای محلول سرب نیز از نیترات سرب استفاده شد. دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل Agilent 240 AA برای اندازه‌گیری غلظت یون فلزی موجود در محلول و برای توزین از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱/گرم، pH محلول‌ها با استفاده از pH متر مدل MS31-Ion meter ساخت کشور چک، همچنین برای برقرای جریان با دبی‌های در حد میلی‌متر در دقیقه از پمپ پرستالتیک مدل Thomas SR25 S300 استفاده شد.

در جذب سطحی از مواد مختلفی مثل کربن فعال^۱ گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت^۲، زیست‌توده و زغال کک استفاده می‌شود، اما از آنجایی که احیای آنها هزینه‌بر و گران است، همواره پژوهشگران را بر آن داشته که به دنبال جاذب‌های جدید در این زمینه باشند. پژوهش‌های زیادی برای کاربرد و استفاده از جاذب‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم‌هزینه باشند، انجام شده است. از میان جاذب‌های مختلف می‌توان به مواد نانوحفره (Zolfaghari et al., 2011) و گاما آلومینای فعال اشاره کرد. کارایی دو نوع جاذب آلفا و گاما آلومینا در حذف فلوراید از آب و نقش فاکتورهایی مانند زمان تماس، pH محلول، غلظت فلوراید و دوز جاذب بررسی شده است (Ghaneian et al., 2014).

هیدروکسید آلومینیوم $(Al(OH)_3)$ در طبیعت به عنوان گیسیت^۳ معدنی شناخته می‌شود و آمفوتریک است، یعنی هم خاصیت بازی و هم خاصیت اسیدی دارد. هیدروکسید اکسید آلومینیوم یا بوهمیت^۴ $(AlO(OH))$ ، و اکسید آلومینیوم یا آلومینا (Al_2O_3) که دومی نیز آمفوتریک است، نزدیک به هم هستند. ترکیبات سه‌گانه مذکور با هم اجزای اصلی بوکسیت^۵، سنگ معدن آلومینیوم هستند (Daghighsaze, 2024).

آلومینا به شکل‌ها و فازهای مختلفی وجود دارد که مهم‌ترین فازهای آن شامل گاما و آلفا است. گاما آلومینا $(\gamma-Al_2O_3)$ به خاطر بالا بودن پایداری فیزیکی و شیمیایی، سختی و مقاومت در مقابل سایش، همچون ضریب هدایت حرارتی بالا، پایداری در مقابل شوک‌های حرارتی و خصوصیات نوری منحصربه‌فرد در صنایعی همچون نفت، سرامیک‌های پیشرفته، کاتالیست‌ها، پایه کاتالیست‌ها، جاذب‌ها و صنعت اتومبیل دارای پتانسیل کاربردی بالایی است. تاکنون روش‌های زیادی برای سنتز گاما آلومینا به‌کار رفته است که این روش‌ها شامل: مایع-بخار-جامد، رسوب‌گیری بخار شیمیایی، تبخیرسازی حرارتی، روش‌های فاز-محلول، روش سل‌ژل و روش‌های حرارتی هستند (Kazemi et al., 2020). استخراج گاما آلومینا از کائولن‌های موجود در ایران به روش رسوب‌دهی در محیط متعارفی و امواج مافوق صوت نمونه‌ای از این

¹ Activated Carbon

² Benettonit

³ Gibbsite

⁴ Boehmite

⁵ Bauxite





Fig. 1. Formed gamma alumina
شکل ۱- گاما آلومینای شکل‌دهی شده

(D5000)، ساخت کشور آلمان انجام شد. در این دستگاه از آشکارساز تکفام با اشعه CuK α و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. آنالیز پراش اشعه ایکس پس از تابش پرتو ایکس به ماده، با اندازه‌گیری شدت و زاویه پراکندگی اشعه ایکس زمانی که ماده را ترک می‌کند، کار می‌کند.

۲-۳-۲- آنالیز جذب-واجذب نیتروژن

یکی از ویژگی‌های مواد میان حفره، داشتن مساحت زیاد است که این امر موجب افزایش میزان جذب توسط جاذب می‌شود. اندازه‌گیری مساحت سطح از طریق جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش سطح ویژه^۴ انجام می‌شود. سطح ویژه میزان سطحی است که در اثر تکلیس به صورت تخلخل در آلومینا به وجود می‌آید و سبب افزایش سطح مشخصه بلور آلومینا می‌شود. حجم کلی حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب سنتز شده، به وسیله جذب فیزیکی نیتروژن در دمای جوش آن (۷۷ کلوین) و با دستگاه کوانتاکروم (مدل STROHLEIN)، انجام می‌شود.

۲-۳-۳- سنجش اندازه دانه‌ها توسط باریکه لیزر

آنالیز اندازه ذرات توسط دستگاه Laser Particle seizer Analyst 22 انجام شد. این دستگاه به منظور تعیین دانه‌بندی، نور لیزر را به نمونه‌ها می‌تاباند. پس از برخورد نور لیزر با ذرات، نور لیزر متوقف شده و در زوایای مختلف بازتاب می‌شود و بر اساس بازتابش نور لیزر توزیع دانه‌بندی مشخص می‌شود. محدوده اندازه‌گیری ذرات در این دستگاه بین ۰/۱ تا ۱۰۰۰ میکرون است. قابلیت تکرارپذیری دستگاه کمتر از ۰/۵ درصد و طول موج لیزر ۸۵۰ نانومتر است.

۲-۱- سنتز گاما آلومینای فعال

در این پژوهش، برای تهیه گاما آلومینای فعال به روش حرارتی، هیدرات آلومینیوم در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با نرخ زمانی مناسب در کوره الکتریکی حرارت داده شد. این کار منجر به از دست رفتن سه مولکول آب موجود در هیدرات آلومینا شده و باعث ایجاد تخلخل و افزایش نقاط فعال برای جذب می‌شود. گرچه واکنش‌های شیمیایی درگیر در آلومینای فعال در حقیقت نوعی تبادل یون هستند، اما آلومینای فعال به عنوان یک فرایند جذب سطحی در نظر گرفته می‌شود. آلومینای فعال یک ماده دانه‌ای شدیداً متخلخل و مرکب از فازهای بی‌شکل و کریستاله‌تر هیدرات آلومینیوم بوده و از طریق آب‌گیری از Al(OH)₃ در دماهای بالا تهیه و مرکب از اکسید آلومینای گاما و بی‌شکل است.

۲-۲- شکل‌دهی گاما آلومینا برای تولد گرانول‌های رشته‌ای

شکل‌دهی پودر گاما آلومینا به منظور جلوگیری از خروج پودر گاما آلومینا از ستون جذب به همراه آب خروجی و همچنین جلوگیری از پخش این مواد در محیط انجام می‌شود. برای شکل‌دهی پودر گاما آلومینا از یک پیونددهنده^۱ شامل فورفوران و همچنین رزین فنولیک و پلی وینیل الکل^۲ استفاده شد. این مواد نقش چسبناکی ایفا می‌کنند که در تولید مواد گرانولی به کار می‌روند. این چسب‌ها بیشتر به عنوان افزودنی‌های غلیظ‌کننده، روان‌کننده‌ها، عوامل مرطوب‌کننده و نرم‌کننده‌ها کاربرد دارند (Akhtar et al., 2014). مواد فوق به مدت ۲۰ دقیقه با هم در یک ظرف واکنش مخلوط شد. پس از این مدت زمان، ترکیب تولید شده به یک اکسترودر وارد شد. قسمتی که از طریق یک قالب مخصوص برای ایجاد اشکال رشته‌ای تحت فشار ۲ میکرو پاسکال در دمای ۳۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. گاما آلومینای اکستروده شده با طول ۰/۵ تا ۲ cm برای حذف هر گونه رطوبت باقیمانده در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Chi et al., 2010) (شکل ۱).

۲-۳-۲- مشخصه‌یابی

۲-۳-۱- روش پراش پرتو ایکس^۳

این آنالیز با استفاده از دستگاه X-RAY (مدل Siemens-

¹ Binder

² Polyvinyl Alcohol (PVA)

³ X-RAY Diffraction meter (XRD)

⁴ Brunauer Emmett Teller (BET)



۲-۵- مشخصه‌های رفتار رآکتور

شکل ۳ نشان‌دهنده یک منحنی شکست ایده‌آل (شبه حرف S) است (Wang et al., 2005). با رسیدن ابتدای ناحیه فعال جذب به انتهای ناحیه فعال جذب به انتهای ستون، پدیده شکست ستون اتفاق خواهد افتاد و غلظت آلاینده به C_b و بعد از آن با اشباع شدن ستون غلظت در نقطه تخلیه ستون به مقدار C_x خواهد رسید. در این پژوهش، نقاط شکست و تخلیه بستر به ترتیب نقاطی خواهند بود که غلظت آلاینده خروجی (کروم و سرب) از ستون به مقدار ۵ درصد و ۹۵ درصد غلظت ورودی برسد. حجم فاضلاب عبوری از بستر در نقطه شکست ستون با V_b و حجم فاضلاب عبوری از ستون در نقطه تخلیه ستون V_x است. زمان رسیدن به نقطه تخلیه ستون با t_x و زمان گذر از ناحیه فعال جذب با t_b نشان داده شده است. δ ناحیه فعال جذب یا ناحیه انتقال جرم است. فرض می‌شود سرعتی که طی آن ناحیه فعال جذب در امتداد ستون حرکت می‌کند ثابت است، به جز طی مدتی که این ناحیه در حال تشکیل شدن است. از زمان شکست ستون به بعد، قسمت نهایی از عمق δ فقط بخشی از بستر ستون است که هنوز اشباع و یا تخلیه نشده است. منحنی شکست جریان منحنی S شکلی است که با رسم C_t/C_0 در مقابل زمان به دست می‌آید و بیانگر میزان فلز جذب شده در

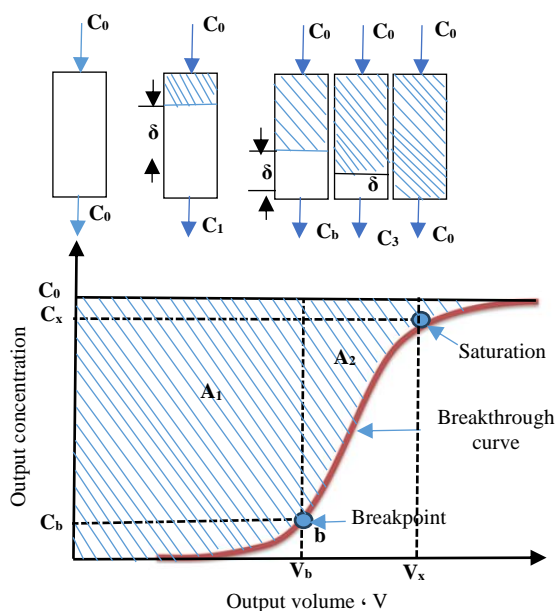


Fig. 3. Breakdown curve and breakpoint and discharge in continuous column adsorption (Wang, et al., 2005)

شکل ۳- منحنی شکست و نقطه شکست و تخلیه در جذب

ستون پیوسته (Wang et al., 2005)

دستگاه مورد استفاده دارای گواهی کالیبراسیون شرکت ابزار دقیق مرجع است. در این روش تعیین اندازه سائز ذرات با استفاده از روش پراکندگی استاتیک نور لیزر^۱ انجام می‌شود.

۲-۴- انجام آزمایش‌های حذف آلاینده در ستون بستر ثابت با

جریان بالارونده

برای بررسی روند جذب در سیستم پیوسته از ستون بستر ثابت در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. در این پژوهش، ستونی از جنس شیشه پیرکس و با ارتفاع ۲۵ سانتی‌متر و قطر ۱ سانتی‌متر، با جریان بالارونده و بستر ثابت استفاده شد. به منظور جلوگیری از خارج شدن گرانول‌های گاما آلومینا از بستر ستون، در قسمت بالا و پایین بستر از پشم شیشه به‌عنوان نگهدارنده استفاده شد. شکل ۲ دیگرگام شماتیک از ستون مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. ستون مورد نظر تا ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر از گرانول گاما آلومینای فعال پر شد. جریان محلول آلاینده‌ها با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ mg/L و دبی‌های ۰/۴، ۹ و ۱۲ mL/min و ارتفاع ستون ۱۴، ۷ و ۲۰ سانتی‌متر و pH های ۳، ۵ و ۷ با استفاده از پمپ پرستالتیک برقرار شد. مبنای انتخاب شرایط آزمایش‌ها، تجربیات پژوهشگران و منابع علمی بوده است (Sharifan et al., 2017).

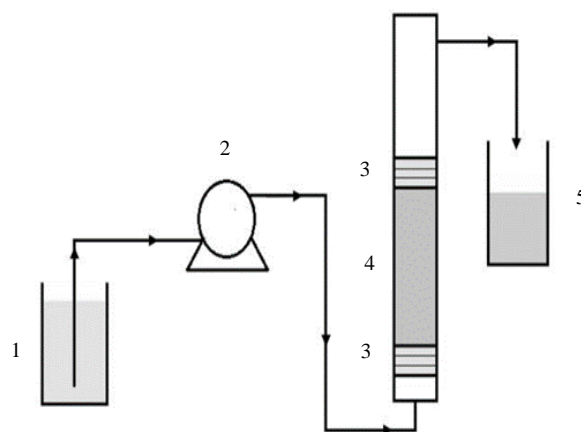


Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed column:

1- contaminated solution, 2- peristaltic pump, 3- glass wool, 4- granulated adsorbent and 5- effluent

شکل ۲- نمودار شماتیک ستون با بستر ثابت: ۱- محلول آلوده، ۲- پمپ پرستالتیک، ۳- پشم شیشه، ۴- جاذب گرانول شده و ۵- پساب خروجی

¹ Static Light Scattering (SLS)



$$c_e = \frac{m_t - q_t}{v_e} \times 1000 \quad (6)$$

که در آن

m مقدار وزن جاذب برحسب g است. ناحیه انتقال جرم^۱ (δ) در شکل ۳ منطقه‌ای از ستون جاذب است که بیشترین مقدار یون‌های فلزی در آن ناحیه جذب می‌شوند و طی زمان این ناحیه به سمت انتهای ستون حرکت می‌کند. ناحیه انتقال جرم می‌تواند از تفاوت بین زمان تخلیه ستون (t_e) و زمان شکست (t_b) به وسیله معادله ۷ محاسبه شود (Golje and Upadhyayula, 2016)

$$MTZ = L \left[\frac{t_e - t_b}{t_e} \right] \quad (7)$$

که در آن

ارتفاع ستون جاذب برحسب cm است.

۲-۶- مدل‌سازی داده‌های جذب پیوسته

طراحی ستون جذب نیاز به پیش‌بینی منحنی غلظت-زمان و نیز حداکثر ظرفیت جذب جاذب از طریق منحنی شکست جریان دارد تا بتواند به موفقیت کامل در زمینه تصفیه پساب خارج شده از ستون برسد. در این پژوهش برای آنالیز نمودار شکست جریان از مدل توماس^۲ استفاده شد. مدل توماس یکی از مدل‌های جامع و پرکاربرد در زمینه ارزیابی کارایی ستون جذب است. این مدل بر این فرض استوار است که فرایند جذب و واجذب از مدل لانگمیر (جذب تک‌لایه‌ای) بدون پراکندگی محوری، همچنین از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم و برگشت‌پذیر پیروی می‌کند. در این مدل سرعت جذب به واکنش سطحی بین ظرفیت‌های جذب و توانایی جاذب بستگی دارد و از هر دو مقاومت انتقال جرم درون ذره‌ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم‌پوشی می‌کند. بنابراین جذب حل‌شونده روی جاذب به‌صورت مستقیم انجام می‌شود. مدل توماس حداکثر غلظت جذب‌شونده فاز جامد جذب‌کننده و ثابت سرعت جذب برای یک فرایند جذب پیوسته در یک ستون را حساب می‌کند. مدل توماس در معادله ۸ بیان شده است (Omitola et al., 2022)

ستون است. این منحنی کارایی یک ستون به خصوص را در فرایند جذب پیوسته نشان می‌دهد. زمان ظهور شکست در این نمودار و شکل نمودار، دو ویژگی مهم برای تعیین و پویایی و کارایی ستون جاذب به حساب می‌آیند. فضای بالای منحنی شکست جریان ($A1+A2$) بیانگر میزان یون‌های فلزی جذب شده (q_t) توسط ستون جاذب است که توسط معادله ۱ محاسبه می‌شود (Gong et al., 2015)

$$q_t = \frac{Qc_0}{1000} \int_{t=0}^{t=t_t} \left[1 - \frac{C_e}{C_0} \right] dt \quad (1)$$

که در آن

$1 - C_e/C_0$ مساحت سطح محصور بالای نمودار تغییر غلظت خروجی برحسب زمان است که بیان‌کننده بدون بعد میزان غلظت یون فلزی جذب شده برحسب mg/L و Q شدت جریان برحسب mL/min است که می‌تواند از طریق تقسیم v_e یعنی حجم ورودی جریان (mL) به t_t یعنی زمان کل (min) به‌دست آید (Yakout et al., 2019)

$$Q = \frac{v_e}{t_t} \quad (2)$$

مقدار کل یون‌های فلزی (mg) عبوری از ستون توسط معادله ۳ و درصد حذف یون‌های فلزی ($\%R$) با توجه به حجم جریان از طریق نسبت کل یون‌های فلزی وارد شده به ستون (q_{total}) به مقدار کل یون‌های فلزی جذب شده (m_{total}) طبق معادله ۴ محاسبه می‌شود (Padmesh et al., 2005)

$$m_t = \frac{c_0 \times Q \times t_e}{1000} \quad (3)$$

$$R = \frac{q_t}{m_t} \times 100 \quad (4)$$

ظرفیت تعادلی جذب q_e (mg/g) و غلظت تعادلی یون‌های فلزی C_e (mg/L) در سیستم پیوسته می‌تواند به ترتیب از طریق معادلات ۵ و ۶ محاسبه شود (Aksu and Gönen, 2004)

$$q_e = \frac{q_t}{m} \quad (5)$$

¹ Mass Transfer Zone (MTZ)

² Thomas Model



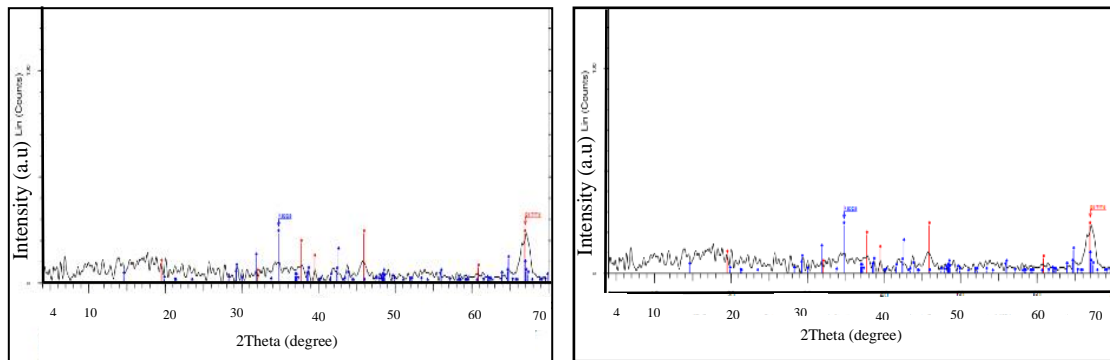


Fig. 4. XRD pattern of Boehmite (right) and activated gamma alumina (left)

شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس بوهمیت (راست) و گاما آلومینای فعال (چپ)

که نشان دهنده ناخالصی‌های دیگر باشد، در الگوها مشاهده نشده است. علاوه بر آن پیک‌های دارای عرض بیشتر و کوتاه در آنالیز گاما آلومینای فعال نشان داد که این جاذب نسبت به بوهمیت، دارای بلورگی کمتر است (Mor et al., 2007).

۳-۱-۲- آنالیز جذب- واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلونین همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، از آنالیز جذب- واجذب نیتروژن به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و حجم کلی خلل و فرج، استفاده می‌شود. در شکل ۵، ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن برای نمونه‌های بوهمیت و گاما آلومینا، ارائه شده که نشان می‌دهد هر دو نمونه سنتز شده دارای منحنی‌های نوع IV با حلقه‌های پسماند هستند. این مطلب حاکی از میان حفره بودن نمونه‌های سنتز شده است. با اعمال روش سطح ویژه، این مقدار

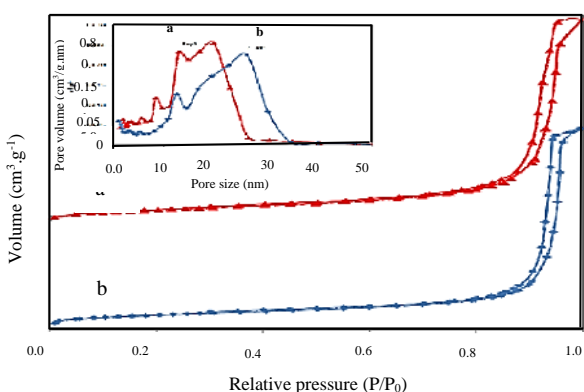


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption analysis for a) gamma alumina and b) Boehmite sample

شکل ۵- آنالیز جذب- واجذب نیتروژن برای نمونه

(a) گاما آلومینا و (b) بوهمیت

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{K_{Th}}{Q}(q_{Th}m - C_0 \times v)\right]} \quad (8)$$

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های ورودی و خروجی آلاینده (mg/g)، m جرم جاذب (g)، Q دبی جریان ورودی (mL/min)، v یعنی حجم ورودی جریان (mL)، K_{Th} ثابت توماس (mL/min/mg)، و q_{Th} حداکثر ظرفیت جذب مدل توماس (mg/g) است. در این مدل، ثابت توماس و بیشترین ظرفیت جذب از شیب خط و عرض از مبدأ $\frac{C_e}{C_0}$ برحسب زمان تخمین زده می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات جاذب

۳-۱-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس

در شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه بوهمیت و گاما آلومینا ارائه شده است که با استفاده از این آنالیز میزان کریستالی بودن گاما آلومینای فعال مشخص می‌شود. همچنین از طریق محاسبات شرر (Scherrer equation)، اندازه کریستال‌های نمونه‌های بوهمیت و گاما آلومینای فعال، توسط بلندترین پیک، محاسبه می‌شود. آنالیز ساختاری گاما آلومینای فعال نشان داد که این جاذب به درستی سنتز شده است. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در بوهمیت تمامی پیک‌های پراش نمونه سنتز شده به شکل اورتورومبیک است به گونه‌ای که الگوی پراش پرتو ایکس آن نشان داد که نمونه سنتز شده، از بلورگی بالایی دارد. همچنین در الگوی پراش پرتو ایکس گاما آلومینا نیز مهم‌ترین پیک‌ها مربوط به ۲۰، ۳۲، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۶۰ و ۶۶ به دست آمد و هیچ پیکی



جدول ۱- آنالیز شیمیایی گاما آلومینای فعال

Table 1. Chemical analysis of activated gamma alumina

Parameter	Unit	Range
Al_2O_3	%	Min 99.50
SiO_2	%	Max 0.02
Fe_2O_3	%	Max 0.02
Na_2O	%	Max 0.40
CaO	%	Max 0.02

کاهش می‌یابد (شکل ۷). به دلیل اینکه غلظت بالای یون فلزی، سریع‌تر ستون جذب را اشباع می‌کند، ذرات جاذب در معرض میلی‌گرم‌های بیشتری از جذب‌شونده قرار می‌گیرند. با افزایش غلظت یون‌های فلزی منحنی‌های شکست تیزتری به دست می‌آید که نشان‌دهنده ناحیه انتقال جرم کوچکتر و سرعت جذب بیشتر است. تغییرات غلظت روی سرعت اشباع شدن ستون و زمان شکست هم مؤثر است (جدول ۲ و ۳).

در پژوهش‌های ناپیوسته مشخص شد که نتایج از مدل سینتیکی جذب شبه‌درجه دوم و مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. هنگامی که ظرفیت جذب زیاد می‌شود، جذب یون در زمان کمتری اتفاق می‌افتد. درجه دوم بودن سرعت جذب به مفهوم این است که فرایند جذب هم به غلظت جذب‌شونده و هم غلظت جاذب بستگی دارد. در این صورت چون مقدار جاذب در ستون ثابت می‌ماند پس تغییر در غلظت جذب‌شونده می‌تواند کنترل‌کننده سرعت در فرایند جذب باشد (Banshi, 2019).

در پژوهش بافکر و بابلی در سال ۲۰۱۹، نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که ظرفیت جذب ستون با افزایش غلظت نیترات ورودی به ستون افزایش یافت، همچنین درصد کل نیترات حذف شده کاهش پیدا کرد. بر مبنای نتایج حاصل از این پژوهش، جاذب‌های پوسته برنج، کاه و کلش گندم و برگ درخت بلوط قابلیت بالایی در حذف یون نیترات دارند (Bafkar and Baboli, 2019).

۳-۳- اثر دبی جریان ورودی

دبی جریان ورودی یون‌های فلزی ۹،۴/۵ و ۱۲ mL/min و غلظت اولیه ۱۰ mg/L و ارتفاع ستون ۷ cm بررسی شد. نتایج و رسم منحنی‌های شکست در شکل ۸ نشان داد با افزایش میزان

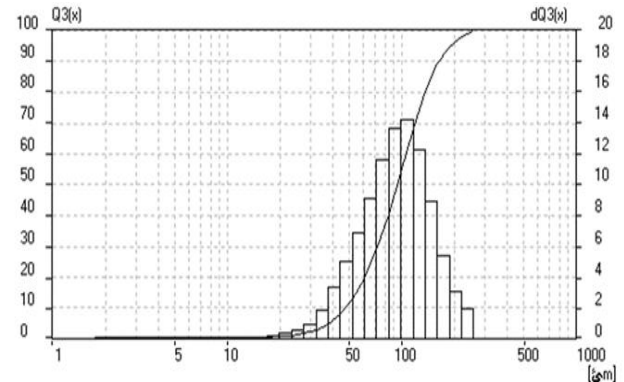


Fig. 6. Particle size distribution of activated gamma alumina

شکل ۶- توزیع اندازه ذرات گاما آلومینای فعال

برای نمونه‌های بوهیمیت و گاما آلومینا به ترتیب برابر ۶۲ و m^2/g و $174/4$ و حجم کلی خلل و فرج‌ها به ترتیب برابر $0/34$ و cm^3/g و $0/67$ به دست آمد. به طور کلی این نتایج نشان دادند که بعد از عملیات تبدیل بوهیمیت به گاما آلومینای فعال، در شکل ذرات تغییر مخصوصی ایجاد نشده، اما مقدار سطح ویژه و حجم کلی خلل و فرج افزایش یافته است (Hagh Nazari et al., 2013).

۳-۱-۳- سنجش اندازه دانه‌ها توسط باریکه لیزر

پس از تولید گاما آلومینای فعال، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن تعیین شد. به منظور تعیین ویژگی‌های فیزیکی جاذب، از دستگاه لیزر Laser Particle Sizer Analyst 22 برای تعیین توزیع اندازه ذرات استفاده شد (شکل ۶). آنالیز فیزیکی گاما آلومینای فعال نشان داد که سطح مؤثر ذرات $174/4 m^2/g$ است. نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی گاما آلومینای فعال در جدول ۱ نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده از شکل ۳، تمام آلومینیوم هیدرات به صورت یک فاز همگن و دارای یک پیک بودند. همچنین آنالیز شیمیایی آن نشان داد که بیش از $99/5$ درصد از ترکیب گاما آلومینا به صورت Al_2O_3 است. اندازه ذرات نیز در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ میکرومتر بود.

۳-۲- اثر غلظت یون فلزی ورودی به ستون

عملکرد ستون جذب برای غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و $30 mg/L$ با دبی $4/5 mL/min$ و ارتفاع ۷ cm بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی کروم و سرب، زمان شکست



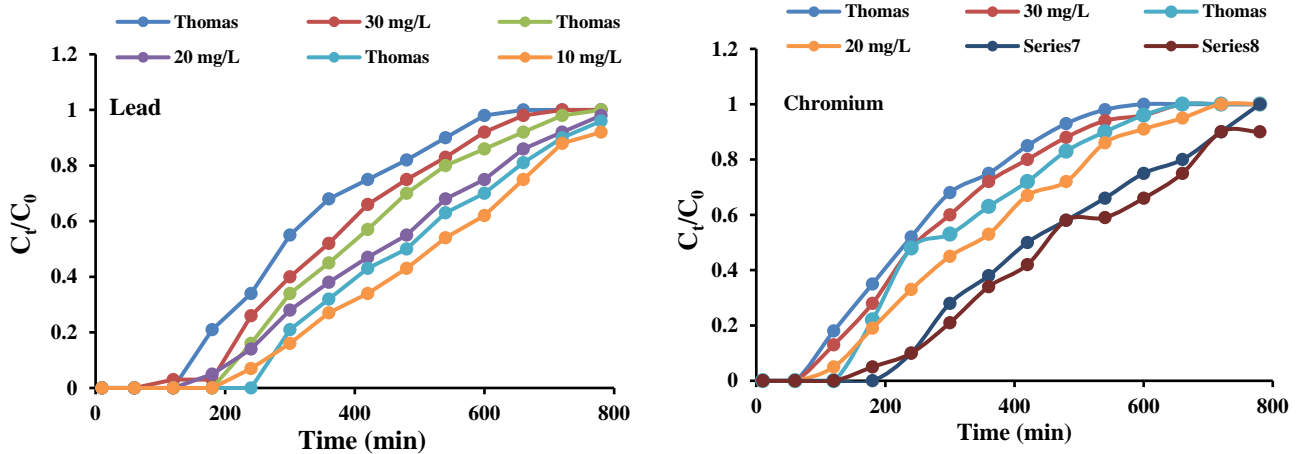


Fig. 7. Breakdown curve of chromium and lead metals to investigate the effect of input concentration along with Thomas model and laboratory data (adsorber bed height 7 cm and input flow rate 4.5 mL/min)

شکل ۷- منحنی شکست فلز کروم و سرب برای بررسی تاثیر غلظت ورودی به همراه مدل توماس و داده‌های آزمایشگاهی (ارتفاع بستر جاذب ۷ cm و دبی جریان ورودی ۴/۵ mL/min)

جدول ۲- پارامترهای ستون بستر ثابت برای جذب کروم روی گاما آلومینا با توجه به شرایط عملیاتی ستون و پارامترهای مدل توماس*

Table 2. Fixed bed column parameters for chromium adsorption on gamma alumina according to column operating conditions and Thomas model parameters

BH (cm)	Q (ml/min)	Conc. (mg/L)	q _e (mg/g)	R%	MTZ (cm)	q _{Th} (mg/g)	K _{Th} (ml/min/mg)	R ²
7	4.5	10	6.8	49	4.4	5.5	13.93	0.969
7	9	10	12.3	51.9	6.3	6.6	11.76	0.979
7	12	10	16.6	54	8.5	7.3	9.9	0.948
7	4.5	20	14.9	53	7.3	7.2	10.97	0.937
7	4.5	30	10.2	50.1	5.1	6.5	12.67	0.881
14	4.5	10	19.6	67.3	9.8	9.8	2.19	0.965
20	4.5	10	20.7	70.7	15.3	11.6	0.884	0.936

BH: column height (cm), Q: flow rate (mL/min), Conc.: input metal ion concentration (mg/g), q_e: maximum adsorption capacity (mg/g), R%: removal percentage, MTZ: Mass transfer area (cm), K_{Th}: Thomas constant (mL/min/mg), q_{Th}: maximum adsorption capacity of Thomas model (mg/g)

جدول ۳- پارامترهای ستون بستر ثابت برای جذب سرب روی گاما آلومینا با توجه به شرایط عملیاتی ستون و پارامترهای مدل توماس*

Table 3. Fixed bed column parameters for lead adsorption on gamma alumina according to column operating conditions and Thomas model parameters

BH (cm)	Q (ml/min)	Conc. (mg/L)	q _e (mg/g)	R%	MTZ (cm)	q _{Th} (mg/g)	K _{Th} (ml/min/mg)	R ²
7	4.5	10	11.5	60.2	7.9	9.2	2.879	0.972
7	9	10	9.2	56.9	6.3	8.8	5.126	0.964
7	12	10	8.2	54	4.9	8.1	9.76	0.930
7	4.5	20	23.4	77	10.9	10.8	1.273	0.957
7	4.5	30	11	54.1	6.1	8.3	4.818	0.896
14	4.5	10	15.6	69	10.1	10.5	1.913	0.957
20	4.5	10	31.1	94	15.7	12.8	0.954	0.954

BH: column height (cm), Q: flow rate (mL/min), Conc.: input metal ion concentration (mg/g), q_e: maximum adsorption capacity (mg/g), R%: removal percentage, MTZ: Mass transfer area (cm), K_{Th}: Thomas constant (mL/min/mg), q_{Th}: maximum adsorption capacity of Thomas model (mg/g)



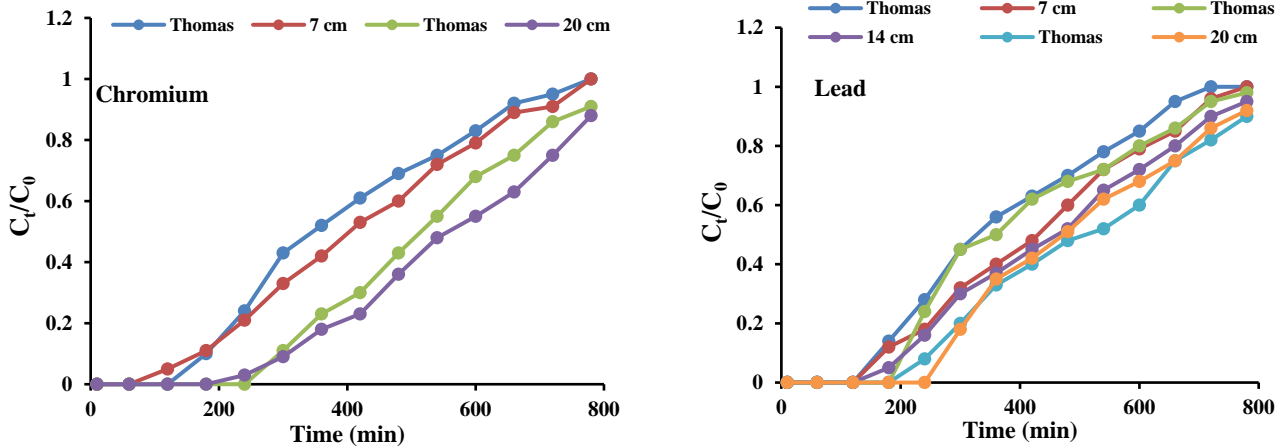


Fig. 8. Breakdown curve of chromium and lead metals to investigate the effect of the input flow rate along with the Thomas model and laboratory data (adsorbent bed height 7 cm and initial concentration 10 mg/L)

شکل ۸- منحنی شکست فلز کروم و سرب برای بررسی تأثیر میزان جریان ورودی به همراه مدل توماس و داده‌های آزمایشگاهی (ارتفاع بستر جاذب ۷ cm و غلظت اولیه ۱۰ mg/L)

۲۰۱۷ نشان داد، ماکسیمم یون کروم شش ظرفیتی جذب شده روی جاذب زیستی ۳۸/۷۴ mg/g در شرایط دبی ۱۲ mL/min و غلظت اولیه ۰/۱۱ mg/L است. با توجه به نتایج به دست آمده، کل مقدار یون کروم جذب شده و ظرفیت جذب ستون با افزایش دبی کاهش یافته و با افزایش غلظت کروم ورودی افزایش می‌یابد. در دبی ۴ mL/min و غلظت اولیه ۰/۱۵ mg/L یون کروم شش ظرفیتی به خوبی از ستون با جاذب پودر مخروط کاج حذف می‌شود (Sharifan et al., 2017).

۳-۴- اثر pH بر میزان حذف کروم و سرب

به منظور بررسی تغییرات pH بر کارایی حذف توسط جاذب، میزان جذب در pH های ۳ و ۷ بررسی شد (شکل ۹). مشخص شد که با افزایش pH، حذف سرب افزایش یافته و در مقابل حذف کروم کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که با افزایش pH از ۳ به ۷ زمان شکست افزایش پیدا می‌کند، در صورتی که برای فلز کروم تغییر pH از ۳ به ۷ موجب می‌شود که زمان شکست کاهش یابد.

نتایج نشان داد که افزایش pH، افزایش حذف سرب و کاهش حذف کروم را به دنبال دارد. حداکثر میزان حذف سرب در pH برابر با ۷ و کروم شش ظرفیتی در pH برابر با ۳ بوده است که به عنوان pH های بهینه تعیین می‌شوند. زیرا در pH های اسیدی، مقدار یون H_3O^+ برای جذب توسط جاذب، با کاتیون‌های فلزی سرب

جریان ورودی زمان شکست کاهش می‌یابد و ستون جاذب زودتر اشباع می‌شود. به این دلیل که با افزایش دبی جریان، زمان تماس یون‌های فلزی با بستر جاذب کمتر می‌شود، به عبارتی فرصت نفوذ محلول در ذرات جاذب کمتر است و محلول خروجی از ستون در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست می‌رسد. می‌توان گفت جایگاه‌های برهم‌کنش به علت کوتاه شدن زمان تماس ناشی از افزایش دبی جریان، کمتر در دسترس هستند. برای دبی‌های بزرگتر منحنی شکست تیزتری به دست می‌آید، چون سرعت عبور بیشتر و شکل جریان در ستون به حالت ایده‌آل نزدیک‌تر می‌شود (Banshi, 2019) بنابراین دبی جریان کمتر برای حذف یون‌های فلزی کروم و سرب در حالت ستونی مؤثرتر است (جداول ۲ و ۳).

در پژوهش اومیتولا و همکاران، مشخص شد که سرعت جریان پایین به دلیل ظرفیت جذب بیشتری، برای جذب آموکسی‌سیلین در ستون بستر fixed بسیار مفید است. علت آن است که مولکول‌های آموکسی‌سیلین در سرعت جریان بالاتر، زمان کمتری برای نفوذ به منافذ نانوکامپوزیت داشتند. یعنی زمان حضور آموکسی‌سیلین در ستون در سرعت جریان بالا برای رسیدن به تعادل جذب به اندازه کافی طولانی نبود. این موضوع منجر به خروج مولکول‌های آموکسی‌سیلین از ستون شده، بدون اینکه شانس دسترسی به سایت‌های فعال جذب را داشته باشد (Omitola et al., 2022). همچنین نتایج آزمایش‌ها در پژوهش شریفان و همکاران سال



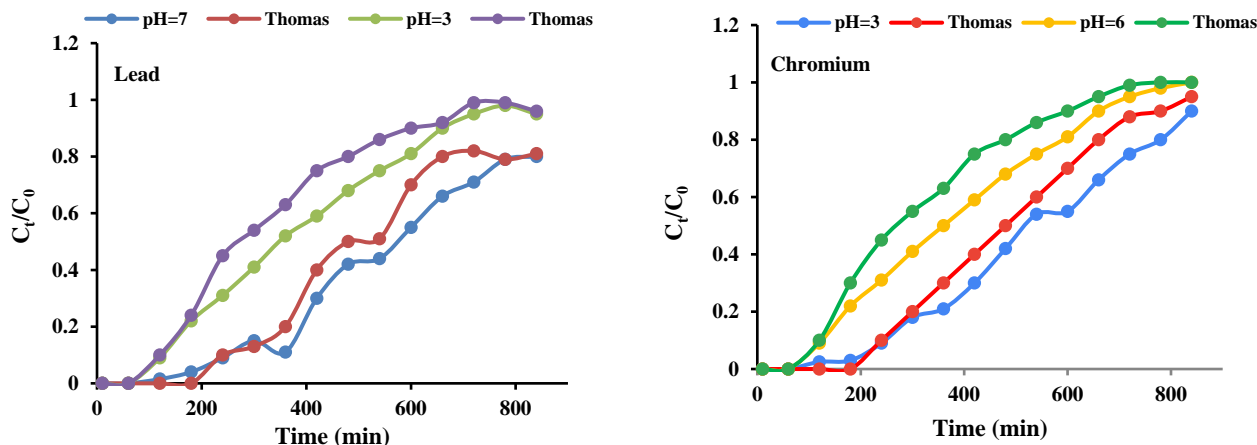


Fig. 9. Chromium and lead metals breakdown curve to investigate the effect of reactor pH along with Thomas model and laboratory data (input flow rate 4.5 mL/min and initial concentration 10 mg/L)

شکل ۹- منحنی شکست فلز کروم و سرب برای بررسی تاثیر pH رآکتور به همراه مدل توماس و داده‌های آزمایشگاهی (دبی جریان ورودی ۴/۵ mL/min و غلظت اولیه ۱۰ mg/L)

۳-۵- اثر ارتفاع بستر جاذب

برای بررسی میزان ارتفاع ستون بر روند جذب فلزات کروم و سرب در سیستم پیوسته با ستون پر شده از جاذب گاما آلومینای شکل‌دهی شده، آزمایش‌ها در ارتفاع‌های ۱۴.۷ و ۲۰ cm و جریان ثابت ۴/۵ mL/min و غلظت ورودی ۱۰ mg/L انجام شد. شکل ۱۰ منحنی‌های شکست را در ارتفاع‌های مختلف برای فلزات کروم و سرب نشان می‌دهد و پارامترهای مربوط به آن در جداول ۲ و ۳ آمده است. با توجه به شکل ۱۰ نتایج نشان می‌دهد با افزایش ارتفاع ستون، زمان شکست افزایش می‌یابد. در واقع می‌توان بیان کرد که با افزایش ارتفاع ستون جاذب مواضع بیشتری برای جذب یون‌های فلزی روی جاذب فراهم می‌شود. با توجه به نتایج که نشان‌دهنده جذب یون فلزی روی جاذب تک‌لایه‌ای است، بنابراین مواضع فعال به مساحت در دسترس بستگی پیدا می‌کند، به این دلیل افزایش ظرفیت جذب به‌ازای افزایش ارتفاع ستون جاذب قابل انتظار است. هر چند با توجه به جدول مشخص می‌شود که در ارتفاع ستون برابر با ۲۰ سانتی‌متر افزایشی در درصد حذف دیده نمی‌شود (۶۴ درصد). این موضوع به دلیل آن است که در این شرایط زمان بیشتری نیاز است که ستون به زمان تخلیه برسد و در نتیجه محلول، یون فلزی بیشتری از ستون عبور خواهد داد و با افزایش حجم عبوری درصد حذف کاهش می‌یابد.

در پژوهشی که توسط قائمی و همکاران در سال ۲۰۲۱ انجام

رقابت کرده که با اشغال مکان‌های جذب موجود روی جاذب، میزان جذب فلز سرب کاهش می‌یابد. همچنین شکل غالب فلز کروم در pH‌های اسیدی، یون Cr_2O_7 است که با تشکیل این یون از غلظت اولیه کروم کاسته شده و درصد حذف آن نیز افزایش پیدا می‌کند (Moazeni et al., 2017, Alemu et al., 2018).

در این پژوهش، pH نقطه صفر (pH_{zpc}) برابر ۴/۲ تعیین شد. نقطه صفر بار نقطه‌ای است که بارهای سطحی در این نقطه روی سطح ماده موردنظر صفر است، یعنی قبل از این نقطه بار سطحی روی ترکیب موردنظر مثبت و بعد از آن منفی است. بنابراین سطح گاما آلومینا در pH برابر ۴/۲ بدون بار، در pH بیشتر از ۴/۲ دارای بار سطحی منفی و در pH کمتر از ۴/۲ دارای بار سطحی مثبت است. در واقع می‌توان چنین بیان کرد که در pH بیشتر از pH نقطه صفر یک دافعه الکترواستاتیکی^۱ بین بار سطحی منفی گاما آلومینا و یون‌های دوظرفیتی کروم با بار منفی وجود دارد. به‌علاوه در pH کمتر از pH نقطه صفر، سطح گاما آلومینا مثبت است و یک جاذبه الکترواستاتیکی^۲ قوی بین گروه‌های سطحی و یون‌های دوظرفیتی کروم با بار منفی وجود دارد. از آنجایی که یون‌های دوظرفیتی سرب بار مثبت دارند، وضعیت جذب سرب عکس روند فوق است (Mohammadifar et al., 2015).

¹ Electrostatic Repulsion

² Strong Electrostatic Attraction



مقدار حاصله از مدل توماس برای پارامتر K_{th} ثابت سرعت توماس برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۰۱۳ و ۰/۰۰۱۸ mL/min/mg و q_e ظرفیت جذب تعادلی یا حداکثر ظرفیت جذب برای سرب، کادمیوم و کبالت به ترتیب تعیین شد (Nakhaei et al., 2023).

همچنین در پژوهش شریفان و همکاران در سال ۲۰۱۷، بیشترین مقدار q_e برابر ۳۸/۷۴ mg/g تعیین شد. نتایج ناحیه انتقال جرم^۱ این پژوهش نشان داد که با افزایش ارتفاع طول ناحیه انتقال جرم افزایش می‌یابد، به طوری که در ستون ۲۰ cm ناحیه انتقال جرم ۱۵/۷cm است (Sharifan et al., 2017).

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، زمان شکست کاهش می‌یابد، زیرا غلظت بالای یون فلزی سریع‌تر ستون جذب را اشباع می‌کند. به عبارتی ذرات جاذب در معرض میلی‌گرم‌های بیشتری از جذب‌شونده قرار می‌گیرند. با افزایش میزان جریان ورودی زمان شکست کاهش می‌یابد و ستون جاذب زودتر اشباع می‌شود. به این دلیل که با افزایش دبی جریان، زمان تماس یون‌های فلزی با بستر جاذب کمتر می‌شود، به عبارتی فرصت نفوذ محلول در ذرات جاذب کمتر است و محلول خروجی از ستون در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست می‌رسد. بنابراین دبی جریان بالاتر و غلظت ورودی یون فلزی بیشتر، نقطه ضعفی برای این مدل است.

در این پژوهش، از جاذب گاما آلومینای فعال به دلیل ظرفیت بالای جذب استفاده شد. شرایط بهینه عملیاتی که به‌عنوان پارامتر مهمی در کاهش هزینه است، بررسی شد. برای پژوهش‌های آینده ارزیابی سایر جاذب‌ها بر پایه آلومینا پیشنهاد می‌شود. طراحی و ساخت فیلترهای تصفیه با استفاده از آلومینای فعال برای حذف فلزات سنگین برای استفاده در مناطقی که آبهای آلوده به فلز سنگین دارند، نیز پیشنهاد می‌شود. بررسی امکان بازیافت فلزات سنگین جذب شده توسط جاذب موردنظر برای استفاده مجدد جاذب و جذب‌شونده و امکان حذف سایر آلاینده‌ها به صورت گسترده می‌تواند بررسی شود.

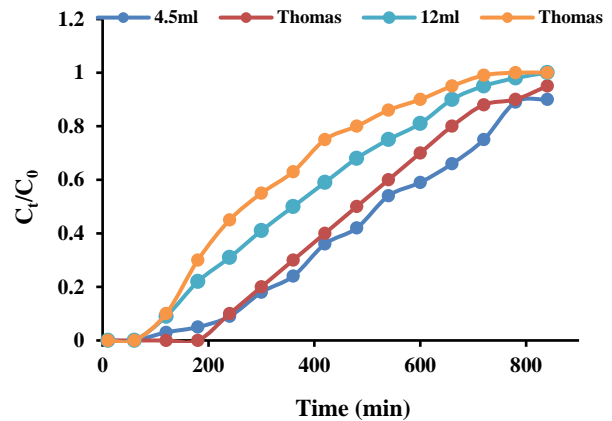


Fig. 10. Chromium and lead metals failure curve to investigate the effect of reactor height along with Thomas model and laboratory data (inlet flow rate 4.5 mL/min and initial concentration 10 mg/L)

شکل ۱۰- منحنی شکست فلز کروم و سرب برای بررسی تاثیر ارتفاع رآکتور به همراه مدل توماس و داده‌های آزمایشگاهی (دبی جریان ورودی ۴/۵ mL/min و غلظت اولیه ۱۰ mg/L)

شد، الگوسازی و شبیه‌سازی فرایند حذف زیستی مس در یک ستون بستر ثابت بررسی شد. در این پژوهش گزارش شد که با افزایش طول ستون ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و ستون دیرتر اشباع می‌شود. رابطه بین زمان اشباع شدن و طول ستون به صورت خطی بیان شده که در نتایج الگوسازی مشهود بود. همچنین با افزایش قطر ستون افزایش میزان جذب مشاهده شده است که دلیل آن کاهش سرعت خطی سیال و افزایش ظرفیت جاذب است (Ghaemi et al., 2021).

همان طور که جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهند نتایج حاصل از آزمایش‌ها با مدل توماس تطبیق داده شد. مقدار ثابت سرعت توماس با افزایش دبی جریان زیاد شده و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با افزایش بستر جاذب مقدار ثابت سرعت توماس کمتر شده و دیده می‌شود که روند تغییرات به‌سوی مقدار حجم کمتر به ازای میلی‌گرم معینی از جذب‌شونده به‌ازای زمان معین، پیش می‌رود و مقدار q_e افزایش می‌یابد. زمان شکست و زمان اشباع شدن با افزایش ارتفاع بستر جاذب افزایش می‌یابد، بنابراین زمان بیشتری برای اشباع ستون موردنظر نیاز است.

در پژوهشی که توسط نخعی و همکاران در سال ۲۰۲۳ در خصوص کارایی ژئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از ستون جذب بستر ثابت انجام شد،

¹ Mass Transfer Zone (MTZ)



۵- قدردانی

آسیا و همچنین داوران محترمی که داوری این پژوهش را بر عهده داشتند، صمیمانه قدردانی می‌کنند.

نویسندگان، از شرکت آلومینای ایران، شرکت اکسیر نوین فرایند

References

- Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Hedin, N. and Bergström, L., 2014. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7), 1643-1666. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>.
- Aksu, Z., and Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39(5), 599-613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).
- Alemu, A., Lemma, B., Gabbiye, N., Tadele, M. and Teferi, M., 2018. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: a potential low cost wastewater treatment system. *Heliyon*, 4(7), e00682. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00682>.
- Arulkumar, M., Thirumalai, K., Sathishkumar, P. and Palvannan, T., 2012. Rapid removal of chromium from aqueous solution using shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.071>.
- Atabati, A., Adab, H., Zolfaghari, G. and Nasrabadi, M., 2022. Modeling groundwater nitrate concentrations using spatial and non-spatial regression models in a semi-arid environment. *Water Science and Engineering*, 15(3), 218-227. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2022.05.002>.
- Bafkar, A. and Baboli, N., 2019. Investigation of nitrate element removal by nanostructure adsorbents in continuous adsorption system. *Journal of Environmental Science Studies*, 4(2), 1340-1349. (In Persian) [Link]
- Banshi, M., 2019. Evaluation of the performance of anionic resin and the simultaneous removal of organic and mineral pollutants from water. MSc. Thesis, School of Health, University of Tehran, Tehran, Iran. (In Persian)
- Bernhardt, A., 2015. *The New Top Six Toxic Threats: a Priority List for Remediation, World's Worst Pollution Problems Report*. Pure Earth, Green Cross Pub., Switzerland. http://www.worstpolluted.org/docs/WWPP_2015_Final.pdf. [Link]
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. and Robens, E., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewater by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56, 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
- Chi, X. P., Yang, S. and Evans, J. R. G., 2010. Extrusion pressure generated in high alumina content paste extrusion. *International Conference on Manufacturing Automation*, 1-6. <https://doi.org/10.1109/ICMA.2010.28>.
- Daghighisaze, 2024. <https://daghighisaze.com> (accessed May 2024). (In Persian) [Link]
- Demirbas, E., Kobaya, M., Senturk, E. and Ozkan, T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30(4), 533-539. <https://doi.org/10.4314/wsa.v30i4.5106>.
- Esmaili Sari, A., Zolfaghari, G., Ghasempouri, S. M., Shayegh, S. S. and Hasani Tabatabaei, M., 2007. Effect of age, gender, years of practice, specialty and number of amalgam restorations on mercury concentration in nails of dentists practicing in Tehran. *Journal of Iranian Dental Association*, 19(1), 97-104. (In Persian) [Link]
- Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E. and Bertagnolli, H., 2009. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 335-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.008>.
- Ferdowsi, S., Salem, S., Salem, A. and Basardoe, S., 2018. Production of gamma alumina from Iranian kaolin by precipitation in normal and ultrasound conditions. *Farayandno*, 12(60), 5-16. (In Persian) [Link]



- Ghaemi, A., Hemmati, A. and Amani, P., 2021. Modeling and simulation of copper biosorption process in a fixed bed column. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 19(112), 22-37. (In Persian) [Link]
- Ghaneian, M., Ehrampoush, M., Mohebrad, B. and Akhondzadeh, B., 2014. Study of the efficiency of α and γ -alumina on removing fluoride from drinking water. *The Journal of Toloo-e-Behdasht*, 12(4), 156-166. (In Persian) [Link]
- Golie, W. M. and Upadhyayula, S., 2016. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.007>.
- Gong, J. L., Zhang, Y. L., Jiang, Y., Zeng, G. M., Cui, Z. H., Liu, K., et al. 2015. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, 330, 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>.
- Graham, N., 1998. Guidelines for drinking-water quality, 2nd Edition, Addendum to Volume 1-Recommendations. World Health Organization, Geneva, 48 pages. [Link]
- Hafez, A. I., El-Manharawy, M. S. and Khedr, M. A., 2002. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. *Desalination*, 144, 237-242. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00318-1).
- Hagh Nazari, N., Abdollahifar, M. and Moradi, R., 2013. Effect of synthesis conditions on the characterization of AlOOH nanoparticles. *Ceramic Science Engineering*, 2(2), 73-84. (In Persian) [Link]
- Kazemi, H., Shahhosseini, S. and Bazyari, A., 2020. Polyethylene glycol-assisted synthesis of high specific surface area and pore volume γ -Al₂O₃ using sol-gel method. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 39(2), 89-97. (In Persian) [Link]
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. and Jha, B., 2009. Kinetics equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemica Engineering*, 105, 489-495. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>.
- Khodadadi Darban, A., Kianinia, Y. and Taheri-Nassaj, E., 2013. Synthesis of nano- alumina powder from impure kaolin and its application for arsenite removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(1), 19. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-19>.
- Levankumar, L., Muthukumaran, V. and Gobinath, M., 2009. Batch adsorption and kinetics of chromium(VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* seed pods. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 709-713. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.031>.
- Moazeni, M., Ebrahimi, A., Rafiei, N. and Pourzamani, H. R., 2017. Removal of lead ions from aqueous solution by nano zero-valent iron (nZVI). *Journal of Health Scope*, 6(2), e40240. <https://doi.org/10.5812/jhealthscope.40240>.
- Mohammadifar, E., Shemirani, F. and Majidi, B., 2015. Application of modified nano- γ -alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54, 758-768. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.890549>.
- Mor, S., Ravindra, K. and Bishnoi, N. R., 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresources Technology*, 98(4), 954-957. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.018>.
- Nakhaei, M., Mokhtari, H., Vatanpour Serghin, V. and Rezaei, K., 2023. Efficiency of natural zeolite in the removal of heavy metals lead, cadmium, and cobalt using a fixed-bed adsorption column in Varamin aquifer (Iran, Tehran Province). *Hydrogeology*, 8(1), 93-113. <https://doi.org/10.22034/hydro.2023.56673.1289>.
- Omitola, O. B., Abonyi, M. N., Akpomie, K. G. and Dawodu, F. A., 2022. Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite. *Applied Water Science*, 12, 94. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01624-4>.



- Padmesh, T. V. N., Vijayaraghavan, K., Sekaraz G. and Velan, M., 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.014>.
- Samat Sepahan Company, 2024. <https://samatmachine.com> (accessed May 2024). (In Persian)
- Sarioglu, M., 2005. Removal of ammonium from municipal water using natural Turkish (Dogantepe) Solute. *Separation and Purification Technology*, 41, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.008>.
- Sharifan, F., Shahidi, A. and Khashei Siuki, A., 2017. Assessing the efficiency of continuous flow column of pine fruit powder in removal of Chromium (VI) from aqueous solution. *Environment and Water Engineering*, 3(2), 181-189. (In Persian) [Link]
- Wang, L. K., Hung, Y. T. and Shamma N. K., 2005. *Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press Inc. Totowa, New Jersey, USA. [Link]
- World Health Organization, 1996. *Chromium in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*. 2nd Edition. Vol. 2, Geneva. [Link]
- Yakout, S., Hassan, M. and 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, 128-137. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24468>.
- Zolfaghari, G., 2018. Risk assessment of mercury and lead in fish species from Iranian international wetlands. *MethodsX*, 5, 438-447. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.05.002>.
- Zolfaghari, G., 2023. The first ecological contamination study of avian mercury and lead in southeast Iran, Hamun International Wetlands. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 96575-96590. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29219-9>.
- Zolfaghari, G. and Kargar, M., 2019. Nanofiltration and microfiltration for the removal of chromium, total dissolved solids, and sulfate from water. *MethodsX*, 6, 549-557. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.03.012>.
- Zolfaghari, G., Delsooz, M. and Rajaei, S., 2016. Study of mercury pollution in water, sediments, and fish from Hamoon international wetland. *Journal of Water and Wastewater*, 27(5), 25-37. (In Persian) [Link]
- Zolfaghari, G., Esmaili Sari, A., Ghasempouri, S. M., Ghorbani, F., Ahmadifard, N. and Shokri, N., 2006. Relationship between age, gender and weight with mercury concentration in different organs of *Chalcalburnus chalcalburnus* from Anzali wetland. *Iranian Journal of Marine Science and Technology*, 5(3-4), 23-31. (In Persian)
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A. and Younesi, H., 2011. Surface modification of ordered nanoporous carbons CMK-3 via a chemical oxidation approach and its application in removal of lead pollution from water. *Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE*, Belgrade, Serbia. 6, 174-178. [Link]



© The Author(s)

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)