

استخدام الزيوليت الطبيعي في أعمدة الوسط الثابت لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس

الدكتورة هناء سلمان °
الدكتور هيثم شاهين °°
الدكتور غياث عباس °°°
نسرین نزیه خلوف °°°°

(تاريخ الإيداع 20 / 11 / 2016. قُبِلَ للنشر في 1 / 6 / 2017)

□ ملخص □

تم استخدام أعمدة امتزاز بوسط ثابت من الزيوليت الطبيعي لدراسة حركية إزالة المعادن الثقيلة من محاليل أحادية المكون للفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص. تتضمن بارامترات النظام المدروسة معدل تدفق المحلول وارتفاع الوسط. تم أيضاً دراسة تأثير الشوارد المنافسة ذلك لتقرير كفاءة الزيوليت الطبيعي في معالجة المياه الصناعية تحت ظروف مستمرة باستخدام أعمدة الوسط الثابت. كما تم تجديد الزيوليت الطبيعي المحمل بالمعدن باستخدام ملح كلور الصوديوم. أظهرت النتائج أن معدلات التدفق الأبطأ أعطت كفاءات إزالة أفضل بالمقارنة مع المعدلات الأسرع، ارتفاعات الوسط الأطول أدت أيضاً لكفاءات امتزاز أكبر. تم استخدام نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST) بنجاح لمحاكاة النتائج التجريبية عند اختراق مقداره 30%. للحصول على البارامترات الضرورية التي نحتاجها لتصميم عمود الوسط الثابت. تراوحت قيم R^2 بين 0.91 و 0.95. تم تعريض الزيوليت الطبيعي لثلاث دورات من الامتزاز والاستخلاص، بينت النتائج أن كفاءات الاستخلاص لإزالة المعدن الثقيل كانت عالية مما يدل أنه يمكن إعادة إنتاج الزيوليت وإعادة استخدامه لإزالة المعادن الثقيلة من المحلول.

الكلمات المفتاحية: معالجة المياه الصناعية، معادن ثقيلة، زيوليت طبيعي، نموذج BDST، أعمدة امتزاز وسط

ثابت.

* أستاذ مساعد - قسم الهندسة البيئية-كلية الهندسة المدنية-جامعة تشرين-اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم الهندسة البيئية-كلية الهندسة المدنية -جامعة تشرين-اللاذقية -سورية.

*** أستاذ مساعد -كلية الهندسة التقنية-جامعة تشرين-طرطوس-سورية.

**** طالبة دراسات عليا (دكتوراه)-قسم الهندسة البيئية-كلية الهندسة المدنية-جامعة تشرين-اللاذقية - سورية.

Using Fixed Bed Columns packed with natural zeolite to Removal heavy metals from Industrial wastewater of Banias Refinery

Dr. Hana Salman*
Dr. Haytham Shaheen**
Dr. Ghiasse Abbase***
Nisreen Nazeeh Khallouf****

(Received 20 / 11 / 2016. Accepted 1 / 6 / 2017)

□ ABSTRACT □

Fixed bed adsorption columns packed with natural zeolite were used to study the kinetics of heavy metals removal from the single component solutions of Vanadium, Nikle, Zinc, and Lead. The system parameters studied include solution flow rate and bed height. The effect of competing cations was also studied to establish the effectiveness of natural zeolite in treating Industrial wastewater under continuous conditions using fixed bed columns. The metal loaded natural zeolite was regenerated using NaCl . The results from column studies showed that the Slower flow rates gave better removal efficiencies compared to faster ones, Longer bed heights also resulted in greater adsorption efficiencies. The bed depth service time (BDST) model was successfully used to simulate experimental results at 30 % breakthrough. This model provides the necessary parameters needed for fixed bed column design, the factor R2 ranged between 0.91 – 0.95. Natural zeolite was exposed to 3 cycles of adsorption and desorption. The efficiency of the column in removing heavy metals was high, The results indicate that natural zeolite can be regenerated and re-used in removing heavy metals from solution.

Keywords: Industrial wastewater treatment, Heavy metals, Natural Zeolite, Fixed bed Adsorption columns, (BDST) model.

*Assistant Professor, environmental section, civil engineering collage, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, environmental section, civil engineering collage, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Assistant Professor, Technical Engineering College, Tishreen University, Lattakia, Syria.

****Postgraduate Student- environmental section, Civil Engineering College, Tishreen University, Lattakia, Syria .

مقدمة:

تشكل المعادن الثقيلة تهديداً بيئياً خطيراً لصحة الانسان والموارد المائية والنظم البيئية إذا لم يتم التحكم بتصريفها. ينتج التلوث بالمعادن الثقيلة عن مياه الصرف الصناعي للعديد من الصناعات مثل: صناعة تكرير النفط، لاسيما وحدة إزالة ملوحة النفط الخام [1]، والتي تعدّ أكبر مصدر لتشكّل مياه الصرف الصناعي في مصفاة بانباس، تحتوي المياه المصرفة من هذه الوحدة على عناصر ذات سُميّة عالية، وأهمها العناصر الثقيلة (الفاناديوم، والنيكل، والزنك، والحديد، والمنغنيز، والنحاس، والكاديوم، والرصاص، والكوبالت، والكروم)، تخضع هذه المياه للمعالجة في محطة معالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية والتي تعمل على استرجاع الزيوت، ووجد بعد المعالجة أن النسبة المصرفة للبحر المتوسط من المعادن الثقيلة تصل إلى 61% وهي تفوق النسبة المعالجة [2]، وتجدر الإشارة هنا إلى أن التصريف المباشر لهذه المياه في محطة معالجة مياه الصرف الصناعي يؤثّر سلباً في عملية المعالجة البيولوجية اللاحقة [3].

في السنوات الأخيرة تمت دراسة إزالة أيونات المعادن الثقيلة السامة من مياه الصرف الصناعي بشكل موسع، من ضمن العديد من الطرق المتوفرة فإن الطرق الأكثر استخداماً هي: التبادل الأيوني، الامتزاز، الترسيب، الترشيح الفائق، التناضح العكسي، والغسيل الكهربائي، تميل معظم هذه التقنيات لتكون مكلفة ولا يمكن تطبيقها على نحوٍ واسع. من بين هذه الطرق فإن التبادل الأيوني والامتزاز يبدو هو الأكثر جذباً وذلك عند استخدام مواد طبيعية فعالة ورخيصة، تم استخدام مواد مثل: $ZnCl_2$ الكربون المنشط، الحمأة المعدنية، هيدروكسيل الأباتيت البلوري، وهيدروكسيد المعادن كميزات لإزالة المعادن الثقيلة من المحلول المائي [4-5]. وقد جذب الزيوليت الطبيعي مؤخراً الانتباه في معالجة مياه الصرف الصناعي، كمبادل أيوني وممتاز رخيص. بسبب العديد من الميزات أهمها: سعة امتصاصه الكبيرة لمولوثات كثيرة، ووفرته وكففته المنخفضة نسبياً، كما أن له سعة تبادل شاردي مرتفعة (CEC)، وانتقائية جيدة للشوارد، وللزيوليت مساحة سطحية كبيرة بسبب بنيته النفوذة والصلبة، يعمل أيضاً كمنخل جزيئي وهذه الخاصية يمكن تعديلها لزيادة أداء الزيوليت، كما أن له استقرار هيكلي جيد حتى في الظروف الحمضية، لذلك من المتوقع بأنه يمكن إعادة إنتاجه بسهولة مع تأثير بسيط على بنيته وسعة امتزاز. كما أن سوريا لديها احتياطات عالية من الزيوليت، لذلك فإن استخدامه في تقنيات إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي يقدم بديلاً هاماً عن تقنيات المعالجة التقليدية [6-7].

ثم إن معالجة المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة باستخدام الزيوليت الطبيعي هي بالأساس تفاعل للتبادل الأيوني، حيث تتم إزاحة الشوارد التبادلية في بنية الزيوليت (Na^+ ، Ca^{2+} ، K^+ ، Mg^{2+}) من قبل شوارد المعادن الثقيلة مثل: الرصاص والفاناديوم والزنك والحديد والنيكل. إن حقيقة كون الشوارد المزاحة من الزيوليت غير مؤذية نسبياً تجعل من الزيوليت مرغوباً لإزالة شوارد المعادن الثقيلة غير المرغوبة والسامة من المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة. أظهرت العديد من الدراسات جدوى استخدام الزيوليت الطبيعي لامتزاز المعادن الثقيلة تحت ظروف تجريبية مختلفة مثل: درجة الحرارة، pH، التركيز، حجم الطور الحبيبي، سرعة التحريض [8-11]. كما درس العديد من الباحثين إمكانية استخدام الزيوليت الطبيعي والصناعي ومواد أخرى مثل (بوليمير الطين - مسحوق أوراق شجرة طائر الفينيق - الإسمنت المغطى بأوكسيد الحديد) لامتزاز المعادن الثقيلة من المحاليل المائية بطريقة أعمدة الوسط الثابت [12-15]، كما تم ملائمة البيانات المجموعة من تجارب أعمدة الوسط الثابت المخبرية التي تستخدم كأساس لتصميم أعمدة امتزاز واسعة النطاق مع عدد من النماذج الحسابية لأغراض التصميم منها: نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST)(Bed Depth Service Time)، نموذج Yoon-Nelson، نموذج Thomas، نموذج Adams-

Bohart. تم استخدام نموذج (BDST) بنجاح في وصف وتقدير امتزاز العمود للمعدن الثقيل باستخدام مواد مازة مختلفة [16-19].

استخدمت في هذا البحث أعمدة امتزاز وسط ثابت معبأة بالزيوليت الطبيعي وذلك من أجل الإزالة المستمرة للفلاناديوم والنيكل والرصاص والزنك من المياه الصناعية، وتوصيف حركية إزالة المعدن بعمود الامتزاز باستخدام نموذج مدة خدمة عمق الوسط BDST للحصول على البيانات القياسية الدقيقة المطلوبة في تصميم أعمدة الامتزاز الصناعية.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تكتسب عملية معالجة المياه الناتجة عن وحدة إزالة الملوحة، أهمية خاصة لسببين، أولهما: استهلاك هذه الوحدة لكميات كبيرة من المياه العذبة لغسل النفط الخام، وبمعالجتها تتوسع امكانية تدويرها؛ وثانيهما: إن معالجة هذه المياه تخفض الحمولة على محطة المعالجة البيولوجية وتزيد من كفاءة أدائها.

أهداف البحث:

من أجل اختبار فعالية الزيوليت الطبيعي كمادة امتزاز في إزالة أيونات (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , V^{+5}) من المياه الناتجة عن وحدة إزالة الملوحة باستخدام أعمدة الوسط الثابت، هدفت الدراسة إلى:

• تحديد البارامتر الأكثر أهمية وهو منحني اختراق العمود والذي يحدد عمر التشغيل الافتراضي لوسط المادة المازة الثابت.

• ملاءمة البيانات التجريبية الناتجة عن عمود الوسط الثابت مع نموذج (BDST) لوصف وتخمين امتزاز العمود للمعدن الثقيل باستخدام الزيوليت الطبيعي لأغراض تصميمية.

• دراسة البارامترات المؤثرة على زمن الاختراق: معدل تدفق المحلول وارتفاع الوسط، تأثير الشوارد

المنافسة لدراسة كفاءة الزيوليت الطبيعي في معالجة المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة تحت ظروف مستمرة.

• دراسة إعادة إنتاج الزيوليت الطبيعي المحمل بالمعدن باستخدام ملح كلور الصوديوم (20gr/l).

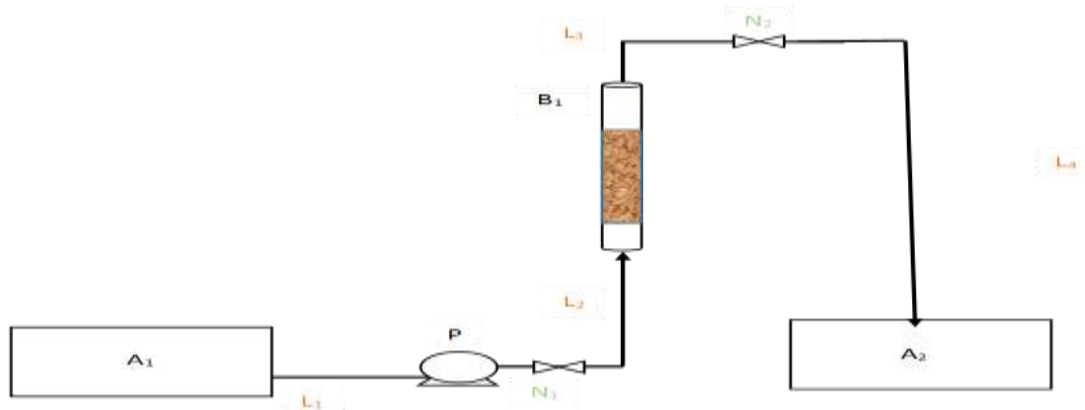
طرائق البحث ومواده:

أجريت الدراسة على عينات من الفلز السوربي الحاوي على الزيوليت الطبيعي من جنوب سورية. وقد تم قياس انحراف الأشعة السينية لعينة الزيوليت المدروس على جهاز XRD، ودلت النتائج أن عينة النف الزيوليتي المختبرة تحتوي على أطوار بلورية من البنى الزيوليتية وهي عبارة عن خليط من الفيليبسايت والشابازيت بشكل أساسي بالإضافة إلى فلزات أخرى كالهيماتيت والديوسيد والسمكتيت بوصفها شوائب. كما تم استخدام محاليل قياسية للعناصر المدروسة بتركيز 1000ppm، من أجل تحضير محاليل نموذجية بتركيز 20 ppm، واستخدم جهاز الامتصاص الذري atomic absorption spectrometer (AAS) من نوع (AA6800 Shimadzu) يعمل بتقنيته اللهب والغرافيت لتحديد تراكيز العناصر الثقيلة، هذه المحاليل تحاكي من حيث الـ pH المياه الحقيقية حيث تم تعديل الـ pH إلى 6 ± 0.1 باستخدام حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم ، استخدم جهاز pH-meter لقياس درجة الحموضة

للمحاليل. كما تم تحديد حجم جزيء المادة المازة باستخدام التدرج الحبي، تم رج الغرايل ميكانيكياً لمدة 15 دقيقة كانت كافية لعملية الفصل، حجم جزيء الزيوليت الطبيعي المستخدم كان 0.5-1mm.

المنهجية التجريبية:

أجريت تجارب العمود في أعمدة امتزاز من الزجاج بقطر داخلي 4.5 cm وارتفاع 23 cm. كما هو موضح في الشكل (1). تم استخدام الصوف الزجاجي في أعلى وأسفل العمود لتجنب خروج الم ادة المازة من العمود. تم تغذية المحاليل إلى العمود بحركة تدفق صاعد باستخدام مضخة امتصاص (peristaltic pump)، تم تفضيل التدفق الصاعد لأنه يضمن تغطية كاملة للمادة المازة بالمحلول وهو أيضاً يمنع تشكل القنوات خلال عمليات العمود [20].



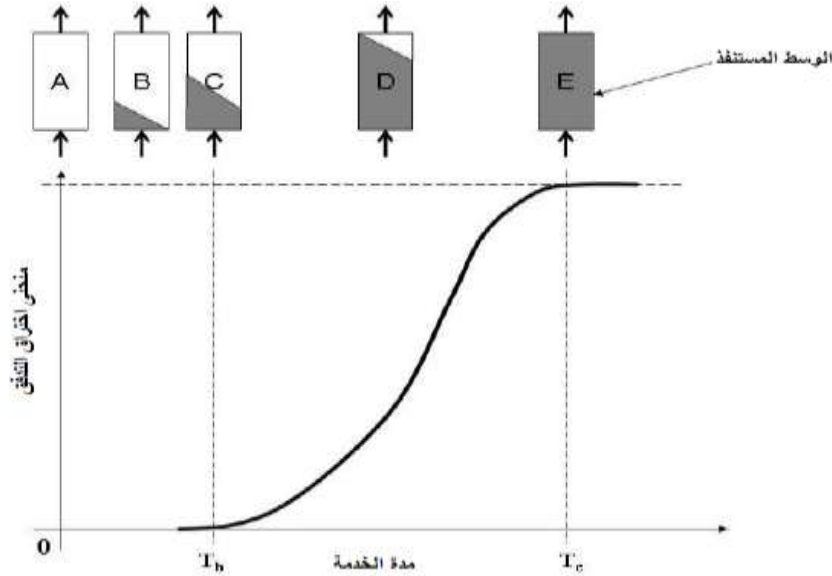
الشكل (1) مخطط إنشاء العمود

A_1 , A_2 : خزانات تجميع المحلول (25 L)، P: مضخة نبضية، B_1 : وسط العمود المثبت المحمل بالزيوليت الطبيعي، N_1 , N_2 : صمامات تحكم، L_1 , L_2 , L_3 , L_4 : أنابيب توصيل.

تم إجراء هذه التجارب لدراسة امتزاز Pb^{+2} ، Zn^{+2} ، Ni^{+2} ، V^{+5} من محاليلها أحادية المكون مع تغيير: معدلات التدفق الحجمي المختلفة وارتفاعات الوسط، والتحقق من تأثير الشوارد المتنافسة. تم جمع المحلول الخارج من أعلى العمود في فواصل زمنية منتظمة، وتحليله باستخدام AAS.

أولاً-منحنيات الاختراق:

تقوم جميع تصاميم أعمدة الوسط الثابت على تحديد منحنيات الاختراق للنظام المحدد. منحنى الاختراق يصف مدة خدمة وسط الامتزاز مقابل تركيز التدفق (C_t/C_0) وذلك عند ارتفاعات وسط مختلفة، وبالتالي فهو يوصف أداء أي عمود وسط ثابت. الشكل المميز لهذا المنحنى سيعتمد على التوازن بين الطورين الصلب والسائل، وذلك بناءً على عملية الامتزاز الحركي، والذي يتم تقسيمه إلى أربع مراحل: الانتشار في السائل الإجمالي، نقل الكتلة الخارجي، الانتشار داخل الجزيء، انتشار المسام الدقيقة [21]. من هذا المنحنى يمكن تحديد الزمن الذي تستطيع مادة الامتزاز المحافظة عليه في إزالة كمية محددة من المادة المذابة من المحلول قبل أن تحتاج لإعادة الانتاج أو الاستبدال، هذه الفترة من الزمن تدعى مدة خدمة الوسط.



الشكل (2) مخطط لمنطقة نقل الكتلة ومنحنى الاختراق الناتج [20].

من الشكل (2) نلاحظ دخول المحلول عند تركيز الانحلال C_0 إلى العمود ويتدرج التركيز ضمن منطقة محددة هي منطقة الامتزاز أو نقل الكتلة. في هذه المنطقة يتغير تركيز المحلول من C_0 إلى C_e حيث تكون C_e قريبة من الصفر. إضافة المادة المذابة على المادة الصلبة تزداد أيضاً ضمن منطقة نقل الكتلة حتى تصبح المادة الصلبة مشبعة تماماً. وبما أن النظام ديناميكي فإن منطقة نقل الكتلة تتحرك بثبات من نهاية التحميل في العمود إلى نهاية التصريف. يبين الشكل (2) كيف تتحرك منطقة نقل الكتلة على طول العمود، من العمود A حيث لا تكون المادة المازة على تماس مع المحلول، إلى العمود E عندما تكون المادة المازة قد استنفذت تماماً بعد الزمن T_e . الزمن T_b يمثل نقطة الاختراق، حيث يمكن اكتشاف آثار للمادة المذابة قد بدأت في التدفق من تصريف العمود.

المساحة فوق منحنى الاختراق هي حساب لسعة الوسط (Bed Capacity) BC. يمكن حساب سعة الوسط

كالتالي [22]:

$$BC = Q_v \int_0^T (C_0 - C) dt \quad (1)$$

حيث: Q_v : معدل التدفق (l/min)

C_0 ، C : تراكيز المادة المنحلة في التدفق عند المدخل والمخرج (mg/l) في الزمن t على التوالي.

T : الزمن الحقيقي المطلوب للاستنفاد الكامل للوسط.

إذا كان الامتزاز سريعاً بلا حدود فإنه من منحنى الاختراق يمكن حساب T_s وهو الزمن المطلوب للاستنفاد الكامل للوسط في الظروف المثالية [23-24]. عادةً في الصناعة يتوقف العمود عندما يصل التركيز الخارج لمستوى أعظمي مسموح محدد، وعند نقطة الاختراق هذه فإن الوسط لن يكون مستخدماً بالكامل، الطول المكافئ للوسط غير المستخدم (LUB) (Length of Unused Bed) معطى بالعلاقة [22]:

$$LUB = \frac{Z}{T_s} (T_s - T_b) \quad (2)$$

عندها فإن سعة الوسط BC تعطى بالعلاقة:

$$BC = Q_v (C_0 - C_*) T_s \quad (3)$$

حيث: Z: ارتفاع الوسط (cm)

C_0 : تركيز المحلول الذي يخرج أولاً من العمود (mg/l)

T_b : زمن الاختراق (min)

T_s الزمن المطلوب للاستنفاد الكامل للوسط في الظروف المثالية .

ثانياً-نمذجة أعمدة الوسط الثابت:

تستخدم البيانات المجموعة من تجارب عمود الوسط الثابت المخبرية كأساس لتصميم أعمدة الامتزاز. تم تطوير عدد من النماذج الحسابية لأغراض التصميم منها: نموذج مدة خدمة عمق الوسط (Bed Depth Service Time) (BDST)، نموذج Yoon-Nelson، نموذج Thomas، نموذج Adams-Bohart. تم استخدام نموذج (BDST) بنجاح في وصف امتزاز العمود للمعدن الثقيل باستخدام مواد مازة مختلفة [16-19].

نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST):

من أجل عمود وسط ثابت مثالي مع مادة مذابة واحدة في محلول مخفف فإن مدة خدمة العمود يمكن أن يعبر عنها كوظيفة لبارامترات وظيفية، تم اقتراح معادلة بسيطة لربط مدة الخدمة t مع متغيرات العملية. هذه المعادلة تدعى نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST). العمل الأصلي على نموذج BDST قام به Bohart و Adams (1920) حيث اقترحا علاقة بين عمق الوسط Z والزمن اللازم لحدوث الاختراق. ترتبط مدة الخدمة t مع شروط العملية وبارامترات التشغيل بالمعادلة التالية [25]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \ln(e^{KN_0Z/U} - 1) - Kc_0t \quad (4)$$

حيث: t : مدة الخدمة عند نقطة الاختراق (min)

C_0 و C_t : تركيز المادة المذابة الأولى وتركيز المادة المذابة المتدفقة على التوالي (mg/l)

u : السرعة الخطية (cm/min)

K : ثابت معدل الامتزاز (l/mg.min)

N_0 : سعة الامتزاز الديناميكية (mg/l)

Z : ارتفاع الوسط (cm).

يمكن الحصول على قيم K, N_0 من ميل وتقاطع الخط المستقيم المرسوم لـ $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ بدلالة t .

اقترح Hutchins (1974) علاقة خطية بين عمق الوسط ومدة الخدمة [26]:

$$t = \frac{N_0Z}{C_0u} - \frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (5)$$

يمكن حساب عمق الوسط الحرج Z_0 والذي يمثل العمق النظري للمادة المازة المطلوب لمنع تركيز المادة

المذابة من أن يتجاوز C_t من المعادلة /5/ عبر تعويض $t=0$ والحل بالنسبة لـ Z :

$$Z_0 = \frac{u}{KN_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (6)$$

ثالثاً-متغيرات النظام المدروسة:

1 - تأثير معدل التدفق:

تم التحقق من تأثير معدل التدفق على امتزاز المعادن الثقيلة من المحلول بالزئوليت الطبيعي وذلك باستخدام ثلاث معدلات تدفق: 30, 45, 60 ml/min. تم ضخ محاليل أحادية المكون من V^{+5} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} عبر

عمود وسط الامتزاز الثابت كل منها كان تركيزه الأولي 20 mg/L ارتفاع وسط العمود لكل تجربة كان 10 cm . وأجريت التجارب لمدة 800 min تقريباً .

2 - تأثير ارتفاع الوسط:

تم دراسة تأثير ارتفاع الوسط على امتزاز هذه المعادن من محاليلها. تم الحصول على منحنيات اختراق هذه الشوارد عند ارتفاعي وسط مختلفين: 10, 20 cm التركيز الأولي لكل شاردة كان 20 mg/L. تم إبقاء معدل تدفق المحلول ثابتاً عند 30 ml/min لكل المعادن الثقيلة. وأجريت التجارب لمدة 800 min تقريباً.

3 - معالجة مياه الصرف الاصطناعية:

عادةً ما تحتوي المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة على أكثر من نوع من الشوارد ، لذا تم تحضير مياه صرف اصطناعية باستخدام تراكيز أيونات معدنية تحاكي المياه المنصرفة من وحدة إزالة الملوحة أي خليط من Zn^{+2} ، Ni^{+2} ، V^{+5} ، Pb^{+2} بتراكيز 20 mg/L لكل أيون معدني ثقيل، عند $pH=6\pm 0.1$ تم ضخ هذه المحاليل بشكل صاعد في العمود بمعدل تدفق 30 ml/min ارتفاع الوسط المستخدم كان 20 cm وأجريت التجارب لمدة 800 min تقريباً.

تم توصيل مياه الصرف الاصطناعية مع الزيوليت الطبيعي وذلك لدراسة كفاءة الزيوليت الطبيعي في معالجة المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة تحت ظروف مستمرة. تم تعريض الزيوليت الطبيعي لثلاث دورات من الامتزاز والاستخلاص. واستخدم ملح كلور الصوديوم NaCl بتركيز 20 g/L ومعدل تدفق 30 ml/min للاستخلاص، كلا الامتزاز والاستخلاص كانا في نمط التدفق الصاعد، وهذا مايسمى إعادة انتاج التدفق المشترك.

4 - دراسات الاستخلاص:

تم إجراء اختبارات استخلاص العمود فقط باستخدام المواد الصلبة المستخدمة في معالجة مياه الصرف الاصطناعية. تدفق كاشف الاستخلاص كان في نفس اتجاه المحلول (الاتجاه الصاعد). هذا يدعى إعادة إنتاج التدفق المشترك. تم استخدام ملح كلور الصوديوم ككاشف إعادة الإنتاج، تم ضخ ملح كلور الصوديوم NaCl بتركيز 20mg/l بمعدل 30 ml/min لمدة 180 min عبر وسط العمود 20 cm. تم جمع العينات في فواصل زمنية منتظمة وتحليلها باستخدام AAS.

النتائج والمناقشة:

استخدمت البيانات خلال تجارب العمود المخبرية لحساب بارامترات تصميم BDST وهي: سعة امتزاز BDST (No)، ثابت المعدل (K)، وهي موضحة في الجدول (1).

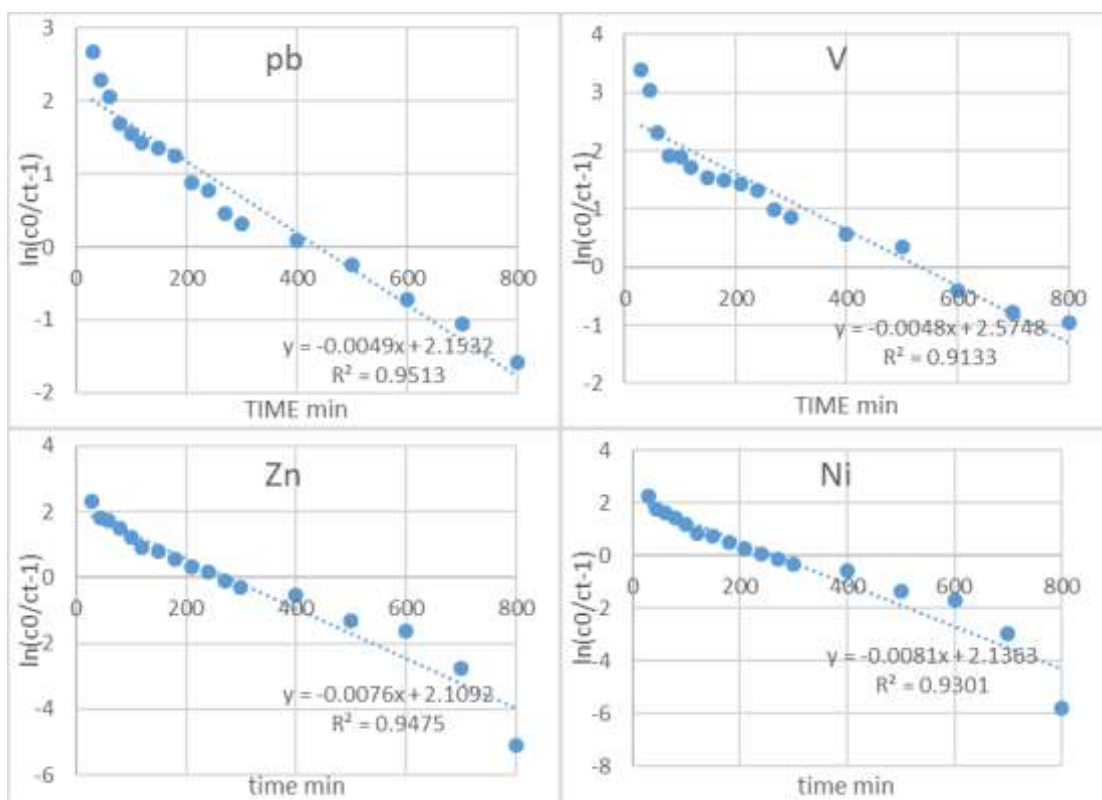
الجدول (1). قيم بارامترات تصميم BDST لامتزاز المعادن الثقيلة من محاليل أحادية المكون

باستخدام الزيوليت الطبيعي عند اختراق 30%، ارتفاع عمود 10 cm، معدل تدفق 30 ml/min.

المعادن الثقيلة	q_b (mg/L)	K (L/mg.min)	N_0 (mg/L)	N_0 (mg/g)	Z_0 (cm)	R^2
الفاناديوم	2	0.00024	1831	2.21	2.98	0.91
الوصاص	1.14	0.00025	1533.33	1.85	3.73	0.95
النيكل	0.78	0.00041	921.37	1.11	4.01	0.93
الزنك	0.8	0.00038	971.41	1.17	3.81	0.94

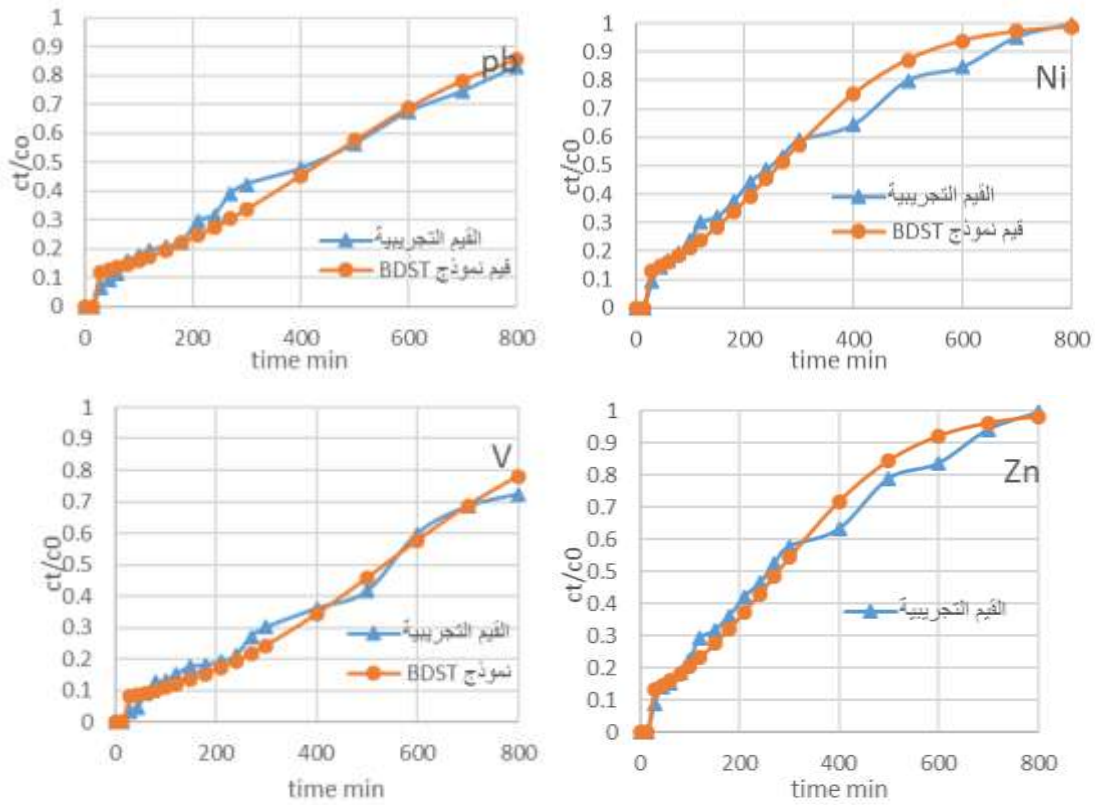
تم حساب N_0 بوحدة mg/L، لكن تم تحويلها إلى mg/g عبر تقسيمها على كثافة العمود الكلية = 0.83 g/cm^3 .

نلاحظ من الجدول (1) أن البيانات التجريبية تتلاءم بشكل جيد مع النتائج النظرية، حيث تراوحت قيم R^2 بين 0.91 و 0.95، كما تتوافق القيم المحسوبة لسعة الامتزاز N_0 مع القيم الملحوظة من عملية العمود أي قيم q_b . ووفقاً للجدول (1) نجد أن عمق الوسط الحرج Z_0 - وهو العمق النظري للمادة المازة الذي يكفي لمنع تركيز المادة المذابة أن يتعدى التركيز عند الاختراق C_b - أقل بالنسبة للفاناديوم عند المقارنة مع الشوارد الثلاثة الأخرى. السبب في ذلك يمكن أن يكون انجذاب الزيوليت الطبيعي الأعلى للفاناديوم كما هو موضح خلال دراسات التوازن، كما نجد من قيم N_0 أن للزيوليت سعة أكبر لامتزاز الفاناديوم بالمقارنة مع الشوارد الثلاث الأخرى، وهذا يتوافق مع نتائج دراسات الامتزاز الدفعي [27]. والشكل (3) يوضح منحنيات نموذج BDST للفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص.



الشكل (3) منحنيات نموذج BDST للفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص.

يبين الشكل (4) أيضاً مقارنة بين منحنيات الاختراق التجريبية وتلك الناتجة عن نموذج BDST وذلك لامتزاز الفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص باستخدام الزيوليت الطبيعي



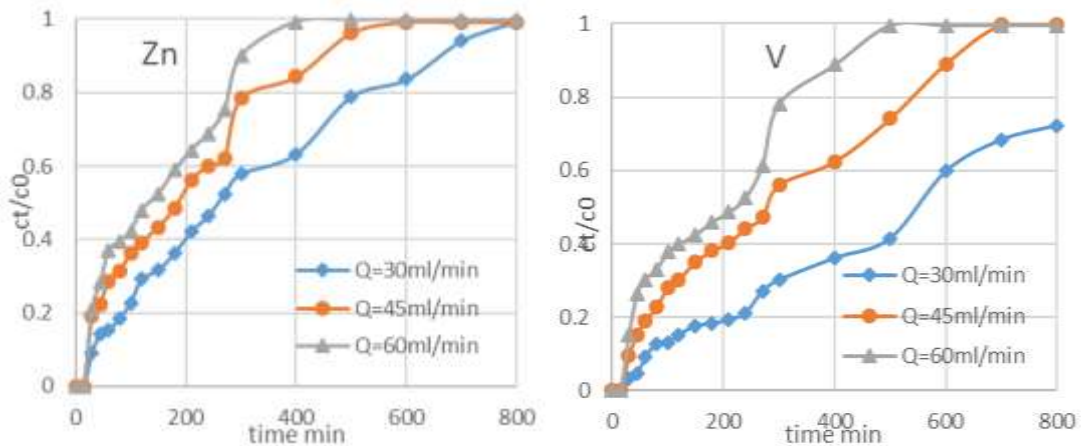
الشكل (4) مقارنة نموذج BDST مع النتائج التجريبية، ارتفاع العمود: 10 cm، معدل التدفق 30 ml/min

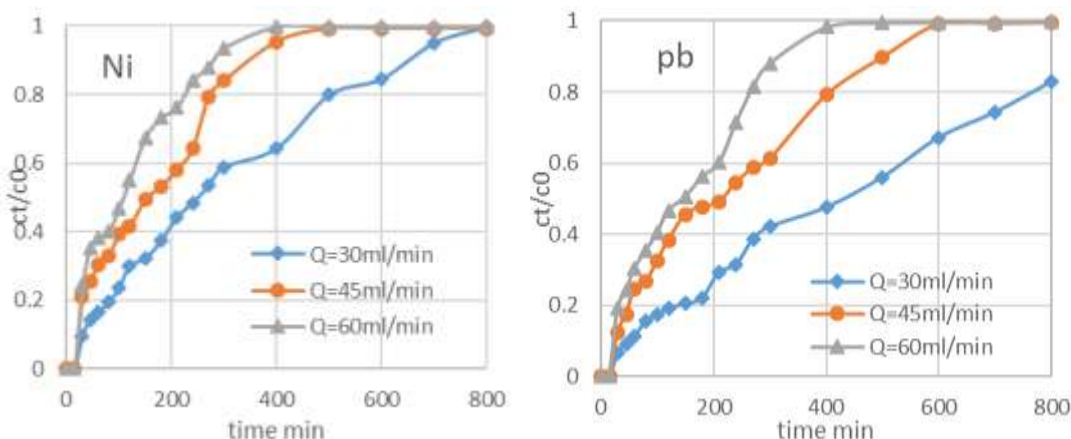
تشغيل العمود:

يوجد العديد من العوامل التي تؤثر في أداء منحنيات الاختراق وهي تتضمن: تأثير معدل التدفق، ارتفاع وسط الممتز.

1. تأثير معدل التدفق:

يبين الشكل (5) منحنيات الاختراق لمعدلات التدفق المختلفة.





الشكل (5) منحنيات الاختراق لتأثير معدل التدفق على امتزاز المعادن الثقيلة باستخدام الزيوليت الطبيعي.

نلاحظ من الشكل (5) أن فعالية الإزالة تكون أفضل عند معدلات تدفق حجمي أقل، السبب هو أن الاختراق يحدث بشكل أبكر لمعدلات التدفق الأكبر، مما يدل على حياة عمود أقصر. عند معدلات التدفق الأعلى يوجد زمن تماس أقل بين الزيوليت الطبيعي والمحلول، وبالتالي فالنظام لا يكون متوازناً [28]. وبالإضافة لذلك وبسبب أزمة التماس الأقصر فإنه لا يوجد وقت كافٍ لتوزع المعادن الثقيلة على كامل مواقع الامتزاز المتاحة على الزيوليت، مما يؤدي لاختراق أكيد سابق لأوانه وساعات امتزاز أقل.

من نتائج التجارب الدفعية [27] وجدنا أن معدل امتزاز المعادن الثقيلة من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي يتعلق بشكل أساسي بالانتشار داخل الجزيء، وهي عملية بطيئة، بالتالي هناك حاجة لزمن مكوث أطول لضمان حدوث إزالة فعالة للمعدن الثقيل. وهكذا فإن تخفيض معدل التدفق الحجمي يزيد من زمن مكوث ومن فعالية الامتزاز [29].

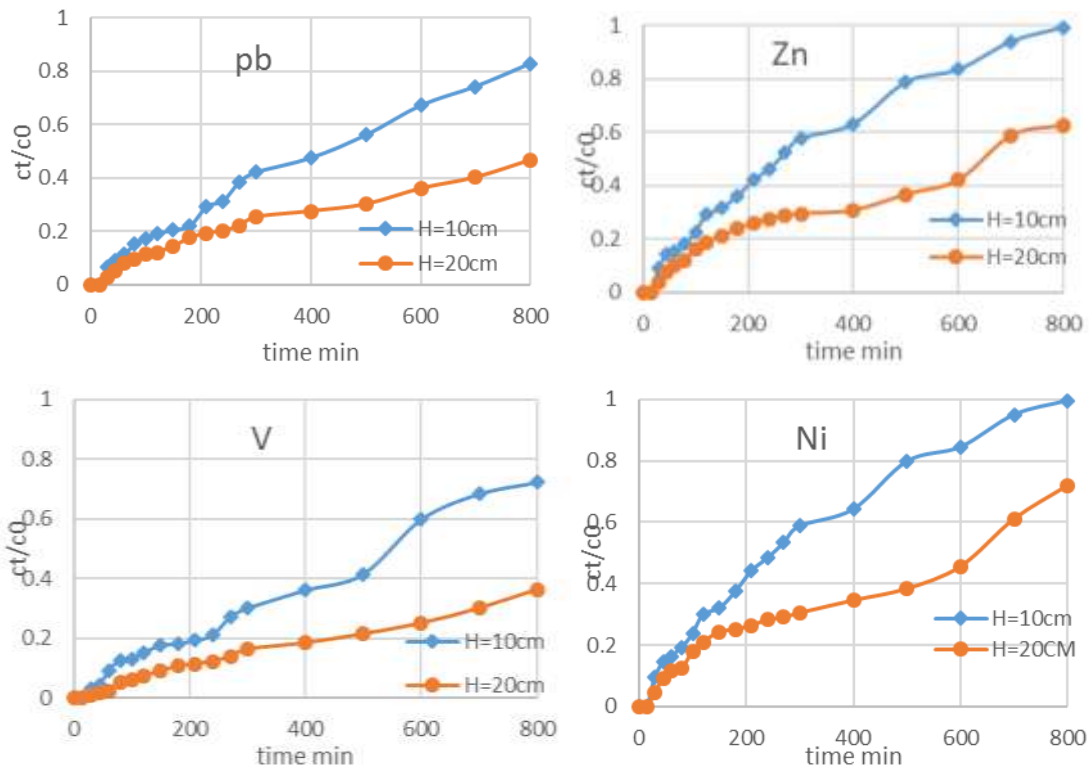
الجدول (2) تأثير معدل التدفق على حجم المحلول المعالج عند $C_t/C_0 = 0.3$ وارتفاع وسط 10cm.

المعادن الثقيلة	معدل التدفق (ml/min)	الحجم المعالج (l)	Tb الزمن (min)	Ts الزمن (min)	LUB (cm)
الريصاص	30	6.6	220	285	2.28
	45	4.05	90	130	3.07
	60	3.78	63	100	4.01
الفاناديوم	30	9	300	480	3.75
	45	5.4	120	210	4.28
	60	3.6	60	120	5.01
الزنك	30	3.9	130	200	3.50
	45	3.15	70	125	4.40
	60	3	50	90	4.44
النيكل	30	3.6	120	195	3.8
	45	2.7	60	115	4.78
	60	2.28	38	80	5.25

من الجدول (2) يمكن مشاهدة أن الحجم الأكبر تمت معالجته عند 30 ml/min بالمقارنة مع 45 ml/min أو 60 ml/min كان متوقعاً حيث أنه عند 30ml/min فإن المعادن الثقيلة في المحلول لديها وقت أكثر للتفاعل مع مواقع الامتزاز المتوفرة في الزيوليت مؤديةً بالتالي لفعالية إزالة أفضل. وبالإضافة لذلك فإن طول الوسط غير المستخدم (LUB)- الذي يمثل المسافة غير المشبعة عند زمن الاختراق - يزداد عادةً بزيادة معدل التدفق. السبب في ذلك يمكن أن نتيجةً للاختراق السابق لأوانه الذي يحدث عند معدلات التدفق الأسرع، وبالتالي التقليل في فعالية وكفاءة عمود الوسط الثابت.

2. تأثير ارتفاع الوسط:

يبين الشكل (6) منحنيات الاختراق الناتجة عن امتزاز الرصاص والنيكل والزنك والفاناديوم والنيكل من محاليلها باستخدام الزيوليت الطبيعي عند ارتفاعات وسط مختلفة: 10، 20 cm، ومعدل تدفق ثابت مقداره 30 ml/min.



الشكل (6) تأثير ارتفاع الوسط على امتزاز المعادن الثقيلة باستخدام الزيوليت الطبيعي

يظهر الشكل (6) كيف تتباين منحنيات الاختراق مع تغير ارتفاع الوسط. يصل منحنى الاختراق لارتفاع وسط مقداره 10cm لنقطة الاختراق بشكل أسرع من ارتفاع الوسط 20cm. كما يظهر منحنى الاختراق لوسط بارتفاع 20cm زيادة تدريجية للمعادن الثقيلة في التدفق مما يدل على أن العمود سيحتاج لفترة أطول نسبياً ليستنفذ تماماً وبالتالي فإن مدة خدمة العمود تكون أطول.

كما هو واضح من الجدول (3) أنه عند زيادة ارتفاع العمود يزداد كل من حجم المحلول المعالج ومدة خدمة الوسط. سبب زيادة حجم المحلول المعالج هو زيادة كتلة الممتز (حيث أن ارتفاع الوسط ازداد) وهذا يعني زيادة في مواقع الامتزاز المتوفرة لامتزاز المعدن الثقيل. بالإضافة لذلك فإن الزيادة في ارتفاع الوسط أدت أيضاً للزيادة في زمن

المكوث وبالتالي يوجد زمن أطول للمعادن الثقيلة لتتفاعل مع الزيوليت الطبيعي مما يؤدي للزيادة في معدلات وكميات الإزالة.

ترداد ساعة امتزاز الوسط / q_b / (المعادلة 7) عند نقطة الاختراق مع زيادة ارتفاع الوسط، كما هو واضح أيضاً من الجدول (3). بما أن الزيادة في ارتفاع الوسط تعني زيادة في كتلة الممتز وبالتالي مواقع امتزاز نشطة أكثر، مما يؤدي للزيادة في كمية الشوارد الثقيلة المزلة من المحلول.

$$q_b = Q_v t_{30\%} C_0 / m_c \quad (7)$$

حيث: q_b : كمية المادة المذابة الممتزة عند نقطة الاختراق (mg/L)، $t_{30\%}$: مدة الخدمة (min) عندما يصل تركيز التدفق إلى 30% من الداخل، Q_v : معدل التدفق الحجمي (L/min)، m_c : كتلة المادة المازة في العمود (g).
ساعة امتزاز الوسط لعمود 20cm عند إزالة المعادن الثقيلة تكون أقل من ساعة الامتزاز الأعظمية للمعادن الثقيلة الناتجة عن خطوط تبادل الامتزاز الدفعي/ من دراسات التوازن/ [27]. السبب الرئيسي لذلك هو أنه تحت الظروف الدفعية يتم مزج المادة المازة والمحلول بشكل جيد ويبقيان على تماس حتى الوصول للتوازن، بالتالي فإن ساعة الامتزاز تكون أكبر.

الجدول (3) تأثير ارتفاع الوسط على امتزاز المعادن الثقيلة من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي في أعمدة الوسط الثابت، التدفق 30 ml/min.

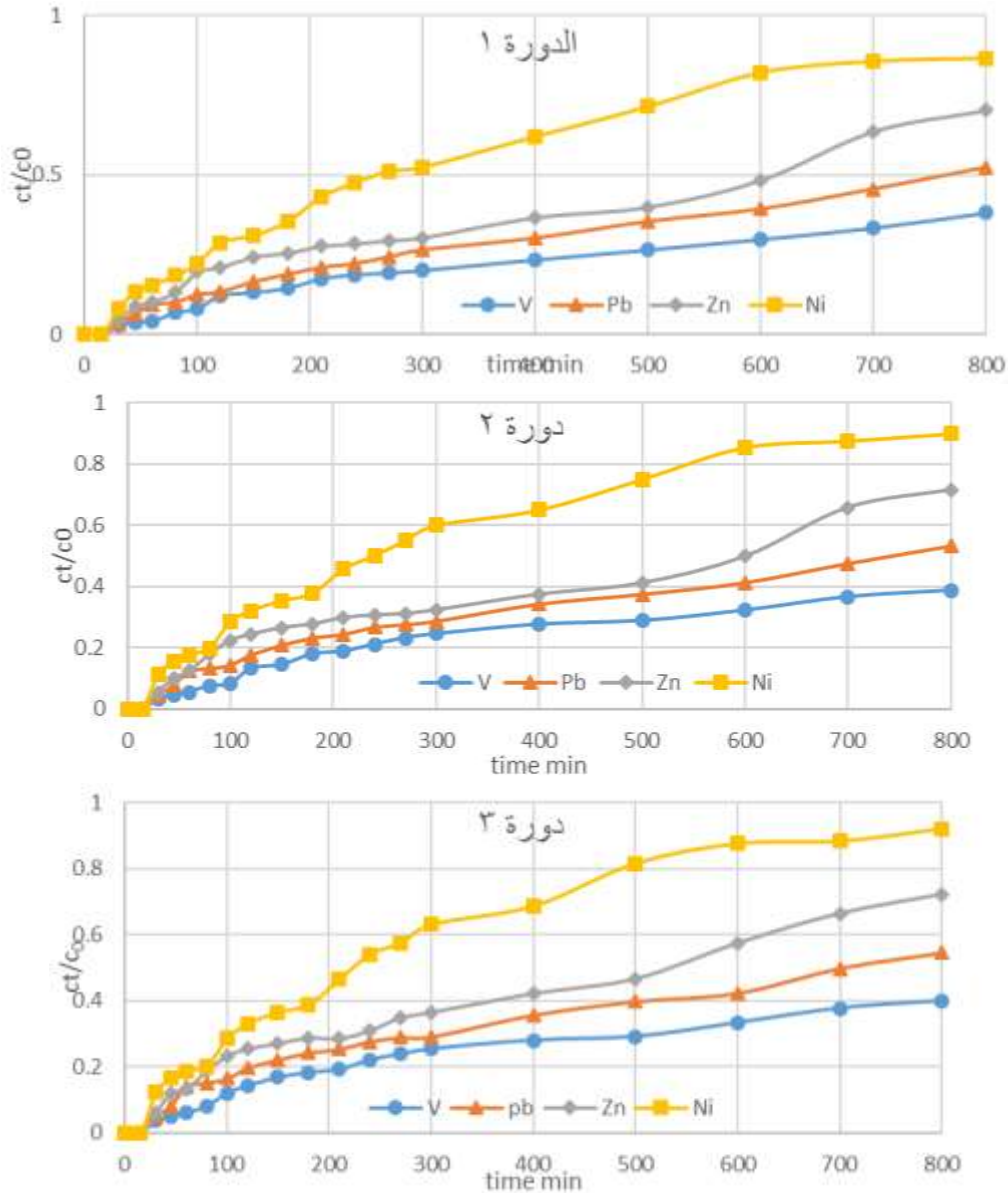
المعدن الثقيل	ارتفاع الوسط (cm)	كتلة الممتز (g)	الحجم المعالج Vb(L)	الزمن عند اختراق 30% (min)	ساعة امتزاز الوسط q_b (mg/g)
الفاناديوم	10	152.6	9	300	1.13
	20	304.4	21	700	1.38
الرصاص	10	151.6	6.6	220	0.87
	20	303.3	15	500	1
الزنك	10	153.1	4.5	130	0.51
	20	305.3	8.04	400	0.79
النيكل	10	152.8	3.64	120	0.47
	20	304.2	9	300	0.6

3. معالجة مياه الصرف الاصطناعية:

1.3 دراسات الامتزاز:

يبين الشكل (7) منحنيات الاختراق لإزالة الفاناديوم والرصاص والزنك والنيكل من مياه الصرف الصناعية

لثلاث دورات امتزاز.



الشكل (7). منحنيات الاختراق لامتماز المعادن الثقيلة من المحاليل الاصطناعية باستخدام الزيوليت الطبيعي، ارتفاع الوسط 20 cm ومعدل التدفق 30 ml/min.

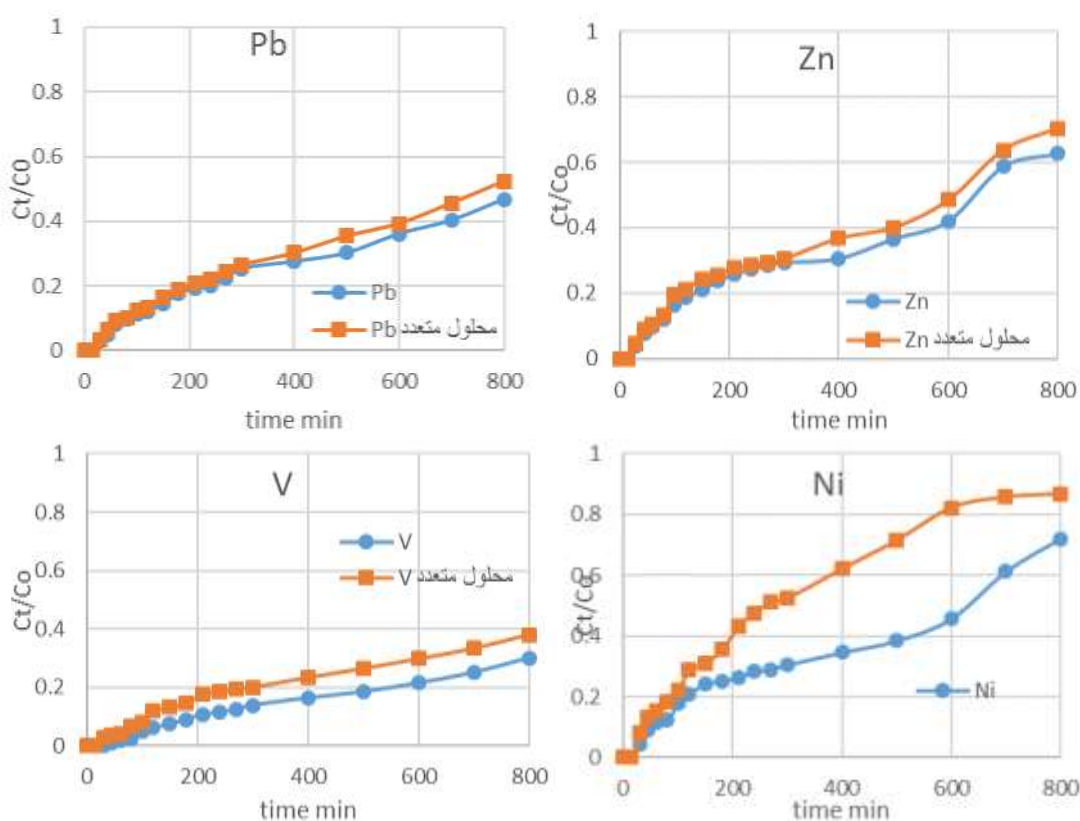
ويظهر وجود انخفاض قليل في زمن الاختراق من أجل $C_t/C_o=30\%$ ، حيث تناقصت كفاءة الزيوليت الطبيعي بحوالي 19%، 21%، 9%، 18% في إزالة الرصاص والزنك والفاناديوم والنيكل من مياه الصرف الاصطناعية بين الدورتين 1 و 2. يمكن أن يكون تنافر المعادن الثقيلة الكهربائي الساكن بسطح الزيوليت البروتوني عاملاً مساهماً في تخفيض سعة الامتزاز [30]. زمن الاختراق للدورتين 2 و 3 هو نفسه تقريباً ضمن حدود أخطاء التجربة، كما هو مبين في الجدول (4).

الجدول (4) مدة خدمة الوسط عند اختراق 30% لمعالجة مياه الصرف الاصطناعية.

المعادن الثقيلة	مدة خدمة الوسط (min)		
	الدورة 1	الدورة 2	الدورة 3
الرصاص	400	325	313
الزنك	285	225	221
الفاناديوم	600	545	520
النيكل	135	110	105

يظهر الجدول (4) أن استخدام NaCl بتركيز 20 g/L كمحلول إعادة إنتاج (تنشيط) يعتبر جيداً لأن الضياع في كفاءة امتزاز الزيوليت الطبيعي بسبب إعادة الإنتاج قليل.

يبين الشكل (8) تأثير الشوارد التنافسية في تجارب امتزاز عمود الوسط الثابت لإزالة الرصاص والزنك والفاناديوم والنيكل. يظهر الشكل منحنيات الاختراق لإزالة الرصاص والزنك والفاناديوم والنيكل من محاليلها أحادية المكون ومن المحاليل الاصطناعية التي تحتوي على خليط من المعادن الثقيلة، التي تعمل كمنافسات على مواقع الامتزاز المتوفرة على الزيوليت الطبيعي.



الشكل (8) منحنيات الاختراق لتأثير الشوارد التنافسية على إزالة الرصاص والزنك والفاناديوم والنيكل من المحاليل أحادية المكون والمحلول الاصطناعي، ارتفاع الوسط 20 cm ومعدل التدفق 30 ml/min.

يوضح الشكل (8) أن منحنيات الاختراق لإزالة الرصاص والزنك والفاناديوم من كلا المحلولين لم تتغير بشكل كبير. وهذا مشابه لنتائج التجارب الدفعية، حيث وُجد أن إزالة هذه العناصر لا تتأثر بشكل كبير بوجود الشوارد التنافسية. من جهة أخرى فإن إزالة النيكل تأثرت سلبياً بوجود الشوارد التنافسية. يظهر الشكل (8) بوضوح أن منحنى الاختراق لإزالة النيكل من المحلول الاصطناعي وصل للاختراق بشكل أسرع، وهذا يتوافق مع نتائج تجارب الامتزاز الدفعي التي أجريت للتحقق من تأثير الشوارد التنافسية [27].

2.3. دراسات الاستخلاص:

كما لوحظ سابقاً، أن مادة الامتزاز الجيدة لا يكفي أن يكون لها سعة امتزاز عالية فقط بل يجب أن تحقق إمكانية إعادة إنتاج جيدة لاستخدامات متعددة [31].

يمكن حساب كتلة المعدن المستخلصة m_d / (The mass of metal desorbed) من المساحة تحت منحنى الاستخلاص مضروبة بمعدل التدفق:

$$m_d = Q_v \int C_t dt \quad (8)$$

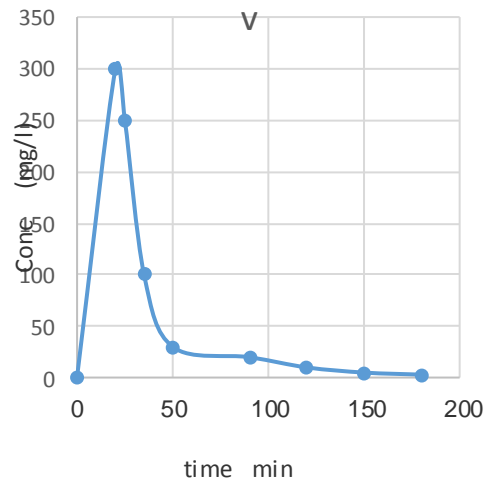
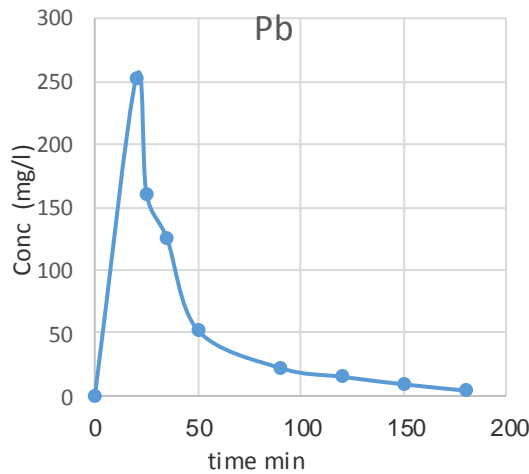
كفاءة الاستخلاص ببساطة هي نسبة كمية المادة المذابة المستخلصة على الكمية الممتزة بالمادة المازة:

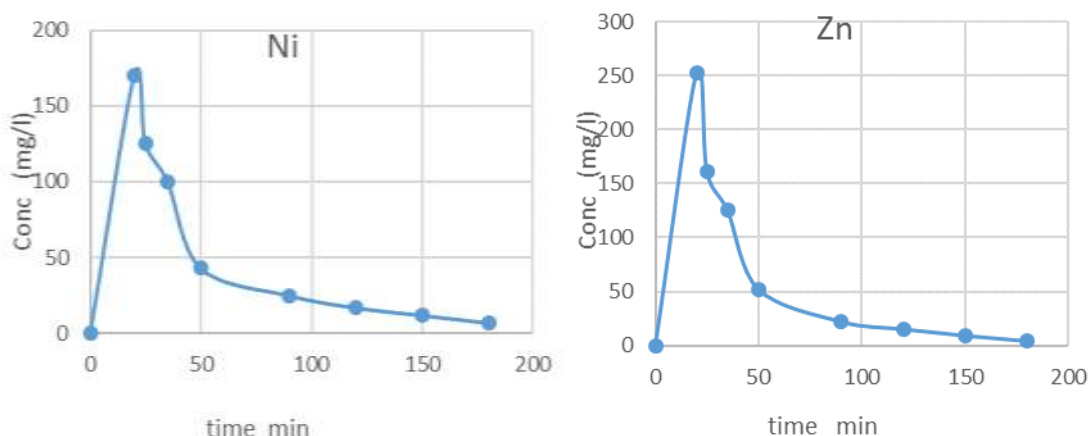
$$desorption(\%) = m_d / m_{ads} \times 100 \quad (9)$$

$$m_{ads} = Q_v \int_{T=0}^{T=T_{total}} C_s dt = Q_v A_c \quad (10)$$

حيث: m_{ads} : كمية المادة المذابة الممتزة (The mass of metal adsorbed) (mg)، C_s : تركيز المعدن الممتز (mg/L)، Q_v : معدل التدفق (L/min)، نحصل على A_c عبر إجراء تكامل تركيز المعدن الممتز بين $t = 0$ حتى نهاية مدة الامتزاز، وهذا يقابل المساحة تحت منحنى مخطط C_s مقابل t .

تم إعادة إنتاج الزيوليت الطبيعي الذي استخدم لمعالجة مياه الصرف الاصطناعية باستخدام NaCl بتركيز 20 g/L ومعدل تدفق 30 ml/min لمدة 180 min. الشكل (9) يبين منحنيات الاستخلاص لإزالة المعادن الثقيلة من الزيوليت الطبيعي.





الشكل (9) استخلاص المعادن الثقيلة من الزيوليت الطبيعي، ارتفاع وسط العمود 20 cm، الدورة 1.

تظهر منحنيات الامتصاص لأيونات المعادن الثقيلة الأربعة وجود ازدياد عام في تركيز الأيونات المعدنية بدايةً في التدفق، أي خلال العشريين دقيقة الأولى، يتبعه تناقص بنفس المعدل تقريباً ثم يبدأ التركيز بالاستقرار تدريجياً بعد 50 دقيقة. حصل Brigatti (2000) و Celik (2001) على نفس النمط عند إعادة إنتاج السيبوليت والكلينوبتيلوليت على التوالي [32-33]. يبين الجدول (5) كمية المعادن الثقيلة المستخلصة وكفاءات الاستخلاص من الزيوليت الطبيعي للدورات الثلاث.

الجدول (5) كفاءات الاستخلاص المحسوبة لاستخلاص المعادن الثقيلة من الزيوليت الطبيعي

في أعمدة الوسط الثابت باستخدام NaCl بتركيز 20 g/L ومعدل تدفق 30 ml/min لمدة 180 min

المعادن الثقيلة	الكمية الممتزة من المحلول (mg) m_{ads}	الكمية المستخلصة من الزيوليت m_d (mg)	كفاءة الاستخلاص (%)
الرصاص			
الدورة 1	350	267.4	76
الدورة 2	339	244.1	72
الدورة 3	330	231	70
الزنك			
الدورة 1	324.6	261.5	80
الدورة 2	320	249.6	78
الدورة 3	318.3	241.7	76
الفاناديوم			
الدورة 1	380.6	276.3	72
الدورة 2	375	266.3	71
الدورة 3	368	254	69

النيكل			
الدورة 1	238.1	220	92
الدورة 2	230	200.1	87
الدورة 3	225	193.5	86

كما هو واضح من الجدول (5) أن سعة الامتزاز الإجمالية / m_{ads} / للزيوليت الطبيعي (بعد 800 دقيقة) لم تتغير بشكل كبير عند إعادة الإنتاج. وهذا يعتبر إيجابياً لناحية اعتبار الزيوليت الطبيعي كمادة امتزاز محتملة رخيصة لمعالجة المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة. وبالإضافة لذلك فإن كفاءات الاستخلاص لإزالة المعدن الثقيل كانت عالية. أعطى النيكل أعلى كفاءة استخلاص، وهذا مشابه لنتائج دراسات الامتزاز الدفعي [27]. ارتباط النيكل مع الزيوليت يكون ضعيفاً وبالتالي يمكن إزاحته بسهولة من بنية الزيوليت. يبدي الزيوليت الطبيعي انجذاباً أكبر للفاناديوم والرصاص والزنك وبالتالي يؤدي لكفاءة الاستخلاص الأقل لهذه المعادن حيث تكون إزاحتهم من مواقع الامتزاز في بنية الزيوليت أكثر صعوبة.

تدل النتائج أعلاه أنه يمكن تجديد الزيوليت وإعادة استخدامه لإزالة المعادن الثقيلة من المحلول.

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات:

1 أظهرت نتائج دراسات العمود أن امتزاز المعادن الثقيلة من المحلول تأثر بالظروف التشغيلية مثل: معدل التدفق وارتفاع الوسط. معدلات التدفق الأبطأ أعطت كفاءات إزالة وسعات أفضل بالمقارنة مع المعدلات الأسرع، حيث قادت معدلات التدفق الأبطأ لأزمة إقامة أكبر مما أدى لاقتراب العمود من التوازن. ارتفاعات الوسط الأطول أدت أيضاً لكفاءات امتزاز أكبر بسبب الزيادة في زمن المكوث ومواقع الامتزاز المتوفرة (بسبب الزيادة في كتلة المادة المازة).

2 - استخدم نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST) بنجاح لمحاكاة النتائج التجريبية عند اختراق مقدار 30%. هذا النموذج يزود البارامترات الضرورية التي نحتاجها لتصميم عمود الوسط الثابت. حيث كانت قيم R^2 0.91 و 0.93 و 0.94 و 0.95 للفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص على التوالي.

3 تم استخدام عمود الوسط الثابت أيضاً لمعالجة مياه صرف اصطناعية. تم تعريض الزيوليت الطبيعي لثلاث دورات من الامتزاز والاستخلاص، لوحظ انخفاض قليل في زمن الاختراق من أجل $C_t/C_0=30\%$ ، حيث تناقصت كفاءة الزيوليت الطبيعي بحوالي 19%، 21%، 9%، 18% في إزالة الرصاص والزنك والفاناديوم والنيكل من مياه الصرف الاصطناعية بين الدورتين 1 و 2. زمن الاختراق للدورتين 2 و 3 هو نفسه تقريباً. وبالإضافة لذلك فإن كفاءات الاستخلاص لإزالة المعدن الثقيل كانت عالية مما يدل أنه يمكن إعادة إنتاج الزيوليت وإعادة استخدامه لإزالة المعادن الثقيلة من المحاليل.

التوصيات:

1 ضرورة اهتمام الأبحاث اللاحقة بدراسة شوارد منافسة أخرى موجودة في المياه، تؤثر على زمن اختراق العمود وعلى سعة وفعالية الزيوليت الطبيعي المدروس.

2 ضرورة اهتمام الأبحاث اللاحقة بدراسة إمكانية التخلص المأمون من الزيوليت المستنفذ، وذلك عن طريق تشكيل قالب ثابت ومن ثم استخدامه لأغراض أخرى: على سبيل المثال (إنشائية)، كحجر بناء أو بلاط أرصفة.

3 -تطبيق نتائج البحث على المياه الحقيقية، وتوصيف المعالجة الفعلية لمياه وحدة إزالة الملوحة في مصافي النفط.

المراجع:

- 1-NICHOLAS,P.C. ; PAUL,R. *Best Practices in the Petroleum Industry .Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Prodection*. ELSEVIER,(2009). P 45-47.
- 2-KHALLOUF,N.N.,SHAHEEN,H., ABBASE,G*Assessing the efficiency of Desalting unit and Treatment Plant in removing some of heavy Metals from the Effluent Refinery Baniyas company*.Journal of Tishreen University,vol 35, ,(2013). No2.
- 3- AFSHIN, P.; TORAJ, M. *Wastewater treatment of desalting units*. Desalination, Volume222,Issues 1-3, (2008) P 249–254,.
- 4- NAMASIVAYAM C. AND SANGEETHA, D. “*Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms,*” Adsorption, vol. 12 , (2006). pp. 103-117.
- 5- BHATNAGAR A., MINOCHA A. K., PUDASAINEE D., CHUNG H.-K., KIM S.-H., LEE G., MIN B., AND JEON B.-H., “*Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization,*” Chemical Engineering Journal, vol. 144, (2008) pp. 197-204.
- 6-SPRYNSKY, M., BOGUSLAW B., TERZYK, A.P., NAMIESNIK, J., *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*. Journal of Colloid and Interface Science, 304, (2006). 21-28.
- 7-ALVAREZ-AYUSO, E., GARCIA-SANCHEZ, A., QUEROL, X. *Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites*. Water Research, 37, (2003). 4855-4862.
- 8-ZAMZOW, M.J., EICHBAUM, B.R., SANDGREN, K.R., SHANKS, D.E., *Removal of heavy metals and other cations from waste water using zeolites*. Separation Science and Technology, 25 [13-15], (1990). 1555 – 1569.
- 9-ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R. *the removal of heavy metal cations by natural zeolite*. Journal of Colloid and Interface Science, 280, (2004) 309-314.
- 10-MIER, M.V., CALLEJAS, R.L., GEHR, R., CISNEROS, B.E.J., ALVAREZ P.J.J., *Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi – component ionic exchange*. Water Research, 35, (2001). 373 – 378.
- 11-CINCOTTI, A., MAMELI, A., LOCCI, M. A., ORRU, R., CAO, G.*Heavy metal uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modelling*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, ,(2006). 1074-1084.
- 12- MOTSI, T, ROWSON, N.A., SIMMONS, M.J., *Kinetic Studies of the Removal of Heavy Metals from Solution by Natural Zeolite*. Manuscript submitted to the International Journal of Minerals Processing. (2009).
- 13- UNUABONAH, EI, EL-KHAIARY, MI, OLU-OWOLABI, BI.,*Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead(II) ion*. Chem. Eng. Res. Design. 90, (2012). 1105–1115.
- 14- KUNDU, S, GUPTA, AK., *As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): experimental and modeling studies*. Chem. Eng. J. 129, (2007). 123–131.
- 15- HAN, R, WANG, Y, ZHAO, X, WANG, Y, XIE, F, CHENG, J, TANG, M., *Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves*. Desalination 245, (2009). 284–297.
- 16-MOHAN, S. AND SREELAKSHMI, G., *Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk*. Journal of Hazardous Materials, 153, (2008). 75-82.

- 17- CORTES-MARTINEZ, R., SOLACHE-RIOS, M., MARTINEZ-MIRANDA, V., ALFARO-CUEVAS, R., *Removal of cadmium by natural and surfactant modified Mexican zeolitic rocks in fixed bed columns*. Water, Air and Soil Pollution, Volume 196, (2008). 199 – 210.
- 18-JUSOH, A., SHIUNG, L.S, ALI, N., NOOR, M.J, A., *simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. Desalination, 206, (2007). 9 – 16.
- 19-KO, D.C, LEE, V.K, PORTER, J.K., MCKAY, G., *Correlation based approach to the optimisation of fixed bed sorption units*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, (1999). 4868 – 4877.
- 20- HARLAND, C.E., *Ion Exchange: Theory and Practice*, second edition, The Royal Society of Chemistry(1994)..
- 21-MORENO-PIRAJAN, J.C., RANGEL, D., AMAYA B., VARGAS, E.M., GIRALDO, L., *Scale up of pilot plant for the adsorption of heavy metals*. Journal the Argentine Chemical Society, Volume 94, (2006). 365 – 375.
- 22- TREYBAL, R.E., *Mass transfer operations*, 3rd Edition. McGraw – Hill Book Company(1980).
- 23-COONEY, D.O., *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC Press(1998)..
- 24-AMARASINGHE, B.M.W. AND WILLIAMS, R.A., *Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater*. Chemical Engineering Journal, Volume 132, (2007). 299 – 309.
- 25-BOHART, G.S. AND ADAMS, E.Q., *Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine*. Journal of the American Chemical Society, 42, (1920). 523 – 544.
- 26-HUTCHINS, R.A., *New method simplifies design of activated carbon systems*. Chemical Engineering, 80, (1974). 133 – 138.
- 27- KHALLOUF,N.N.,SALMAN,H.,SHAHEEN,H., ABBASE,G. *Using Natural Zeolite to Removal Vanadium, Nikle from Industrial wastewater*, Journal of Albaath University, (2016) 38.
- 28-LOW, K.S., LEE, C.K., NG, A.Y., *Column study on the sorption of Cr (VI) using quaternized rice hulls*. Bioresource Technology, 68, (1999). 205 – 208.
- 29-INGLEZAKIS, V.J., GRIGOROPOULOU, H., *Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors*. Journal of Hazardous Materials, 12(2004)., 37-43.
- 30-CABRERA, C., GABALDON, C., MARZAL, P., *Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80, (2005). 477-481
- 31-RICHARDSON, J.F., HARKER, J.H., BACKHURST, J.R., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Volume 2*, Fifth edition, Butterworth Heinemann(2002)..
- 32-BRIGATTI, M.F., LUGLI, C., POPPI, L., *Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite*. Applied Clay Science, 16, (2000). 45 – 57.
- 33-CELIK, M.S., OZDEMIR, B., TURAN, M., KOYUNCU, I., ATESOK, G., SARIKAYA, H.Z., *Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors*. Water Science and Technology: Water Supply, 1, (2001). 81 – 88.