

تأثیر اصلاح ضایعات معدن ذغال سنگ بر حذف کادمیم از محلول‌های آبی

بتول ذاکری^۱، اعظم جعفری*^۲، سمیه بختیاری^۳

۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهیدباهنر کرمان، کرمان، ایران

۲ دانشیار گروه خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهیدباهنر کرمان، کرمان، ایران

۳ استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۳۰؛ تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۰۷/۰۷)

چکیده

وجود غلظت‌های زیاد فلزاتی مانند کادمیم، کروم، کبالت، جیوه، سرب، روی و آرسنیک درون اجزای بدن انسان‌ها به دلیل عدم تجزیه زیستی در طبیعت و نیمه عمر بیولوژیکی طولانی مدت و امکان تجمع در بخش‌های مختلف بدن موجودات زنده، بسیار خطرناک است، بنابراین حذف این فلزات سنگین از آب و پساب‌ها یک معضل مهم است. روش جذب سطحی به‌عنوان یکی از موثرترین فرآیندها جهت حذف فلزات سنگین در نظر گرفته شده است. مواد مختلفی به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. انتخاب جاذبی ارزان قیمت و کارآمد در فرآیند حذف آلاینده‌ها مهمترین عامل موثر واقع شدن روش جذب سطحی است. در این مطالعه امکان‌سنجی استفاده از ضایعات معدن ذغال سنگ به‌صورت طبیعی و اصلاح شده با سود به منظور حذف عنصر آلاینده کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های هم‌دما و سینتیک جذب به منظور محاسبه ظرفیت و سرعت جذب کادمیم توسط این ترکیب انجام شد. نتایج نشان داد ظرفیت ضایعات ذغال سنگ اصلاح شده با سود، نسبت به ضایعات طبیعی برای جذب فلز کادمیم بسیار بیشتر است. بر اساس نتایج مطالعات سینتیک مشخص شد ۸۰ درصد جذب کادمیم توسط جاذب اصلاح شده در ۶۰ دقیقه ابتدای برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده اتفاق می‌افتد. به طور کلی تغییر در ساختار ضایعات ذغال سنگ و اصلاح آن، می‌تواند قابلیت حذف و جذب عنصر کادمیم از محلول‌های آبی را افزایش دهد.

کلید واژه‌ها: ضایعات معدن ذغال سنگ، هم‌دما، سینتیک، کادمیم، جاذب

سرآغاز

صنایع یکی از مهمترین منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست هستند که روزانه عناصر و یون‌های خطرناک زیادی را به محیط زیست آزاد می‌کنند. کادمیم یکی از محصولات آلوده‌کننده ناشی از صنایع تولیدی می‌باشد که باعث بیماری‌های کلیه و ریه می‌شود (World Health Organization, 2007). این عنصر بسیار سمی و زیست تجزیه‌ناپذیر است. روش‌های متعددی از جمله: تبادل یونی بین فازهای مختلف، الکترولیت، اسمز معکوس، الکترودیالیز، رسوب، سیمانی شدن و جذب برای کاهش غلظت آلاینده‌ها در محیط به کار گرفته شده‌اند. در بین این روش‌ها، فرایند جذب سطحی یک روش معمول، گسترده و قابل دسترس می‌باشد. از مزیت‌های روش جذب سطحی نسبت به دیگر روش‌ها می‌توان به بازدهی بالا، مقرون به صرفه بودن، فرآیند راحت، مصرف کم مواد، استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت همچون کانی‌ها و ضایعات معادن اشاره کرد (Wang, et al, 2008; Singh, et al., 2016). جاذب‌های فراوانی با منشاهای آلی، معدنی و بیولوژیکی در روش جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نتایج قابل قبولی به دست آمده است. در بین این جاذب‌ها، کربن فعال به عنوان یک جاذب معمول و موثر شناخته شده است (Marzal, et al., 1996; Chander, 2001; Mohan Amann et al., 2012). از جمله جاذب‌های کم هزینه دیگر که برای حذف فلزات سنگین از آب به کار گرفته شده‌اند می‌توان به بنتونیت، لیگنین، خاک رس، نانو کمپوزیت‌های رس-اکسیدهای فلزی، گل قرمز، زیست توده، خاکستر تفاله‌ها و خاکسترهای ذغال سنگ اشاره کرد (Gupta et al., 2005; Genc-Fuhrman et al., 2007; Kalantari et al., 2015; Feng et al., 2019). هزینه و قیمت جاذب، یک پارامتر مهم جهت مقایسه جاذب‌های مختلف است، هر چند که اطلاعات پیرامون هزینه مربوط به جاذب‌ها بسیار کم است و بیشتر توجه به کارایی جاذب، قابلیت دسترسی بومی آن و فرآیندهای مورد نیاز جهت افزایش کارایی آن‌ها بوده است. به‌طور کلی در صورتی می‌توان یک جاذب را یک جاذب کم هزینه نامید که نیازمند پردازش کم جهت افزایش کارایی باشد، فراوان در طبیعت باشد و یا این که جزء ضایعات معادن باشد، البته افزایش کارایی می‌تواند جبران‌کننده هزینه‌های اضافی جهت پردازش آن باشد (Bailey et al., 1999; Ong et al., 2013).

سربراه ذغال سنگ و خاکستر ذغال سنگ از محصولات زاید حاصل

از احتراق نیروگاه‌های سوخت ذغال سنگ می‌باشند. تفاوت بین سربراه ذغال سنگ و خاکستر ذغال سنگ در نوع فرآیند و شرایط تشکیل آن‌ها (فشار و دما) می‌باشد. خاکستر ذغال سنگ، به ذرات پودری شکل تولید شده از احتراق ذغال سنگ در نیروگاه‌های حرارتی می‌گویند. خاکستر ذغال سنگ، یک ماده قلیایی قوی است که وقتی با آب ترکیب می‌شود، pH آن به ۱۰ تا ۱۳ می‌رسد. همچنین روی سطح آن در pHهای بالا، بار منفی ایجاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دادند خاکسترهای ذغال سنگ از یکسری مواد ناهمگن تشکیل شده‌اند که این مواد نیز از تعداد زیادی حوزه‌های کوچک فرم گرفته حاصل از ادغام ترکیبات شیشه‌ای شکل آلومینیوم و سیلیسیم به وجود آمده‌اند. همچنین در نمونه‌های خاکستر ذغال سنگ، مواد متخلخل و ذرات نامنظم شبیه به مواد کربنی نسوخته نیز یافت شده‌اند (Cho et al., 2005). از خاکستر ذغال سنگ در تولید مصالح ساختمانی، ماده اصلاح کننده خاک و... استفاده می‌شود (Brendel, 1995; Shemi, et al., 2012).

سربراه ذغال سنگ، یک ماده زائد حاصل از احتراق نیروگاه‌های سوخت ذغال سنگ می‌باشد. در کشورهایی مانند تایوان، ذغال سنگ، ۴۴٪ از برق تولیدی کشور را فراهم می‌کند که هر ساله بیش از ۱/۶ میلیون تن سربراه ذغال سنگ تولید می‌شود. علاوه بر این، تولید جهانی سربراه ذغال سنگ ۵۰۰ میلیون تن در سال می‌باشد که این ضایعات می‌بایست قبل از دفن کاهش یابند. در سال‌های اخیر سربراه ذغال سنگ به عنوان یک ماده افزودنی در سیمان و بتن، تثبیت جاده‌ها، تثبیت ساختمان‌ها و تثبیت ضایعات مورد استفاده قرار گرفته است (Wang et al., 2004). همچنین از این ترکیب به عنوان جاذبی مؤثر برای حذف فلزات سنگین ترکیباتی مانند فسفات از محلول‌های آبی استفاده شده است (Panday et al., 1985; Lam et al., 2020; Wang et al., 2009; Mohan & Gandhimathi, 2009). قسمت عمده سربراه ذغال سنگ از ترکیبات سیلیسیم و آلومینیوم تشکیل شده است که می‌توان آن را به عنوان یک منبع ارزان و قابل دسترس از Si و Al برای سنتز ژئولیت‌ها به کار برد. Holler & Wirsching (1985) اولین محققینی بودند که سنتز ژئولیت را با استفاده از خاکستر ذغال سنگ انجام دادند. خاکستر ذغال سنگ در اثر تیمار شیمیایی به ترکیباتی با خواص ژئولیت تبدیل می‌شود. ژئولیت‌ها موادی متخلخل با سطح ویژه بالا و حفره‌های سبب مانند

آماده‌سازی جاذب و اصلاح آن

سرباره ذغال سنگ پس از اطمینان از عدم وجود ناخالصی، با آسیاب پودر و از الک ۲۳۰ مش عبور داده شد و به‌عنوان ضایعات ذغال سنگ طبیعی مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح این ترکیب با استفاده از سود ۱ نرمال و ۲ نرمال صورت گرفت. بدین‌منظور ۵۰ گرم از سرباره ذغال سنگ به‌صورت مجزا با ۱۰۰ سی‌سی سود ۱ نرمال و ۱۰۰ سی‌سی سود ۲ نرمال مخلوط و سوسپانسیون حاصله به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. سپس نمونه‌های جامد توسط سانتریفیوژ از محلول جدا و پس از چند مرحله شستشو در دمای محیط خشک شدند و در نهایت از الک ۲۳۰ مش عبور داده شدند (Pengthamkeerati et al., 2008; Nascimento et al., 2009; Ting-Cheu et al., 2008).

آزمایش هم‌دمای جذب

محلول مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) از نمک کادمیم تهیه گردید و سپس از این محلول، محلول‌های مورد نیاز (۴۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شدند. ۰/۱ گرم از جاذب‌ها با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بعد از انتقال به لوله‌های سانتریفیوژ (فالكون) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده شدند. پس از تعادل، سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده و بعد از صاف کردن محلول رویی، مقدار کادمیم جذب شده از تفاوت بین غلظت اولیه این عنصر و غلظت نهایی موجود در محلول محاسبه شد. هر آزمایش در سه تکرار انجام شد. برای هر سطح یک نمونه شاهد بدون جاذب هم تهیه گردید. غلظت‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند.

برای مدل‌سازی ایزوترم جذب یون‌های کادمیم از مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم جذب لانگ‌مویر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض می‌شود مکان‌های سطح جاذب دارای انرژی جذب یکسانی می‌باشند. معادله لانگ‌مویر به صورت معادله ۱ می‌باشد:

$$q_e = (q_m * b * C_e) / (1 + bC_e) \quad (1)$$

در این رابطه q_e ، مقدار یون‌های جذب شده (mg/gr)، q_m حداکثر ظرفیت جذب یون‌های جذب شده (mg/gr)، b ثابت تعادل جذب لانگ‌مویر (mg/gr)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی (mg/l) ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط معادله

می‌باشند. ژئولیت طبیعی نسبت به خاکستر ذغال سنگ دارای سطح ویژه و حجم منافذ بیشتری می‌باشد. از این رو برای اهداف مختلف مانند تبادل یونی و جذب در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود. رایج‌ترین روش مورد استفاده برای تبدیل خاکستر ذغال سنگ به خواص ترکیبات ژئولیت فرآیند هیدروترمال می‌باشد که به موجب آن خاکستر با محلول قلیایی در شرایط مختلف دما، فشار و زمان واکنش مخلوط می‌شود. این عملیات سبب می‌شود تا ظرفیت جذب خاکستر ذغال سنگ بالا رود (Wang et al., 2005).

مطالعات اندکی در زمینه توانایی جذب فلزات سنگین توسط سرباره‌های ذغال سنگ صورت گرفته است. Gupta et al (2003) خاکستر ذغال سنگ را به عنوان جاذب برای حذف فلزات سمی Ni و Cd مورد بررسی قرار دادند. Alinnor et al (2007) از خاکستر ذغال سنگ حاصل از احتراق ذغال سنگ برای حذف Cu و Pb استفاده نمودند. در تحقیقی که Javadian et al (2013) روی خاکستر ذغال سنگ انجام دادند ثابت شد که خاکستر ذغال، جاذب خوبی برای فلز کادمیم نمی‌باشد اما کانی ژئولیت سنتز یافته از ذغال سنگ (اصلاح شده با سود یک نرمال) مقدار ۸۴ درصد از کادمیم را جذب کرد.

با توجه به این که کشور ایران در منطقه خشک و نیمه خشک واقع شده است و در سال‌های اخیر با کمبود آب مواجه بوده است، لازم است روش‌های کارآمد و مقرون به صرفه در جهت حذف آلاینده‌ها از آب و استفاده مجدد از منابع آب به کار گرفته شود. با وجود مطالعاتی که در زمینه استفاده از ضایعات معادن به منظور حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی صورت گرفته است، تاکنون مطالعه‌ای در مورد استفاده از ضایعات ذغال سنگ اصلاح شده معدن شهرستان زرنند کرمان انجام نشده است. در این مطالعه قابلیت ضایعات معدن ذغال سنگ به عنوان یک جاذب مقرون به صرفه در حذف کادمیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز

سرباره ذغال سنگ تهیه شده از ضایعات موجود در کارخانه ذغال سنگ واقع در شهرستان زرنند کرمان، نمک سولفات کادمیم، کلرید کلسیم و هیدروکسید سدیم تهیه شده از شرکت مرک به عنوان مواد آزمایشی مورد استفاده قرار گرفتند.

ایزوترم فروندلیچ به صورت رابطه (۲) تعریف می‌شود:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2)$$

C_e ، غلظت تعادلی یون‌های فلزی (mg/l)، Q_e مقدار یون‌های جذب شده (mg/gr) و K_f و n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب می‌باشند.

آزمایش سینتیک جذب

آزمایش‌های سینتیک جذب برای محلول سولفات کادمیم با غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط جاذب سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده در شرایط تقریباً یکسان آزمایشگاهی در سوسپانسیون‌های ۱ درصدی از جاذب و جذب شونده ۰/۰۱ انجام شدند. ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات کادمیم ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) با استفاده از محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار تهیه گردید. ۰/۱ گرم سرباره اصلاح شده با ۱۰ سی‌سی سولفات کادمیم ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در لوله‌های سانتریفیوژ مخلوط شد. نمونه‌ها در بازه‌های زمانی ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت، با ۳ تکرار و یک شاهد با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و محلول رویی جدا شد. غلظت کادمیم باقی‌مانده در عصاره با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مدل‌سازی سینتیک جذب یون‌های کادمیم با مدل‌های شبه رده اول، شبه رده دوم و تابع توانی انجام و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Graphpad Prism رسم شدند. مدل‌های سینتیکی مورد استفاده به شرح زیر می‌باشند.

معادله شبه رده اول (۱)

یکی از پرکاربردترین معادله‌ها در جذب سطحی یک حل شونده از یک محلول، معادله درجه اول می‌باشد که اولین بار توسط لاگرگرن (Lagergren, 1989) پیشنهاد شد. این مدل، به سرعت جذب مکان‌های اشغال شده متناسب با تعداد مکان‌های خالی می‌پردازد و همچنین با داده‌های تجربی در مراحل اولیه واکنش برازش می‌یابد که به صورت معادله (۳) می‌باشد.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

که q_t ، مقدار فلز جذب سطحی شده در زمان t (mg/g)، q_e مقدار فلز جذب سطحی شده در زمان تعادل (mg/g) و K_1 ، ثابت تعادل شبه رده اول می‌باشد.

معادله شبه رده دوم (۲)

معادله شبه رده دوم، به ظرفیت جذب روی سطوح جامد می‌پردازد و به تعداد سطوح فعال ناشی از ظرفیت جذب تاکید دارد. این معادله میزان جذب شیمیایی را کنترل می‌کند و همچنین ارتباط و همبستگی بین داده‌ها را بهبود می‌بخشد که به صورت معادله (۴) است:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e} \quad (4)$$

q_t و q_e مقدار یون جذب شده در زمان‌های t و تعادل (mg/g) و k_2 ، ثابت سرعت شبه رده دوم می‌باشند.

معادله تابع توانی

$$q_t = at^b \quad (5)$$

که q_t ، مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، a و b ، ثابت‌های معادله هستند که b مثبت و کوچکتر از ۱ می‌باشد.

نتایج

خصوصیات شیمیایی سرباره ذغال سنگ

سرباره ذغال سنگ از معادن ذغال سنگ شهرستان زرنند در استان کرمان تهیه شد. ترکیب شیمیایی حاصل از آزمایش XRF این نمونه در جدول (۱) نشان داده شده است. سرباره ذغال سنگ یک ترکیب آلومینوسیلیکاته است که سیلیسیم و آلومینیوم بیشترین ترکیبات آن را تشکیل می‌دهند. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که ترکیبات آلومینوسیلیکاته توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارند. یکی از دلایل اصلی این قابلیت خوب، وجود اتم‌های اکسیژن فعال بر روی سطوح این ترکیبات است که می‌توانند یون‌های فلزی با بار مثبت را از طریق پیوندهای الکترواستاتیک جذب کنند (Srivastava et al., 2005; Yang et al., 2010).

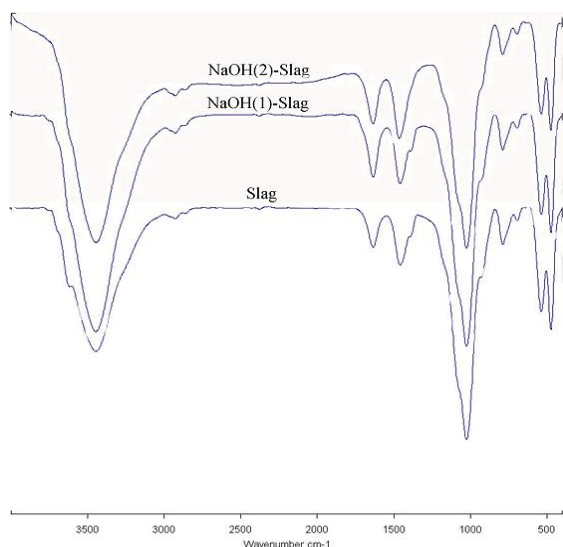
الگوی پراش پرتو ایکس سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سرباره ذغال سنگ و نمونه‌های اصلاح شده آن در شکل (۱) نشان داده شده است. اصلاح سطح سرباره با استفاده از سود ۱ و ۲ نرمال تغییری در ساختار شیمیایی آن ایجاد نکرد و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اصلاح شده مشابه با نمونه طبیعی است. کانی عمده در ذغال سنگ کوارتز می‌باشد که وجود پیک‌های تیز در 2θ های ۲۱ و ۲۷ درجه موید

وجود این کانی است. وجود پیک‌های محدوده ۵۰-۳۰ نیز (al., 2020).
 نشان‌دهنده وجود کانی مولایت در آن است (Hosseinpoor et)

جدول (۱): تجزیه عنصری سرباره ذغال سنگ

TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب شیمیایی
۰/۷۷	۰/۹۸	۰/۰۹۶	۱/۷۲	۱/۰۵	۴/۵۰	۰/۴۱	۱۶/۵۰	۱۹/۷۰	۴۱/۱۱	درصد



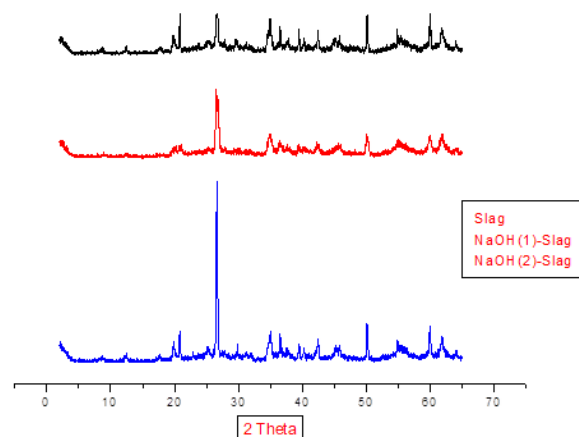
شکل (۲): طیف FT-IR نمونه سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

هم‌دماهای جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

سرباره ذغال سنگ طبیعی در جذب کادمیم بسیار ناموفق عمل کرد و قابلیت خوبی در حذف فلز سنگین کادمیم از محلول نشان نداد ولی اصلاح این ترکیب با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال سبب افزایش کارایی آن در حذف فلز سنگین کادمیم شد. Visa & Duta (2008) حذف کادمیم از محلول‌های آبی را توسط خاکستر فرار اصلاح شده با غلظت‌های متفاوتی از سود بررسی کردند و نشان دادند اصلاح سطح خاکستر فرار قابلیت این ترکیب را در حذف فلز سنگین کادمیم به‌طور موثری افزایش می‌دهد. دلیل این امر را افزایش سطح ویژه خاکستر فرار در نتیجه اصلاح با سود و تغییر مورفولوژی سطح خاکستر فرار معرفی کردند و تغییر مورفولوژی سطح را مربوط به فرآیندهای انحلال و رسوب و تشکیل مجدد ذرات با اندازه ریزتر دانستند. بهترین غلظت سود بر اساس مطالعات این محققین برای ایجاد بالاترین راندمان حذف کادمیم (۹۷ درصد)، غلظت ۲ نرمال بود.

طیف‌های مادون قرمز سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

طیف‌های مادون قرمز مربوط به سرباره طبیعی و سرباره اصلاح شده با سود ۱ و ۲ نرمال در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنین مقادیر عددی این طیف‌ها در جدول (۲) آورده شده است. پیوندی در 2915 cm^{-1} در سرباره و نمونه‌های اصلاح شده مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه متیلن (-C-H) است. این پیوند پس از اصلاح سرباره تغییری پیدا نکرد. باندی در فرکانس ۱۴۵۸ برای سرباره طبیعی مشاهده گردید که با افزایش غلظت سود به منظور اصلاح سطح سرباره، مقدار فرکانس آن افزایش یافت. این باند ناشی از ارتعاشات خمشی گروه متیلن است. جذب سود می‌تواند منجر به کاهش نیروی پیوند هیدروژنی شده باشد که در نتیجه آن انرژی بیشتری جهت ارتعاشات خمشی H-O-H نیاز خواهد بود و این مصرف انرژی زیاد منجر به فرکانس‌های بالاتری در باند خمشی H-O-H خواهد شد.

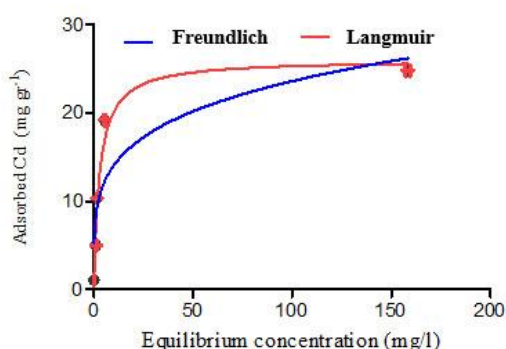


شکل (۱): طیف XRD حاصل از نمونه سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

جدول (۲): طول موج‌های جذب طیف مادون قرمز سرباره ذغال سنگ طبیعی و اصلاح شده

Group	Slag	NaOH(1)-Slag	NaOH(2)-Slag
C-H	۲۹۲۵	۲۹۲۵	۲۹۲۵
H-C-H	۱۴۵۸	۱۴۵۹	۱۴۶۳
O-H	۱۶۳۴	۱۶۳۴	۱۶۳۴
Si-O	۱۰۲۵	۱۰۲۵	۱۰۲۵

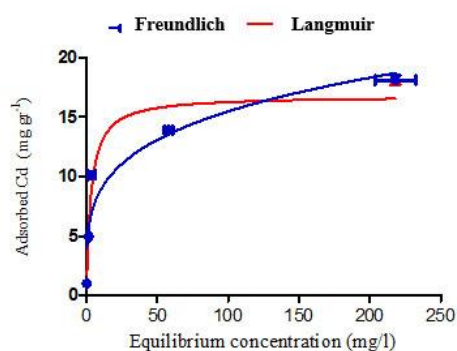
کادمیم توسط خاکستر تفاله ذغال سنگ ۵۲٪ به دست آمد در حالی که در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فقط ۱۵٪ افزایش داشت.



شکل (۴): مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب یون‌های کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۲ نرمال

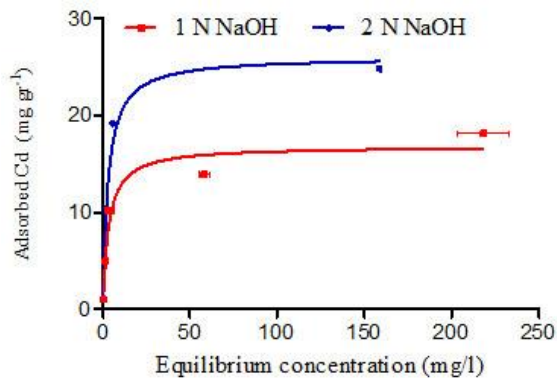
Abdul Aziz et al (2014) جذب یون‌های کادمیم و مس را به وسیله خاکستر ذغال برگ نخل مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که با افزایش غلظت یون‌های فلزی، بستر جاذب خاکستر ذغال برگ نخل سریع‌تر به مرحله اشباع می‌رسد. در واقع، منحنی برای فلز کادمیم شیب تندی به خود می‌گیرد که نشان می‌دهد غلظت بالاتر فلز کادمیم منجر به نیروی محرکه قوی‌تری برای انتقال جرم شده است. این نتیجه این واقعیت را توجیه می‌کند که گرادیان غلظت‌های پایین‌تر ممکن است سبب کاهش در ضریب انتقال جرم و در نتیجه کاهش بازده انتقال املاح (Hamid & Ahmad). با این وجود ظرفیت جذب برای کادمیم با افزایش غلظت کادمیم افزایش یافته یا به عبارت دیگر فرآیند انتشار وابسته به غلظت می‌باشد. افزایش غلظت منجر به افزایش در برخورد بین یون‌های کادمیم و سایت‌های فعال می‌شود که یک عامل عمده در روند افزایش در میزان واکنش‌های شیمیایی است. همچنین این افزایش در جذب به دلیل در دسترس بودن یون‌های کادمیم می‌باشد (Adebowale et al., 2005, Igwe & Abia, 2007).

هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ برآزش خوبی بر داده‌های جذب تعادلی یون‌های کادمیم با جاذب‌های اصلاح شده نشان دادند (شکل‌های ۳ و ۴). مدل لانگمویر با ضریب تبیین ($R^2=0.95$) و خطای استاندارد ($SEE=1/4$) به‌عنوان بهترین مدل جهت برآزش داده‌های حاصل از جذب کادمیم توسط هر دو نمونه سرباره اصلاح شده انتخاب شد. مطابق با تقسیم‌بندی Giles et al (1974) شکل هم‌دمای جذب به وسیله سرباره‌های ذغال سنگ اصلاح شده در کلاس L قرار گرفت که بیانگر تمایل زیاد بین جذب شونده و فاز جامد در غلظت‌های کم می‌باشد.



شکل (۳): مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب یون‌های کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال

در فرآیند جذب، غلظت اولیه یون‌های جذب شونده (کادمیم) نقش مهمی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد بر عهده دارد. با افزایش غلظت کادمیم تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت جذب به تدریج کم شده و به مقدار ثابتی رسیده است. Shah et al (2013) نشان دادند با افزایش غلظت جذب شونده، ابتدا ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب قابل دسترس روی جاذب، کاهش می‌یابد. در مطالعه این محققین، درصد حذف کادمیم در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر



شکل (۵): مقایسه هم‌دمای لانگمویر برای جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال

تأثیر غلظت سود بر کارایی جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج آزمایش‌های صورت گرفته بر جذب کادمیم توسط سرباره طبیعی نشان داد جذب کادمیم توسط این نمونه بسیار کم است. بنابراین، به منظور تغییر در ساختار سرباره و رسیدن به یک ساختار بادوام با ظرفیت جذب زیاد برای فلز کادمیم از محلول سود با غلظت‌های متفاوت جهت اصلاح سطح سرباره استفاده گردید. نتایج نشان داد هر چه غلظت سود بیشتر باشد قدرت نمونه اصلاح شده قدرت جذب بالاتری خواهد داشت. حداکثر ظرفیت جذب سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال برای کادمیم، $16/81$ میلی‌گرم بر گرم و حداکثر ظرفیت جذب برای سرباره اصلاح شده با سود ۲ نرمال، $26/06$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (جدول ۳).

جدول (۳): ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد حاصل از برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذب کادمیم به وسیله سرباره ذغال سنگ

پارامترها				جاذب	مدل
SEE(ml/g)	R ²	K _L (l/ml)	Q _{max} (ml/g)		
۱/۸۴	۰/۹۵	۰/۳۱	۱۶/۸۱	سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال	لانگمویر
۱/۴۳	۰/۹۶	۰/۳۳	۲۶/۰۶	سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۲ نرمال	(Langmuir)

می‌کنند و با کاتیون‌های قابل تعویض (عمدتاً سدیم و کلسیم) جایگزین می‌شوند. وقتی یون‌ها از کانال‌های کوچک عبور کنند پدیده انتشار کند است و وقتی که یون‌ها از کانال‌های با قطر بزرگ عبور کنند انتشار سریع‌تر رخ می‌دهد. (Zhou et al (2020) تأثیر پارامترهایی همچون غلظت سود، مدت زمان واکنش، مدت زمان اولتراسونیک و درجه حرارت را بر سنتز ژئولیت از ضایعات ذغال سنگ مورد بررسی قرار دادند و بهترین غلظت سود را غلظت ۳ مولار عنوان کردند و نشان دادند سود سبب افزایش قابلیت جذب ژئولیت سنتز شده از ضایعات ذغال سنگ می‌شود و دلیل این افزایش را ایجاد ساختار متخلخل چند کاناله، کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش اندازه منافذ جاذب بیان کردند. در مطالعه‌ای توسط Akpomie and Dawodu در سال ۲۰۱۴ تأثیر سود بر افزایش قابلیت جذب مونت موریلونیت نشان داده شد و ذکر کردند که سود با کمک به حذف ناخالصی‌های سطح جاذب می‌تواند سبب افزایش تخلخل و سطح ویژه جاذب شود. هر چه سطح ویژه بیشتر باشد، قابلیت جذب هم بیشتر خواهد بود. محققان دیگری نیز تأثیر غلظت‌های مختلف سود را بر افزایش حذف فلزات سنگینی

(Hui et al (2005) ظرفیت جذب محصولات حاصل از خاکستر ذغال سنگ اصلاح شده با سود را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها هدف از تیمار کردن خاکستر ذغال سنگ توسط NaOH را نزدیک کردن خواص خاکستر به فرم یون سدیم دانستند تا اثر بخشی جذب یون‌های کادمیم را افزایش دهد. در واقع Na روی سطح سرباره جایگزین یون‌های موجود در سرباره شده و سطح سرباره از حالت صاف به فرم کریستالی و بی‌شکل در می‌آید و این امر سبب افزایش سطح ویژه می‌شود که در جذب تأثیر به‌سزایی خواهد داشت. همچنین در غلظت‌های بالاتر سود، به دلیل تبدیل برخی از بخش‌های خاکستر ذغال سنگ به فرم ژئولیت، سطح ویژه و حجم منافذ افزایش یافته که می‌تواند منجر به افزایش ظرفیت حذف فلزات سنگین شود. (Nascimento et al (2009) کاتیون‌های فلزی سنگین توسط خاکستر ذغال سنگ را مورد بررسی قرار دادند و عنوان کردند زمانی که غلظت فلز در محلول افزایش می‌یابد مکانیسم جذب فلز را می‌توان به مکانیسم تبادل یونی و برون جذب نسبت داد. در طول فرایند تبادل یونی، یون‌های فلزی از طریق منافذ و کانال‌های سیلیکات‌های آبدار حرکت

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد مربوط به مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ برازش یافته و داده‌های جذب کادمیم توسط جذب سرباره در جدول‌های (۳ و ۴) ارائه شده است. مدل لانگ‌مویر ($r^2=0/96$) در توصیف جذب فلز کادمیم توسط سرباره ذغال‌سنگ موفق‌تر از مدل فروندلیچ ($r^2=0/78$) بود. در تحقیقی که توسط Javadian et al (2013) برای جذب کادمیم از محلول آبی با استفاده از ژئولیت سنتز شده از خاکستر ذغال‌سنگ صورت گرفت، داده‌های هم‌دمای جذب ثابت کردند که بهترین مدل جذب برای توصیف داده‌های هم‌دمای مدل لانگ‌مویر می‌باشد ($r^2=0/99$). در مطالعه Jang et al (2010) نیز داده‌های جذب کادمیم با مدل لانگ‌مویر برازش خوبی نشان دادند.

همچون کادمیوم، روی و مس توسط جاذب‌های مختلف از محلول‌های آبی نشان داده‌اند (Memon et al., 2007; Šćiban et al., 2009; Ofomaja et al., 2009). با وجود مطالعات زیادی که در زمینه اصلاح قلیایی سطح جاذب‌های مختلف به منظور حذف فلزات سنگین صورت گرفته است، تاکنون استفاده از ضایعات ذغال‌سنگ به‌عنوان جاذب و اصلاح سطح آن توسط غلظت‌های مختلف سود بررسی نشده است که مطالعات این تحقیق نشان‌دهنده تاثیر مثبت سود بر جذب فلز سنگین کادمیوم توسط این نوع از ضایعات بود.

پارامترهای حاصل از برازش مدل‌های هم‌دمای جذب بر داده‌های جذب کادمیم

پارامترهای مربوط به مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ شامل

جدول (۴): ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذب کادمیم به وسیله سرباره ذغال‌سنگ در غلظت‌های مختلف

پارامترها			K _F	جاذب	مدل
SEE(ml/g)	R ²	N			
۲/۱۶	۰/۸۹	۰/۲۴	۵/۰۶	سرباره ذغال‌سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال	فروندلیچ
۴/۳۸	۰/۷۹	۰/۲۳	۸/۳۰	سرباره ذغال‌سنگ اصلاح شده با سود ۲ نرمال	(Freundlich)

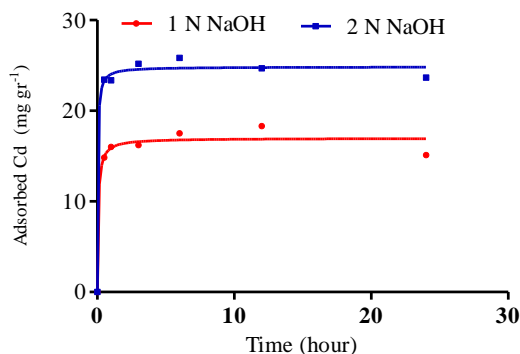
ثابت K_F ظرفیت جذب جاذب را نشان می‌دهد. این ثابت با افزایش نرمالیت سود، افزایش یافت که با روند مشاهده شده در مورد پارامترهای معادله لانگ‌مویر هم‌خوانی دارد. همچنین نشان‌دهنده این نکته است که با افزایش غلظت سود، ظرفیت جذب افزایش، ولی شدت جذب کاهش می‌یابد. در واقع زمانی که غلظت سود افزایش می‌یابد سایت‌های جذب درگیر در فرآیند جذب دارای انرژی کمتری برای جذب فلز کادمیم هستند.

سینتیک جذب کادمیم توسط سرباره ذغال‌سنگ اصلاح شده در زمان‌های مختلف

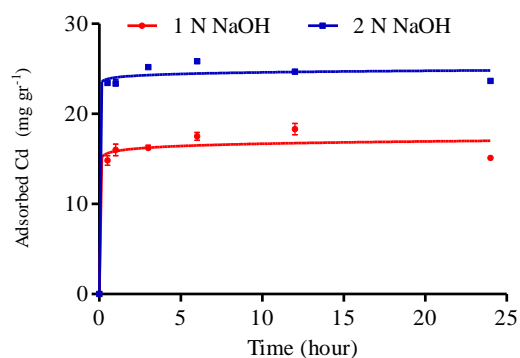
ارزیابی سینتیک جذب به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی، ضروری می‌باشد. مطالعات سینتیک جذب، میزان جذب را در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌دهند (Aksu, 2003). سینتیک جذب بیانگر سرعت جذب توسط جذب‌کننده و زمان رسیدن واکنش به تعادل می‌باشد. مدل‌های سینتیکی سرعت جذب یون‌های فلزی از محلول به

ثابت K_L لانگ‌مویر، نشان‌دهنده تمایل جذب است که برای سرباره اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال به ترتیب، ۰/۳۰۷ و ۰/۳۳۴ به‌دست آمد که نشان‌دهنده تمایل جذب بیشتر سرباره اصلاح شده با سود ۲ نرمال به دلیل تعداد زیاد سطوح جذب از سرباره اصلاح شده با سود ۱ نرمال است. Noori Kamari et al (2010) تاثیر pH را بر حذف کادمیم توسط ضایعات معدن سرب و روی اصفهان بررسی کردند و نشان دادند با افزایش pH مقدار جذب کادمیم افزایش یافت و دلیل این امر را غالب شدن مکانیسم رسوب در pH های بالا ذکر نمودند.

مدل فروندلیچ ($r^2=0/78$) نیز برازش خوبی بر داده‌های حاصل از جذب کادمیم توسط هر دو جاذب نشان داد. ثابت N مدل فروندلیچ که معیاری از شدت جذب است برای سرباره ۱ نرمال (۰/۲۴) و سرباره ۲ نرمال (۰/۲۲) کمتر از واحد محاسبه شد. کمتر از واحد بودن N به جذب غیر خطی روی سطوح ناهمگن جاذب اشاره می‌کند که با افزایش پوشش سطح، انرژی جذب به صورت نمایی کاهش می‌یابد.



شکل (۷): برازش مدل سینتیک شبه رده دوم بر داده‌های جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال

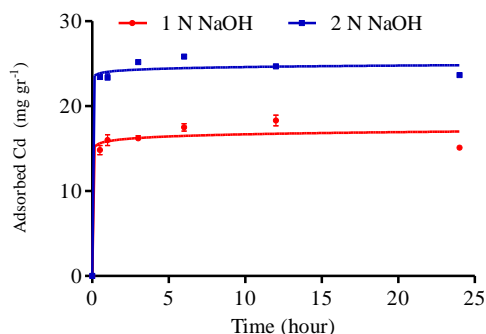


شکل (۸): برازش مدل سینتیک تابع توانی بر داده‌های جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال

شبه رده اول) سرباره ۲ نرمال، ۵/۹۶ و برای سرباره ۱ نرمال، ۴/۲۷ می‌باشد هرچه K_1 بزرگتر باشد جذب با سرعت بیشتر و بهتری انجام گرفته است.

مدل شبه رده دوم نیز دارای ضرایب تبیین مشابه با مدل شبه رده اول می‌باشد. مقدار ثابت شبه رده دوم (K_2) در سرباره اصلاح شده با سود ۲ نرمال بیشتر از سرباره ۱ نرمال می‌باشد که نشان‌دهنده توان جذب بیشتر سرباره ۲ نرمال است. در مطالعه (Chelaru & Visa, 2014)، از خاکستر ذغال سنگ اصلاح شده با روش هیدروترمال برای حذف فلزات سنگینی مانند کادمیم استفاده شد. داده‌های سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه رده اول و شبه رده دوم برازش خوبی نشان دادند. (Papandreou et al., 2007) نشان دادند مدل شبه رده دوم به خوبی توانست داده‌های حاصل

سطح جذب را منعکس می‌کنند. در شکل‌های (۶، ۷ و ۸)، اثر زمان بر جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده همراه با مدل‌های برازش یافته بر آن‌ها در زمان‌های ۰/۵ تا ۲۴ ساعت نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این منحنی‌ها از دو مرحله تشکیل شده‌اند: مرحله اول که در آن جذب یون‌های فلزی توسط سرباره ذغال سنگ سریع می‌باشد. مقدار q_t در ابتدای مرحله جذب به سرعت افزایش یافته و به دنبال آن در مرحله دوم، جذب تدریجی یون‌های فلزی قبل از رسیدن به تعادل صورت گرفته است که با نزدیک شدن واکنش به حالت تعادل، سرعت جذب به آرامی کم شده است. بالا بودن سرعت جذب در مراحل اولیه مربوط به وجود مکان‌های فراوان جذب می‌باشد. همان‌گونه که در شکل‌های (۶ تا ۸) مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، به تدریج مکان‌های فعال جذب اشباع شده و شیب منحنی‌های جذب کاهش یافته است.



شکل (۶): برازش مدل سینتیک شبه رده اول بر داده‌های جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال و ۲ نرمال

برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های جذب کادمیم ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای برآورد استاندارد حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیک بر داده‌های جذب کادمیم به وسیله سرباره اصلاح شده در جدول (۵) ارائه شده است. داده‌های سینتیک جذب کادمیم توسط سرباره ۱ نرمال ($r^2=0/96$) و سرباره ۲ نرمال ($r^2=0/99$) به طور معنی‌داری با مدل شبه رده اول مطابقت نشان دادند (جدول ۵). حداکثر ظرفیت جذب برای سرباره اصلاح شده با سود ۱ نرمال در مدل‌های سینتیک شبه رده اول، شبه رده دوم و تابع توانی به ترتیب، ۱۶/۶۹، ۱۶/۹۷ و ۱۵/۸۶ و برای سرباره اصلاح شده با سود ۲ نرمال به ترتیب برابر با، ۲۴/۵۸، ۲۴/۸۴ و ۲۴/۰۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. K_1 (ثابت سرعت

جدول (۵): ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برآزش مدل‌های سینتیکی شبه رده اول، شبه رده دوم و تابع توانی روی داده‌های جذب کادمیم توسط سرباره ذغال سنگ

مدل	پارامتر	سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۱ نرمال	سرباره ذغال سنگ اصلاح شده با سود ۲ نرمال
شبه رده اول (pseudo-first-order)	qe (mg g ⁻¹)	۱۶/۶۹ ± ۰/۳۲	۲۴/۵۸ ± ۰/۲۲
	k1 (h ⁻¹)	۴/۲۷ ± ۰/۷۵	۵/۹۶ ± ۰/۸۷
	r2	۰/۹۶	۰/۹۹
	SEE (mg g ⁻¹)	۱/۱۸	۰/۸۵
شبه رده دوم (pseudo-second-order)	qe (mg g ⁻¹)	۱۶/۹۷ ± ۰/۳۷	۲۴/۸۴ ± ۰/۲۵
	k2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	۰/۸۶ ± ۰/۳۷	۱/۲ ± ۰/۴۳
	r2	۰/۹۶	۰/۹۹
	SEE (mg g ⁻¹)	۱/۱۷	۰/۷۹
تابع توانی (power function)	a	۱۵/۸۲ ± ۰/۴۲	۲۴/۰۴ ± ۰/۲۹
	b	۰/۰۲۲ ± ۰/۰۱۳	۰/۰۱ ± ۰/۰۰۶
	ab	۰/۳۴	۰/۲۴
	r2	۰/۹۵	۰/۹۹
	SEE (mg g ⁻¹)	۱/۲۸	۰/۹۰

یون‌های جذب‌شونده از فاز محلول به سطح جاذب به‌طور معنی‌داری بر سینتیک جذب اثر دارد. با افزایش زمان تماس، شیب منحنی‌های سینتیکی کاهش یافته که نشان‌دهنده اشغال مکان‌های جذب قابل دسترس و کاهش سرعت جذب است. (Jang et al (2010) برای حذف فلزات سنگین Pb، Cu، Cd و Zn از محلول‌های آبی از تفاله معدنی در مدت ۲۴ ساعت استفاده کردند، مدت زمان ۲ ساعت به‌عنوان زمان تعادل به‌دست آمد و درصد حذف این فلزات به ترتیب ۵۹، ۷۰، ۹۴ و ۶۳ درصد حاصل شد. (Noori Kamari et al (2010) روی اصفهان به‌عنوان جاذب در حذف کادمیم استفاده کردند و نشان دادند که زمان بهینه جهت بیشترین مقدار حذف ۳۰ دقیقه است.

بحث و نتیجه‌گیری

داده‌های حاصل از هم‌دم‌های جذب بیانگر قابلیت بالای سرباره ذغال‌سنگ اصلاح شده برای حذف و جذب فلز کادمیم از محلول‌های آبی بود. مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ توانستند به خوبی داده‌های جذب را توصیف کنند. اصلاح سرباره ذغال‌سنگ توسط NaOH توانایی جذب سرباره را بسیار افزایش داد. راندمان

از جذب کادمیم توسط قرص‌های ساخته شده از خاکستر ذغال‌سنگ احتراقی را توصیف کند. مدل تابع توانی نیز با ضریب تبیین ۰/۹۵ و ۰/۹۹ به ترتیب برای سرباره‌های اصلاح شده با سود ۱ و ۲ نرمال و خطای استاندارد پایین برآزش خوبی با داده‌های جذب نشان داد. سرعت جذب در واحد زمان (ab) که عبارت است از حاصل ضرب ثابت‌های مدل تابع توانی، برای ذغال‌سنگ اصلاح شده با سودهای ۱ و ۲ نرمال به ترتیب برابر با ۰/۳۴ و ۰/۲۴ به دست آمد.

به‌طور کلی نتایج آزمایش‌های سینتیک جذب نشان داد زمان تعادل ۶۰ دقیقه ابتدایی برهم‌کنش جاذب‌ها و جذب شونده بوده است. فرآیند حذف یون‌های فلزی به‌طور مشروط شامل دو مرحله می‌باشد: مرحله اول، ۶۰ تا ۷۰ دقیقه ابتدایی که ۰/۷۵ ظرفیت تعادل برای شرایط داده شده تحقق می‌یابد و مرحله دوم که بسته به غلظت اولیه یون‌های جذب شده، ظرفیت جذب فقط ۱۵ درصد افزایش می‌یابد (Dimitrova, 1995). (Xu et al (2009) دو مرحله شبیه به هم از سرعت جذب که جذب ابتدا سریع و غالب است و سپس کندتر و ناچیز می‌شود پیشنهاد کردند که جذب شیمیایی قوی یا کمپلکس سطحی قوی مکانیزم غالب برای جذب فلزات روی سطح جاذب می‌باشد که در نتیجه سرعت انتقال

- | | |
|---|--|
| <p>یادداشت‌ها</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pseudo-first order equation 2. Pseudo-second order equation | <p>جذب سرباره اصلاح شده با سود ۲ نرمال نسبت به سرباره اصلاح شده با سود ۱ نرمال بیشتر بود. داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب برآزش خوبی با سه مدل سینتیکی شبه رده اول، شبه رده دوم و تابع توانی نشان دادند. به‌طور کلی اصلاح سطح سرباره با سود منجر به افزایش کارایی آن در حذف فلز سنگین کادمیم از محلول‌های آبی شد.</p> |
|---|--|

فهرست منابع

- Abdul Aziz, A.S.; Latifah, A.M.; Che Man, H. & Siva Kumar, N. 2014. Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd(II) and Cu(II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA). *Environmental Science and Pollution Research*. 21: 7996-8005.
- Adebowale, K.O.; Unuabonah, I.E. & Olu-Owolabi, B.I. 2005. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified kaolinite. *Applied Clay Science*. 29: 145-148.
- Ahmad, A.A. & Hamid, B.H. 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*. 175: 298-303.
- Aksu, Z., 2003. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Process Biochemistry*. 38: 1437-1444.
- Alinnor, J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*: 86: 853-857.
- Amann, T.; Weiss, A. & Hartmann J. 2012. Carbon dynamics in the freshwater part of the Elbe estuary, Germany: Implications of improving water quality. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 107: 112-121.
- Bailey, S.E.; Olin, T.J. ; Bricka, R.M. & Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 33: 2469–2479
- Brendel, G.F. 1995. Development of an ASTM standard guide for the use of coal combustion fly ash in structural fills, in: *Proceedings of the 11th International Symposium on Use and Management of Coal Combustion By-products*, Orlando FL, USA.
- Cho, H. ; Oh, D. & Kim, K. 2005. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 127: 187–95.
- Dimitrova, S.V. 1995. Metal sorption on Blast-Furnace Slag. *Department of water Sewerage*. 30: 228-232.
- Feng, G.; Ma, J.; Zhang, X.; Fang, Q.; Zhang, Xiao, Y.; Qingliang Ma, O. & Wangd, S., 2019. chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538:132-141.
- Genc-Fuhrman, H.; Mikkelsen, P.S. & Ledin, A. 2007. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*. 41: 591-602.
- Giles, C.H.; Smith, D. & Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*. 47: 755–765.
- Akpomie, K.G. & Dawodu, F.A. 2014. Efficient abstraction of nickel (II) and manganese (II) ions from solution on to an alkaline-modified montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science*. 8: 343–356.
- Gupta, V.K.; Jain, C.K.; Ali, I.; Sharma, M. & Saini, S.K. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Water Research*. 37: 4038-4044.
- Gupta, V.K.; Saini, V.K. & Jain, N. 2005. Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron oxide coated sand. *J. Colloid Interface Science*. 288: 55–60.

- Hosseinpoor, S.; Hejazi-Mehrizi, M.; Hashemipoor-Rafsanjani, H., Farpoor, M. H. 2020. The efficiency of coal waate nanoparticles modified with FeCl₃ in sorption of phosphorous from aqueous solutions. *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 51 (7): 1667-1679. (In Persian)
- Holler, H. & Wirsching, U. 1985. Zeolite formation from fly-ash. *Fortschr Mineral*. 63: 21–43.
- Hui, K.S., Chao, C.Y.H. & Kot, S.C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 127: 89-101.
- Igwe, J. C., & Abia, A. A. 2007. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclética Química*. 32: 33-42.
- Jang-Soon, K.,; Seong-Taek, Y.; Jong-Hwa, L.; Soon-Oh, K. & Ho, Y.J. 2010. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Hazardous Materials*. 174: 307-313.
- Javadian, H.; Ghorbani, F.; Tayeby, H. A. & Hosseini, S.M. 2013. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*. 8: 837–849.
- Kalantari, K.; Ahmad, M.B.; Fard Masoumi, H.R.; Kamyar Shameli, K.; Basri, M. & Roshanak Khandanlou, R. 2015. surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49: 192-198.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gel[^]ster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24:1-39.
- Lam, N.H.; Ma, H.T.; Mohammed J. K.; Bashir, M.J.K.; Eppe, G., Avti, P. & Nguyen, T.T. 2020. Removal of phosphate from wastewater using coal slag. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Online publishes.
- Marzal, P.; Seco, A.; Gabaldon, C. & Ferrer, J. 1996. Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 66: 279-285.
- Memon S.Q.; Memon N.; Shah S.W.; Khuhawar, M.Y. & Bhangar, M.I. 2007. Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J. Hazard. Mater*. 139:116–121.
- Mohan, D. & Chander, S. 2001. Single Component and Multi-component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 177: 183-196.
- Mohan, S. & Gandhimathi, R. 2009. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 169(1-3): 351-359.
- Nascimento, M.; Soares, P.S.M. & de Souza, V.P. 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel*. 88: 1714-1719.
- Noori Kamari, A.; Mirghaffari, N. & Shariatmadari, H. 2010. Cadmium adsorption from aqueous solutions by mine tailings: batch experimental studies. *Journal of Environmental Research and Development*. 4: 911-916.
- Ofomaja A.E.; Naidoo, E.B. & Modise, S.J. 2009. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pinecone powder as biosorbent. *J. Hazard. Mater*. 168:909–917.
- Ong, S.A.; Toorisaka, E.; Hirata, M. & Han. T. 2013. Comparative study on kinetic adsorption of Cu (II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge. *Applied Water Science*. 3: 321-5.
- Panday, K.K.; Prasad, G. & Singh, V.N. 1985. Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*. 19: 869-873.
- Papandreou, A.; Stournaras, C.J. & Panyas, D. 2007. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *Journal of Hazardous Material*. 148: 538-547

- Pengthamkeerati, P.; Satapanajaru, T. & Chularuengsoaksorn, P. 2008. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution. *Fuel*. 87: 2469-2476.
- Šćiban M.; Klačnja, M. & Škrbić, B. 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 136:266–271.
- Shah, B.; Mistry, C. & Sha, A. 2013. Seizure modeling of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study. *Environmental Science and Pollution Research*. 20: 2193-2209.
- Shemi, A.; Mpana, R.N.; Ndlovu, S.; van Dyk, L.D.; Sibanda, V. & Seepe, L. 2012. Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash. *Minerals Engineering*. 34: 30-37.
- Singh, S.; Jena, S.K. & Das, B. 2016. Application of pyrophyllite mine waste for the removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 57 (19): 8952–8966.
- Srivastava, P.; Singh, B. & Angove, M. 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on Kaolinite. *Journal of Colloid Interface Science*. 290 (1): 28–38.
- Ting-Chu, H.; Chung-Chin, Y. & Chin-Ming, Y. 2008. Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel*. 87: 1355-1359.
- Visa, M. & Chelaru, A.M. 2014. Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment. *Journal of Applied Surface Science*. 303: 14-22.
- Vişa, M. & Duţă, A. 2008. Cadmium and nickel removal from wastewater using modified fly ash: thermodynamic and kinetic study. *Science Study and Research*. 1: 73-82.
- Wang, J.; Teng, X.; Wang, H. & Ban, H. 2004. Characterizing the metal adsorption capability of a class F coal fly ash. *Journal of Environmental Science Technology*. 38: 6710-6715.
- Wang, S.; Soudi, M.; Li, L. & Zhu, Z.H. 2006. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal of hazardous Materials*. 133(1-3): 243-251.
- Wang, S.B.; Boyjoo, Y.; Choueib, A. & Zhu, Z.H. 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*. 39(1): 129-138.
- Wang, S.; Terdkiatburana, T. & Tade, M.O. 2008. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification of Technology*. 58 (3): 353–358.
- World Health Organization. 2007. Health risks of heavy metals from long-range trans boundary air pollution. World Health Organization Regional Office Europe.
- Xu, L.H.; Namkung, N.K.; Kwon, H.B. & Kim, H.T. 2009. Determination of Fouling Characteristics of Various Coals under Gasification Conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15: 98-102.
- Yang, J.S.; Lee, J.Y.; Park, Y.T.; Baek, K. & Choi, J. 2010. Adsorption of As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), and Pb(II) from aqueous solutions by natural muscovite. *Separation Science Technology*. 45 (6): 814–823.
- Zhou, J.; Zheng, F.; Li, H.; Wang, J.; Bu, N.; Hu, P.; Jian-ming Gao, J.M.; Qiang Zhena, Q.; Bashir, S. & Liu, J.L. 2020. Optimization of post-treatment variables to produce hierarchical porous zeolites from coal gangue to enhance adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*. 381: 122698.