

بررسی مدل‌های سینتیکی و هم‌دمایی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی - آهنی

زهرا اهالی آباده، مهدی ایران‌نژاد*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

چکیده: فلزهای سنگین موجود در پساب کارخانه‌های گوناگون به عنوان یک آلودگی مهم و تهدید جدی برای سلامت موجودات زنده شناخته شده‌اند. تا به امروز روش‌های متنوعی برای حذف این آلودگی‌ها از پساب‌ها به کار گرفته شده است. در این پژوهش، جذب فلز سنگین کادمیم توسط کامپوزیت زئولیت و خاکستر بادی آهنی از محلول آبی کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. زئولیت از منطقه سمنان و خاکستر بادی آهنی از کارخانه فولاد مبارکه تهیه شد. به منظور شناسایی نمونه، آنالیزهای XRD, SEM, FT-IR انجام شد. آزمایش‌های اولیه به منظور مشخص شدن مقدار بهینه جاذب انجام شد که سرانجام، ۰/۵ گرم کامپوزیت با ترکیب ۴۰٪ خاکستر آهن و ۶۰٪ زئولیت برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. بهترین شرایط جذب کادمیم در غلظت $pH = 5/5$ ، 800 ppm و زمان ۴۰ دقیقه به دست آمد. در این شرایط $73/4 \text{ mg/g}$ از کادمیم موجود در محلول حذف شد. در مطالعه‌های سینتیکی جذب کادمیم، بهترین همبستگی با مدل شبه مرتبه دوم دیده شد. از بین تمامی مدل‌های هم‌دمایی به کار گرفته شده، مدل لانگمور با ضریب همبستگی ۰/۹۹، بهترین تطابق را با داده‌ها نشان داد. طبق این مدل بیش‌ترین ظرفیت جذب کادمیم توسط کامپوزیت $78/12 \text{ mg/g}$ به دست آمد. انرژی جذب با مقدار $12/9 \text{ kJ}$ ، توسط مدل دو-بینین - رادوشکویچ محاسبه شد که نشانگر جذب شیمیایی کادمیم توسط جاذب بود.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، خاکستر بادی آهنی، کامپوزیت، کادمیم، مدل‌های سینتیکی و هم‌دمایی.

KEYWORDS: Zeolite; Iron fly ash; Composite; Cadmium; Kinetics and isotherm models.

مقدمه

روش‌های بسیاری برای حذف این‌گونه آلودگی‌ها پیشنهاد شده است که شامل روش‌های ترسیب شیمیایی، فلوتاسیون، کوآگولاسیون، تصفیه غشایی و تبادل یون می‌باشند. از میان همه‌ی این روش‌ها، جذب سطحی توسط جاذب‌ها به عنوان یک روش کارا و اقتصادی بیان شده است [۳].

تا کنون مطالعه‌های زیادی در زمینه‌ی استفاده از جاذب‌های گوناگون برای حذف فلزهای سنگین از جمله کادمیم صورت گرفته است. این مواد می‌توانند شامل پلیمرها، نانو ذره‌ها، مواد معدنی طبیعی و مصنوعی، باطله‌ها و غیره باشند [۸ - ۴]. در پژوهشی که توسط

امروزه پساب‌های صنعتی به‌دست آمده از کارخانه‌های گوناگون، دارای انواع آلودگی‌ها از جمله آلودگی فلزهای سنگین می‌باشند. همین امر باعث می‌شود که بخش‌های گوناگون محیط زیست، از جمله آب‌های سطحی و زیر زمینی، خاک و مانند آن، آلوده شوند [۱]. این آلودگی‌ها وارد چرخه‌ی حیات موجودات زنده و انسان می‌شوند و عامل اصلی بسیاری از بیماری‌ها می‌باشند. کادمیم یکی از این عناصر آلوده کننده است که در صورت حضور بیش از حد مجاز در محیط زیست و ورود در چرخه‌ی غذایی انسان‌ها باعث بروز بیماری‌های خطرناکی مانند اختلالات کلیوی، ایجاد آلرژی و سرطان می‌شود [۲].

+E-mail: iranajad@aut.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۴ میلادی توسط راد و همکاران صورت گرفت از کامپوزیت کیتوسانی برای حذف کادمیم استفاده شد که سرانجام توانست $14/33 \text{ mg/g}$ از کادمیم را حذف کند [۱۴]. همچنین در سال ۲۰۱۵ میلادی ژانگ^(۵) و همکاران توانستند $15/17 \text{ mg/g}$ از کادمیم موجود در محلول را توسط کامپوزیت کیتوسانی حذف کنند [۱۵]. تانگ^(۶) و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی موفق به ساخت کامپوزیت مگنتیتی شدند که توانایی جذب $51/81 \text{ mg/g}$ از کادمیم را داشت [۱۶]. با توجه به موردهایی که یاد شد، ترکیب مواد معدنی طبیعی و باطله‌های کارخانه‌های گوناگون می‌تواند به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت به کار برده شوند. یکی از بهترین جاذب‌های معدنی، زئولیت‌ها هستند. از ویژگی‌های زئولیت تخلخل بسیار ریز و توپولوژی ساختار آن‌ها است. این مواد آلومینو سیلیکات‌های بلورین با منافذ بسیار ریز می‌باشند که از چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده است. ساختار یگانه زئولیت‌ها و همچنین در دسترس بودن آن‌ها، زئولیت‌ها را به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلزهای سنگین معرفی کرده است [۱۷]. همچنین، امروزه کارخانه‌های تولید آهن و یا نیروگاه‌های گوناگون با توجه به نوع سوختی که استفاده می‌کنند دارای پسماندهای جامدی هستند که می‌تواند قابلیت جذب داشته باشند. به عنوان نمونه خاکسترهای بادی به دست آمده از سوخت زغال که در کارخانه‌های دارای سوخت زغال تولید می‌شوند، به عنوان یک جاذب مناسب برای فلزهای سنگین در نظر گرفته شده‌اند. این مواد به عنوان پسماند کارخانه‌ها هستند و سالانه به مقدار زیادی تولید می‌شوند در نتیجه به عنوان یک ماده ارزان و قابل دسترس، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸]. افزون بر کارخانه‌هایی که سوخت زغال دارند، مجتمع‌های بزرگ تولید آهن، به منظور تولید فولاد، نیازمند ذوب آهن در مرحله‌های گوناگون کوره‌های ذوب هستند. بر اثر این عملیات، خاکسترهای بادی ناشی از ذوب آهن نیز به عنوان یک پسماند جامد توسط صافی‌های هوایی جمع آوری می‌شود. این مواد نیز می‌توانند به عنوان جاذب برای فلزهای سنگین مورد بررسی قرار گیرند [۹]. در این پژوهش تلاش شده است که قابلیت کامپوزیت شدن زئولیت با خاکستر بادی کوره‌های ذوب آهن مورد بررسی قرار بگیرد و قابلیت جذب کادمیم بر روی این مواد بررسی شود.

کاتالدو^(۱) و همکاران صورت گرفت، کلسیم آلزینات - پکتین، به عنوان جاذب پلیمری مورد استفاده قرار گرفت و توانست $2/44 \text{ mmol/g}$ از کادمیم را از محلول 200 ppm حذف کند [۴]. در سال ۲۰۱۲ میلادی، سینگ^(۲) و همکاران توانستند با استفاده از نانو ذره‌های مگنتیتی پوشش داده شده با سیتریک اسید، $10/81 \text{ mg/g}$ کادمیم را جذب کنند [۵]. امروزه تلاش‌های زیادی به منظور استفاده از مواد کم هزینه به عنوان جاذب، انجام شده است. از جمله این مواد می‌توان به مواد رسی ارزان قیمت، باطله‌های کشاورزی، باطله‌های کارخانه‌های با سوخت زغال و هم چنین باطله‌های به دست آمده از کوره‌های ذوب آهن اشاره کرد [۹]. باطله‌های کارخانه‌های تولید چای از جمله باطله‌های کشاورزی هستند که به عنوان جاذب کاربرد دارند [۱۰]. در سال ۲۰۱۵ میلادی در پژوهشی که توسط وانگ و همکاران صورت گرفت از باطله‌های ساختمانی به منظور جاذب کادمیم استفاده شد. این ماده توانست $1/874 \text{ mg/g}$ از کادمیم را از پساب حذف کند [۱۱]. مواد معدنی بسیاری نیز تاکنون به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به عنوان نمونه در پژوهشی که توسط طهمورسی و همکاران صورت گرفت، از بنتونیت‌های کلسیمی برای حذف آلاینده‌های فلزهای سنگین استفاده شد [۱۲]. پرلیت نیز، به عنوان یک ماده معدنی طبیعی توسط ماتیا لاگان^(۳) و همکاران برای حذف کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. این ماده معدنی ظرفیت جذب مناسبی معادل 55 mg/g برای کادمیم ارائه داد [۶]. به منظور بهبود شرایط جذب می‌توان از روش‌های گوناگونی مانند تهیه آزمایشگاهی مواد و یا کامپوزیت‌سازی استفاده کرد. زئولیت‌ها از جمله مواد معدنی هستند که به طور گسترده در آزمایشگاه‌ها، با روش‌های گوناگون و کم و بیش هزینه بر تهیه می‌شوند. در سال ۲۰۱۳ میلادی کویتلا^(۴) و همکاران توانستند با تولید زئولیت مصنوعی ظرفیت جذب کادمیم را به $78/33 \text{ mg/g}$ برسانند [۷]. روش‌های تهیه این مواد گرچه نتیجه‌های دلخواهی به همراه دارد اما نیاز به زمان و هزینه بیشتری برای آماده سازی و کاربرد به عنوان جاذب، نسبت به مواد طبیعی دارند. از دیگر روش‌های بهبود شرایط جذب، استفاده‌ی ترکیبی از جاذب‌ها است. در این روش می‌توان با ترکیب مواد گوناگون، ظرفیت جذب برای جذب آلاینده را بهبود بخشید [۱۳]. تاکنون کامپوزیت‌های گوناگونی به عنوان جاذب ساخته شده‌اند.

(۱) Cataldo

(۲) Singh

(۳) Mathialagan

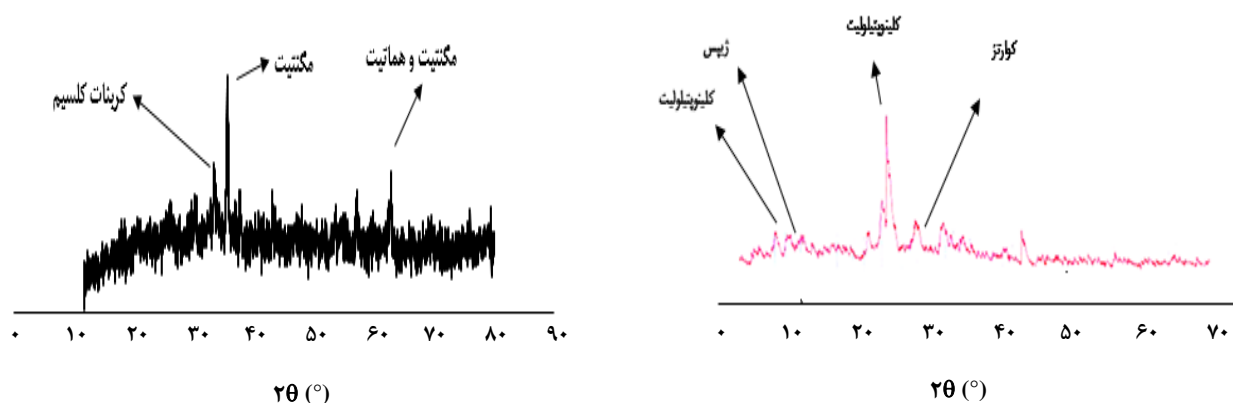
(۴) Quintelas

(۵) Zhang

(۶) Tang

جدول ۱- نتیجه‌های XRF تجزیه شیمیایی اجزای کامپوزیت.

L.O.I	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Cl	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	ترکیب شیمیایی (%)	اجزا
۱۳/۹	۱/۳	۲/۷	۳/۵۸	۰/۶۸	-	۰/۳۸	۹/۳	۶۱	۳/۵۸	۲/۵۸		زئولیت
۳۶/۶۲	۵۹/۳	۰/۷	۲/۰۵	۲/۵۳	۰/۱۹	-	۰/۵۴	-	۱۹/۴	-		خاکستر بادی آهنی



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف- زئولیت ب- خاکستر بادی آهنی).

بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد مصرف، شامل نیترات کادمیم ۴ آبه ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) برای تهیه محلول پساب مصنوعی، سود (NaOH)، سولفوریک اسید (H_2SO_4) برای تنظیم pH، از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند.

روش‌ها

شناسایی نمونه‌ها

به منظور شناسایی نمونه‌های استفاده شده در پژوهش، تجزیه شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل X Unique II ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. همچنین تجزیه کانی‌شناسی (فازی) نمونه‌ها نیز توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس و با استفاده از لامپ مس انجام شد.

تعیین شرایط بهینه جذب کادمیم

تأثیر مقدار کلی کامپوزیت و اجزای آن

یکی از عوامل‌های تأثیرگذار بر مقدار جذب، وزن جاذب است. به همین منظور عملیات جذب با کامپوزیتی با ترکیب‌های گوناگونی

مواد مورد مصرف برای ساخت کامپوزیت مورد استفاده در این پژوهش که روش ساخت آن در ادامه ذکر خواهد شد، شامل زئولیت منطقه ی سمنان و خاکستر بادی آهنی مربوط به کارخانه فولاد مبارکه است. دانه بندی زئولیت و خاکستر بادی آهنی زیر ۱۵۰ میکرون بوده و نتیجه‌های آنالیز XRD و XRF آن‌ها به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۱ ارائه شده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه زئولیت مورد مطالعه از نوع کلینوپتیلولیت بوده و دارای ناخالصی‌های کوارتز و ژیبس می‌باشد. با توجه به این‌که در جدول ۱ نسبت $\text{Si}/\text{Al} > 5$ می‌باشد بنابراین زئولیت مورد استفاده در این مطالعه با داشتن سیلیس بالا در گروه زئولیت‌های اسیدی قرار می‌گیرد.

ترکیب شیمیایی خاکستر بادی در جدول ۱ نشان داده می‌شود که بیش‌ترین مقدار آن را در درجه اول آهن اکسید و همچنین کلسیم اکسید تشکیل می‌دهد. با توجه به پرتو XRD نمونه خاکستر آهنی در شکل ۱ منشا آهن اکسید آن کانی‌های مگنتیت و هماتیت و منشا کلسیم اکسید و کلسیم کربنات است. کلیه‌ی

که در آن، C_o و C_i به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کادمیم بر حسب ppm هستند.

میزان جذب کادمیم بر روی کامپوزیت (ظرفیت جذب (qe) توسط معادله‌ی (۲) محاسبه می‌شود:

$$q_e = \frac{C_o - C_i}{w} \times V \quad (2)$$

که در آن w وزن جاذب (g)، V حجم محلول دارای کادمیم (L) و qe ظرفیت جذب کادمیم (mg/g) توسط جاذب می‌باشد [۱۹].

مدل‌های هم‌دمایی

مدل‌های هم‌دمایی به منظور بررسی ارتباط بین جذب شونده و جاذب در شرایط تعادل، استفاده می‌شوند. داده‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها توسط مدل‌های هم‌دمایی دو پارامتری مانند لانگمور، فرندلیچ، تمکین و دوینین - رادوشکویچ مورد بررسی قرار گرفتند. کلیه‌ی مدل‌های هم‌دمایی یاد شده به اختصار در جدول ۲ آورده شده است [۲۰].

مدل‌های سینتیکی

مدل‌های سینتیکی جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب آلاینده بر جاذب و تهیه یک مدل پیش بینی کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های جذب شده در طول زمان فرایند را فراهم می‌کند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. داده‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها توسط مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره مورد بررسی قرار گرفتند. ویژگی‌های این مدل‌ها در جدول ۳ آورده شده است [۲۱، ۲۲].

آنالیز FT-IR و SEM

برای بررسی مکانیسم جذب کادمیم در سطح کامپوزیت از دستگاه FT-IR مدل ۶۷۰ NEXUS ساخت شرکت نیکولت^(۱) استفاده شد. همچنین به منظور بررسی تغییر ریخت شناسی و سطح کامپوزیت و دیدن تراکم کادمیم در سطح جاذب، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips XL ۳۰ استفاده شد. به منظور بررسی تغییرهای به وجود آمده در سطح جاذب پس از عملیات جذب، نمونه کامپوزیت در شرایط پیش و پس از جذب مورد آزمایش FT-IR و مطالعه‌های میکروسکوپی الکترونی قرار گرفت. ابتدا کامپوزیت ساخته شده بدون این که

از ژئولیت و خاکستر بادی آهنی مورد آزمایش قرار گرفتند تا مقدار بهینه‌ی ترکیب کامپوزیت مشخص شود. درصد وزنی ژئولیت از ۵۰-۱۰۰٪ و خاکستر بادی آهنی از ۰-۵۰٪ مورد استفاده قرار گرفت. وزن کلی کامپوزیت نیز در بازه ۰.۵-۵ گرم مورد آزمایش قرار گرفت. کلیه‌ی آزمایش‌ها در زمان ۴۰ دقیقه، دمای محیط و در ۱۰۰ mL از محلول ppm ۱۰۰۰ کادمیم انجام شدند.

تأثیر تغییر غلظت کادمیم بر مقدار جذب

به منظور تعیین غلظت بهینه که در آن بیش‌ترین آلاینده جذب می‌شود، آزمایش جذب در غلظت‌های ppm ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ بر روی کامپوزیت بهینه، انجام شد. این آزمایش‌ها در مدت زمان ۴۰ دقیقه، با ۰/۵ گرم جاذب، در دمای اتاق و ۱۰۰ mL حجم از محلول انجام شد.

اثر زمان بر میزان جذب

به منظور تعیین زمان بهینه جذب، آزمایش‌های جذب در غلظت ppm ۸۰۰، با ۰/۵ گرم جاذب، در دمای اتاق، در ۱۰۰ mL حجم از محلول کادمیم، در زمان‌های ۰ تا ۹۰ دقیقه انجام شد.

تأثیر pH بر میزان جذب

به منظور بهینه سازی pH، محلول اولیه‌ی کادمیم در غلظت ppm ۴۰۰ تهیه شد. سپس pH محلول کادمیم با استفاده از دستگاه pH متر و با افزودن محلول‌های (بازی) NaOH، (اسیدی) H_2SO_4 ، در شرایط گوناگون اسیدی و خنثی (۲/۵-۶/۵) تنظیم شد و با مقدار بهینه‌ی کامپوزیت آزمایش شد. این آزمایش‌ها در ۱۰۰ mL محلول کادمیم، مدت زمان بهینه ۴۰ دقیقه و در دمای محیط انجام شد.

تعیین میزان جذب کادمیم

به منظور حذف یون کادمیم از محلول‌های آبی توسط کامپوزیت مقدار مشخصی از آن به محلول با غلظت مشخصی از یون کادمیم افزوده شده و طی مدت زمان مشخصی هم‌زده شد. پس از این عملیات غلظت یون‌های کادمیم باقیمانده در محلول به روش آنالیز جذب اتمی تعیین شد. درصد حذف شده‌ی کادمیم با معادله‌ی (۱) به دست می‌آید:

$$R = \frac{C_o - C_i}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

(۱) Nicolet

جدول ۲- مدل‌های هم‌دمایی.

پارامترها	فرمول	مدل
q_m (mg/g): بیشینه مقدار جذب K_L (L/mg): شدت جذب $R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_0)}$: ضریب تفکیک (بی بعد)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	لانگمویر
K_F : ثابت مدل (وابسته به ظرفیت جذب) $\left(\text{mg}^{-\frac{1}{n}} \text{L}^{\frac{1}{n}} \text{g}^{-1} \right)$ n : شدت جذب	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e$	فردلیچ
A_t : ثابت مدل b_t (J/mol): ثابت مدل مربوط به گرمای جذب R (J/molK) T (K)	$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$	تمکین
β : ضریب فعالیت وابسته به انرژی جذب E : انرژی آزاد جذب به ازای یک مولکول (kJ) که به سه صورت زیر است: $E < 8$ kJ/mol جذب فیزیکی $8 < E < 16$ kJ/mol جذب شیمیایی یا تبادل یون $E > 16$ kJ/mol نفوذ درون ذره	$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln(1 + \sqrt{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	دوبینین - رادوشکوویچ

جدول ۳- مدل‌های سینتیکی.

عنوان	فرمول	مدل سینتیکی
q_e (mg/g): مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل q_t (mg/g): مقدار یون جذب شده در زمان t	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	شبه مرتبه اول
K_1 (1/min): ثابت تعادل مدل شبه مرتبه اول K_2 (g/mg min): ثابت تعادل مدل شبه مرتبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_1 q_e} + \frac{1}{q_e} t$	شبه مرتبه دوم
K_i (mg/g min): ثابت تعادل مدل نفوذ درون ذره	$q_t = K_i t^{1/2}$	نفوذ درون ذره

در بازه وزنی جاذب ۰/۵ تا ۵ گرم مورد آزمایش قرار گرفتند تا مقدار بهینه‌ی وزنی کامپوزیت مشخص شود. تأثیر تغییر وزن جاذب در جذب کادمیم در شکل ۳ نشان داده شده است. به طوری که دیده می‌شود در بازه وزنی جاذب، ظرفیت جذب جاذب از ۷۳/۴ mg/g تا ۱۹/۹۲ mg/g کاهش یافته است. در حالی که درصد جذب کادمیم با افزایش مقدار وزنی جاذب از ۷۰/۲٪ تا ۹۹/۶٪ افزایش یافته است. در نتیجه مقدار وزنی کامپوزیت برای ادامه‌ی آزمایش‌های متناظر با ۷۰/۲ درصد ظرفیت جذب، ۰/۵ g انتخاب شد. در زمینه‌ی حذف آلودگی‌های فلزهای سنگین، ژئولیت به عنوان یک جاذب مناسب، در دسترس و ارزان قیمت شناخته شده است. همچنین قابلیت مناسب

عملیات جذب بر روی آن انجام شود، بررسی شد. سپس کامپوزیت مورد نظر در مدت زمان ۴۰ دقیقه، pH=۵/۵ و غلظت ۸۰۰ ppm کادمیم مورد آزمایش قرار گرفت و سرانجام نمونه پس از صاف کردن و خشک شدن در شرایط محیطی، توسط FT-IR و SEM آزمایش شد.

نتیجه‌ها و بحث

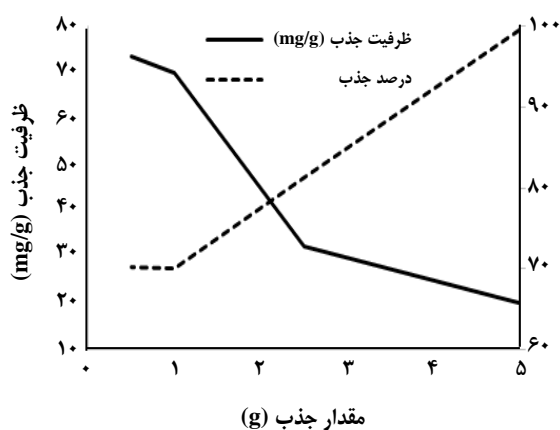
بررسی تأثیر پارامترهای گوناگون بر میزان جذب

تأثیر مقدار کلی کامپوزیت و اجزای آن

همان‌گونه که در جدول ۴ و شکل ۲ دیده می‌شود، کامپوزیت دارای ترکیب ۵۰ درصد ژئولیت - ۵۰ درصد خاکستر آهن بالاترین درصد جذب را برای کادمیم داشته است. در این شرایط کامپوزیت‌هایی

جدول ۴- تغییرهای ظرفیت جذب با توجه به مقدرهای گوناگون اجزای کامپوزیت.

ظرفیت جذب (mg/g)	ترکیبات کامپوزیت	
	% خاکستر بادی آهنی	% زئولیت
۲۲/۳	۰	۱۰۰
۴۶/۹	۱۰	۹۰
۴۰/۴	۲۰	۸۰
۴۵/۷	۳۰	۷۰
۷۴/۳	۴۰	۶۰
۷۵/۴	۵۰	۵۰

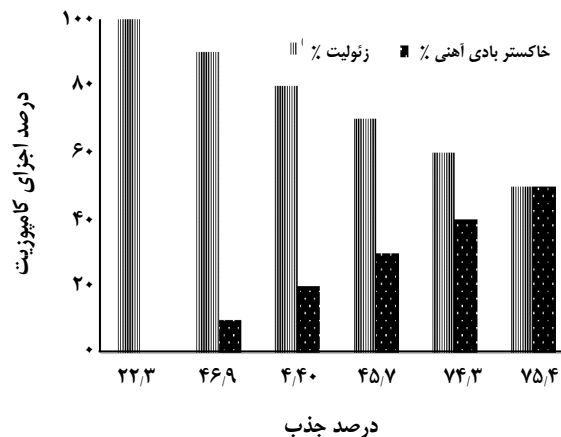


شکل ۳- تأثیر تغییرها وزن جاذب بر مقدار جذب.

خواهند داشت در نتیجه یون کادمیم به مقدار بیش تری به سطح جاذب جذب می‌شود. اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل حضور بیش از حد یون‌ها در محلول و برخورد آن‌ها با یکدیگر، نظم کافی برای به‌وجود آمدن شرایط برخورد یون به سطح جاذب از بین می‌رود و در نتیجه میزان جذب کاهش میابد [۲۳].

تأثیر pH بر میزان جذب

طبق شکل ۵، $pH = 5.5$ مناسب ترین pH برای جذب کادمیم بوده است. با توجه به شکل ۵، کادمیم در pHهای اسیدی کمتر در سطح کامپوزیت جذب شده است زیرا در pHهای به شدت اسیدی، به دلیل حضور یون هیدروژن و رقابت این یون با کادمیم برای حضور در سطح جاذب، مقدار کادمیم جذب شده به جاذب، کمتر خواهد بود. سطح جاذب پس از قرار گرفتن در محلول،

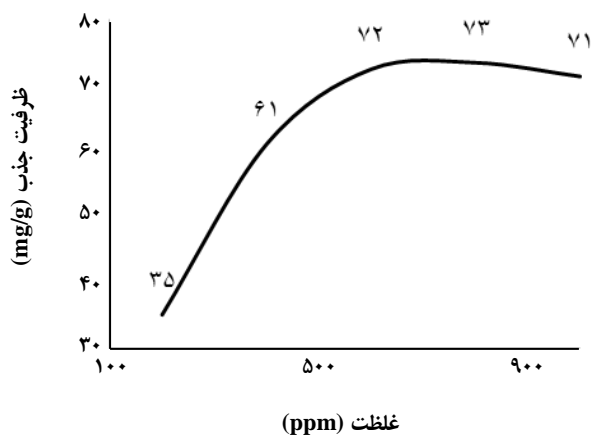


شکل ۲- تغییر درصد جذب با توجه به تغییر درصد اجزای کامپوزیت.

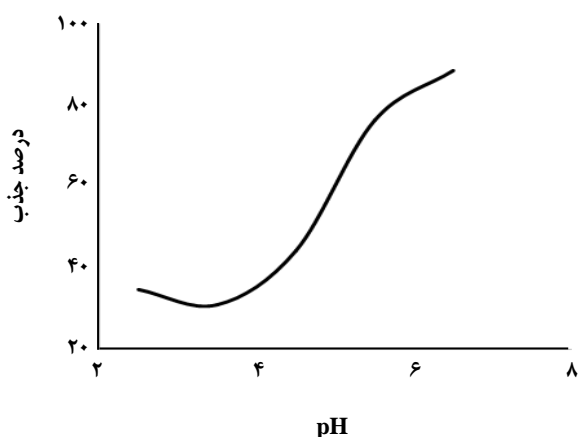
خاکستر بادی آهن برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی، کاربرد آن را همراه با زئولیت (به‌صورت کامپوزیت) توجیه می‌کند و در همان حال حضور بیش از حد آن موجب آلودگی ثانویه (با پیدایش آهن در محلول) می‌شود. به همین منظور و با توجه به نتیجه‌های جدول ۴ و شکل ۲، ترکیب دلخواه اجزای کامپوزیت با ۴۰% خاکستر بادی آهنی و ۶۰% زئولیت برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

تأثیر تغییر غلظت کادمیم بر مقدار جذب

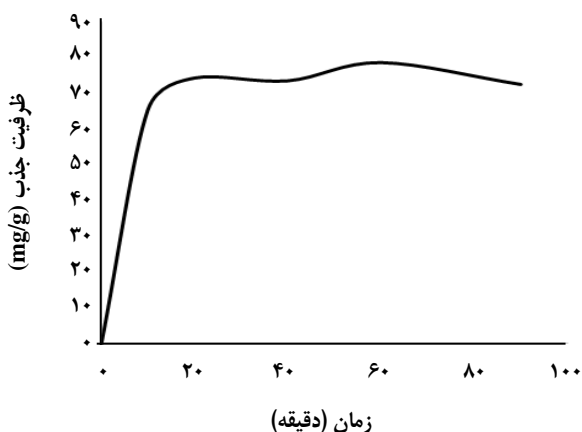
با توجه به نمودار موجود در شکل ۴، بیش‌ترین میزان جذب در غلظت ۸۰۰ ppm اتفاق افتاد. پایین بودن درصد جذب در غلظت‌های کمتر به دلیل حضور نداشتن یون کادمیم کافی برای جذب می‌باشد. با بالا رفتن غلظت کادمیم، یون‌های کادمیم در محلول افزایش می‌یابند و شانس بیش‌تری را برای برخورد با سطح جاذب



شکل ۴- تأثیر تغییر غلظت اولیه کادمیم بر جذب کادمیم.

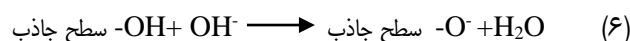
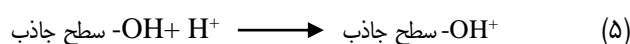


شکل ۵- اثر تغییر pH بر درصد جذب کادمیم.



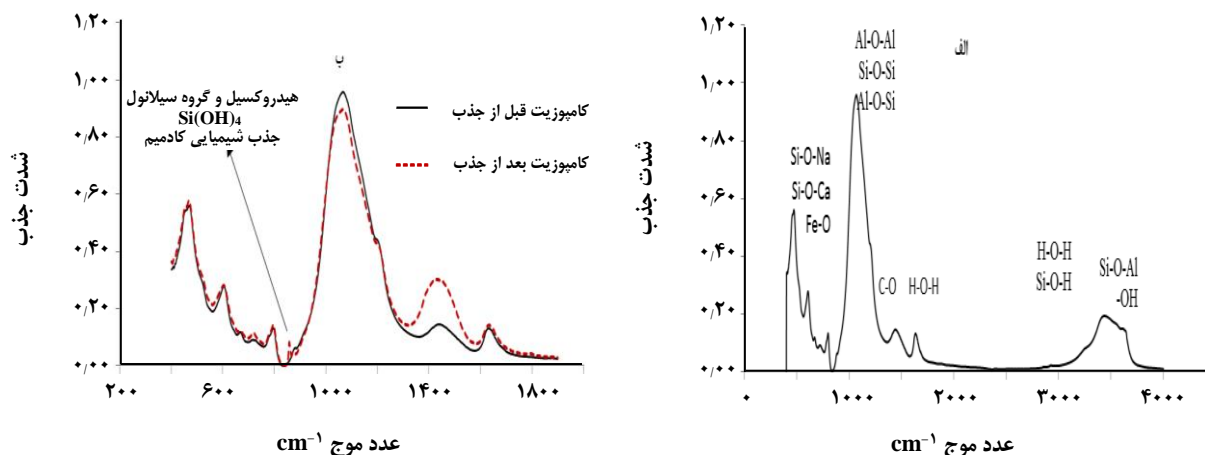
شکل ۶- اثر تغییر زمان بر ظرفیت جذب کادمیم.

آب‌پوشی می‌شود. طبق معادله شیمیایی (۱) سطح جاذب در شرایط اسیدی با یون هیدروژن موجود در محلول واکنش می‌دهد و باعث به‌وجود آمدن بار سطحی مثبت برای کامپوزیت می‌شود. در این شرایط کاتیون‌های کادمیم به دلیل نیروهای دافعه الکتروستاتیکی موجود توانایی لازم برای جذب شدن به سطح جاذب را ندارند. از سویی با افزایش pH و افزایش یون‌های OH⁻ در محلول، سطح جاذب طبق معادله شیمیایی (۲) دارای بار سطحی منفی می‌شود. در این شرایط با توجه به حضور نداشتن یون‌های هیدروژن به منظور رقابت با یون‌های کادمیم و به دلیل منفی بودن سطح جاذب، کاتیون‌های کادمیم به آسانی با جاذبه الکتروستاتیکی به سطح جاذب جذب می‌شوند. به همین دلیل با افزایش pH میزان جذب کادمیم افزایش می‌یابد. در pH های بالای ۶ نیز کادمیم موجود در محلول رسوب می‌کند [۲۴]. شایان ذکر است تنها فرایندی که در pH های اسیدی صورت می‌گیرد، فرایند جذب است اما با افزایش pH و امکان تشکیل کادمیم به صورت رسوب در محلول، در pH های بالاتر، هم فرایند جذب و هم ترسیب کادمیم اتفاق می‌افتد. در pH های بالاتر از ۶ نیز با توجه به تشکیل Cd(OH)_۲، تنها فرایندی که باعث حذف کادمیم از محلول می‌شود، ترسیب است. نتیجه‌های آزمایش‌هایی که در pH های بالاتر ۶ انجام شد نشان داد که در این شرایط می‌توان بیش از ۹۰٪ کادمیم موجود در محلول را حذف کرد در صورتی که در این شرایط، فرایند حذف کادمیم ترسیب می‌باشد و جذب فلز بر کامپوزیت دیگر اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه pH های بالاتر ۶، برای فرایند جذب مطلوب نبود.



اثر زمان بر میزان جذب

در شکل ۶ تغییرات ظرفیت جذب نسبت به زمان نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ با افزایش زمان جذب، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با این وجود، افزایش ناچیز ظرفیت جذب در زمان‌های بالاتر از ۶۰ دقیقه به دلیل طولانی شدن فرایند جذب مطلوب نخواهد بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش زمان جذب برای سایر آزمایش‌ها ۴۰ دقیقه انتخاب شد.



شکل ۷- نتیجه‌های آنالیز FT-IR. الف- کامپوزیت پیش از جذب. ب- مقاسه کامپوزیت پیش و پس از جذب.

مطالعه‌های مربوط به آنالیز SEM پس و بعد از جذب در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، پیش از جذب، سطح جاذب تغییرهای روشنی در بافت، ریخت‌شناسی و پستی و بلندی سطح جاذب نشان می‌دهد. تغییرهای ایجاد شده در سطح کامپوزیت پس از جذب، ناشی برهمکنش جاذب و جذب شونده در عملیات جذب و همچنین نشانگر جذب کادمیم بر روی جاذب می‌باشد. شکل ۸- ج نشانگر نقشه‌ی پرتو ایکس می‌باشد که تراکم کادمیم را بر روی جاذب پیش و پس از فرایند جذب نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، تراکم ذره‌های کادمیم پس از جذب بر روی سطح جاذب به روشنی افزایش یافته است که نشان‌دهنده از موفقیت آمیز بودن عملیات جذب می‌باشد.

مطالعه‌های هم‌دمایی

به منظور بررسی شرایط هم‌دمایی جذب کادمیم بر سطح کامپوزیت، آزمایش‌های گوناگونی در غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm، ۸۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰ در زمان ۴۰ دقیقه، pH= ۵/۵ و دمای محیط انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها با مدل‌های هم‌دمایی نام برده شده در جدول ۵، تطبیق داده شد و سرانجام نتیجه‌های آن در ادامه بحث آمده است.

با توجه به نتیجه‌های دیده شده در جدول ۵، بالاترین همبستگی (R^2) در مدل‌های دو پارامتری مربوط به مدل لانگمور است و مقدارهای $0 < R_L < 1$ تأیید کننده تطابق خوب داده‌ها با این مدل می‌باشد. طبق مدل لانگمور، بیش‌ترین ظرفیت جذب ۷۸/۳ mg/g به دست آمده است. با توجه به این نتیجه‌ها دیده می‌شود که جذب کادمیم

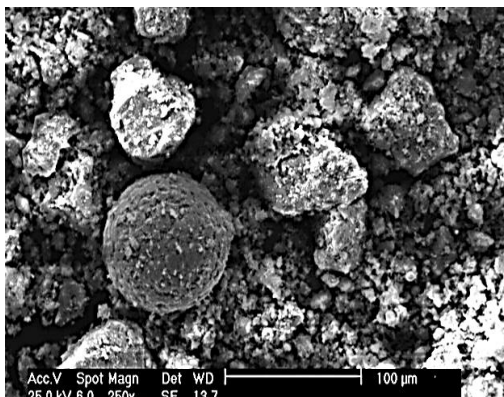
آنالیز FT-IR و SEM

نتیجه‌های آنالیز FT-IR کامپوزیت پیش و پس از جذب کادمیم، در شکل ۷ (الف- پیش از جذب، ب- پس از جذب) نشان داده شده است. در پرتوی مربوط به کامپوزیت، عدد موجی 3630 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی O-H و گروه هیدروکسیل اسیدی Si-O-Al می‌باشد. عدد موجی 3451 cm^{-1} و همچنین عدددهای موجی 1632 cm^{-1} و 1612 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی O-H و خمشی H-O-H می‌باشد. حضور این عامل‌ها نشان دهنده‌ی وجود ملکول‌های آب در ساختار کامپوزیت است. همچنین عدد موجی 1432 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O می‌باشد. صفحه پیوندی دیده در بازه‌ی 1067 cm^{-1} نشان دهنده پیوند کششی نامتقارن Al-O-Si است. ارتعاش مربوط به پیوند Si-O-M (M=Na,K,Ca) در بازه‌ی 607 cm^{-1} دیده شده است. عدد موجی 571 cm^{-1} مربوط به Fe-O می‌باشد که نشانگر حضور هماتیت و مگنتیت در ساختار کامپوزیت است.

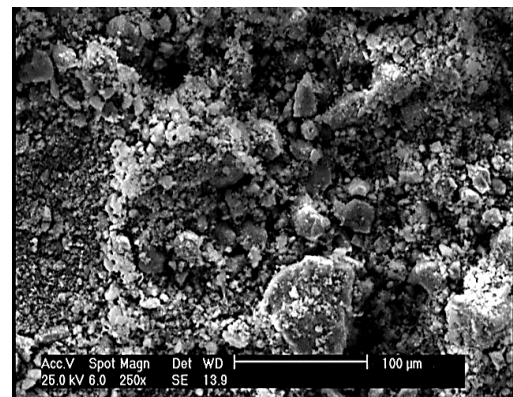
با توجه به پرتو مربوط به کامپوزیت جذب شده با کادمیم، در اثر ایجاد پیوند کادمیم با اکسیژن موجود در پیوند Al-O-Si، شدت جذب این پیوند کاهش پیدا کرده است (شکل ۷. ب). همچنین افزایش شدت پیوند کششی در بازه‌ی عدد موجی 1632 cm^{-1} نشان دهنده‌ی اتصال کادمیم با پیوند O-H می‌باشد که منجر به تشکیل H---O---metal شده است. از سویی ایجاد پیوند جدید در بازه‌ی عدد موجی 856 cm^{-1} نشان دهنده‌ی ترکیب کادمیم با گروه‌های Si-OH می‌باشد که موید جذب شیمیایی کادمیم با جاذب است.

جدول ۵ - مقدارهای محاسبه شده پارامترها مدل‌ها هم‌دما.

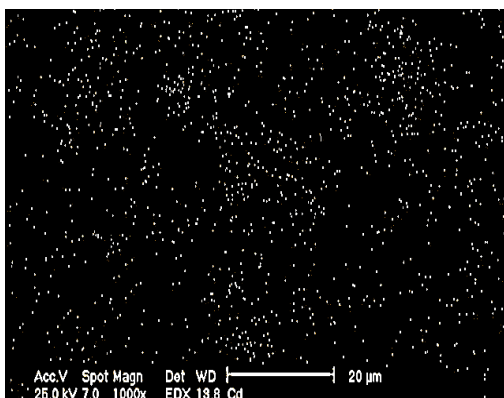
مقدار پارامترها	پارامتر	مدل هم‌دما
۷۸/۱۲۵ ۰/۹۹۹۲ ۰/۰۶۴۹-۰/۰۲۷ ۸۸/۲	q_m (mg/g) R^2 R_L K_L (L/mg)	لانگمویر (Langmuir)
۲۹/۷ ۳۷/۰ ۷۴۸۵/۰	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) $1/n$ (L/g) R^2	فردلیچ (freundlich)
۳/۱۸۰ ۶۴۳/۰ ۹۳۴۹/۰	b_T (J/mol) A_T (L/mg) R^2	تمکین (tempkin)
۸/۱۲۱ ۰۹E-۰۰۰۳ ۹/۱۲ ۹۵۱۶/۰	q_{\max} (mg/g) β (mol^2/KJ^2) E (KJ/mol) R^2	دوبینین-رادوشکوچ (D-R)



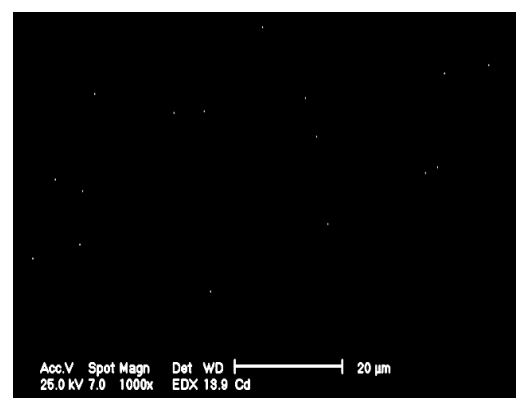
(ب) بعد از جذب



(الف) قبل از جذب



(ج) بعد از جذب



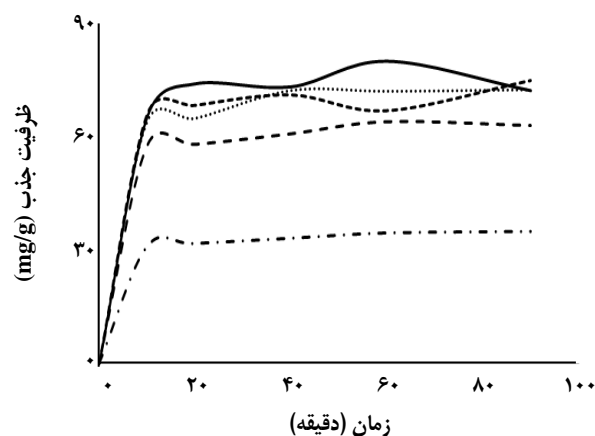
(د) قبل از جذب

شکل ۸ - نتیجه‌های آنالیز میکروسکوپ الکترونی (ریخت‌شناسی و نقشه پرتو ایکس) پیش و پس از جذب کادمیم.

قرار می‌گیرد [۲۲]. در ادامه مطالعات، داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (جدول ۳) تطبیق داده شدند و سرانجام دیده شد که بهترین تطابق در تمامی غلظت‌ها مربوط به مدل شبه مرتبه دوم است (جدول ۶). با افزایش غلظت کادمیم از ۲۰۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm مقدار K_2 (g/mg.min) از ۰/۰۱۲۵ به ۰/۰۵۶۸ تغییر می‌کند که نشانگر شرایط سینتیکی بهتر و سرعت بالاتر فرایند جذب در غلظت‌های پایین است. مطالعه‌ها مربوط به نفوذ درون ذره به منظور شناخت مرحله کنترل کننده نرخ کلی واکنش انجام گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، جذب در دو مرحله تند و کند انجام گرفت. در مرحله اول شیب زیاد نشان دهنده نفوذ یون‌ها به درون فیلم مایع نزدیک سطح جاذب می‌باشد که با توجه به سرعت هم زدن، این فیلم مایع مقاومت کمی را برای عبور ذره یون، از خود نشان می‌دهد و در نتیجه ذره‌های یون به آسانی و با سرعت بالایی از این لایه عبور می‌کنند و به سطح جاذب می‌رسند. در مرحله دوم نفوذ یون‌ها به درون منافذ جامد آغاز می‌شود. در این مرحله خلل و خرج و منافذ سطحی جاذب، مسیر سختی را برای عبور یون‌ها فراهم می‌آورند که به دلیل مقاومت زیاد این مسیر برای عبور یون‌ها، سرعت نفوذ کم شده و شیب کمتر می‌باشد. از سویی در این مرحله کاهش شیب به دلیل کاهش غلظت یون در فاز محلول نیز بوجود می‌آید که نشان دهنده به تعادل رسیدن فرایند جذب (جذب آلاینده بر روی جاذب) است [۲۲ و ۲۰].

نتیجه‌گیری

کامپوزیت ارایه شده در این پژوهش نتیجه‌ی خوبی برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی نشان داد. در این پژوهش مشخص شد که ترکیب کردن زئولیت با سایر جاذب‌ها به بالا رفتن قابلیت جذب این ماده کمک می‌کند. از سویی مشخص شد که خاکستر بادی کوره‌های آهنی به عنوان یک ترکیب مناسب برای کامپوزیت شدن با زئولیت است. کامپوزیت بهینه در این پژوهش با ترکیب ۴۰٪ خاکستر بادی آهنی و ۶۰٪ زئولیت معرفی شد. شرایط بهینه برای حذف آلاینده کادمیم، غلظت ۸۰۰ ppm، $\text{pH}=5/5$ و زمان ۴۰ دقیقه معرفی شد که در این شرایط ۷۰/۱٪ از کادمیم موجود در محلول حذف شد. مدل‌های هم‌دمایی (دو و سه پارامتری) و سینتیکی (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره) بر روی داده‌ها بررسی شدند. بهترین مدل هم‌دمایی، مدل لانگمویر با $R^2=0/999$ بود. بر طبق این مدل



شکل ۹ - تغییرهای ظرفیت جذب بر زمان در غلظت‌های متفاوت ۲۰۰ ppm - - - - -، ۴۰۰ - - - - -، ۶۰۰، ۸۰۰ ——— و ۱۰۰۰ - - - - -.

بر سطح کامپوزیت به صورت تک لایه و همگن صورت گرفته است. مدل دوپینین - رادوشکویچ نیز انرژی جذب را مشخص می‌کند که مقدار آن برابر $12/9$ kJ به دست آمده و نشانگر جذب شیمیایی است. از طرفی در مدل فرندلیچ در صورتی که $0 < 1/n < 1$ باشد نشانگر جذب شیمیایی خواهد بود که در نتیجه‌های محاسبه شده مقدار این پارامتر $0 < 1/n < 1$ می‌باشد، که نشانگر جذب شیمیایی است و با نتیجه‌های مدل دوپینین - رادوشکویچ هم خوانی دارد [۲۴-۲۰].

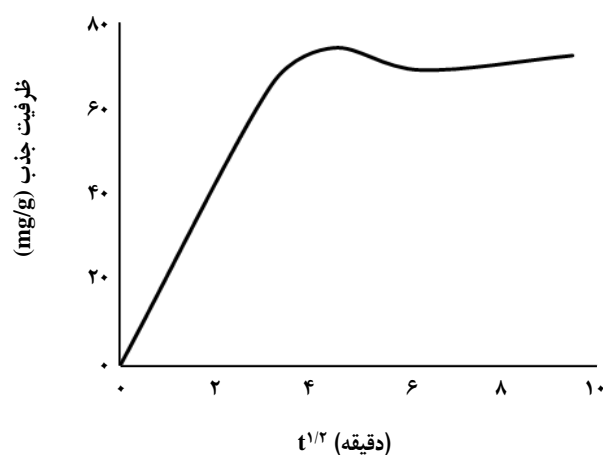
مطالعه‌های سینتیکی

مطالعه‌های سینتیکی جذب کادمیم بر روی کامپوزیت در زمان و غلظت‌های متفاوت انجام شد. شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش زمان تا ۴۰ دقیقه مقدار کادمیم جذب شده افزایش می‌یابد. از سویی با افزایش غلظت، ظرفیت جذب کادمیم کاهش یافته است. این امر به این دلیل است که در غلظت‌های پایین مقدار یون موجود در محلول برای جذب شدن به جاذب بسیار کم است از سویی با افزایش غلظت و افزایش یون‌های موجود در محلول شانس جذب شدن بالا می‌رود. مطالعه‌های سینتیکی به دو مرحله تعیین ثابت سینتیک و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت کلی واکنش تقسیم می‌شود. در مرحله اول با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم سرعت جذب در لایه بیرونی جاذب بررسی می‌شود. در مرحله بعد با استفاده از مدل نفوذ درون ذره احتمال نفوذ یون به درون ذره نیز مورد بررسی

شکل ۶ - مقدارهای محاسبه شده پارامترهای سینتیکی مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم برای جذب کادمیم به وسیله کامپوزیت.

شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			داده های مدل	
$K_1(1/min)$	R^2	$q_{cal}(mg/g)$	$K_2(g/mg\ min)$	R^2	$q_{cal}(mg/g)$	$q_{exp}(mg/g)$	C(ppm)
-۰/۰۱۳۰	۰/۲۶۰۹	۵/۴۷	۰/۰۰۵۶۸	۰/۹۹۲۶	۷۴/۶۳	۷۵/۳	۱۰۰۰
-۰/۰۴۱۳	۰/۸۲۲۴	۸/۲۵۵	۰/۰۱۵۵	۰/۹۹۶	۶۴/۵۱۶	۷۵/۶	۸۰۰
-۰/۰۵۸۷	۰/۹۹۱۲	۱۹/۰۰۴	۰/۰۰۷۱۲	۰/۹۹۹۶	۷۴/۰۷	۷۲/۷	۶۰۰
-۰/۰۵۲۳	۰/۹۷۳۷	۱۲/۹۲	۰/۰۰۹۳۱۱	۰/۹۹۹۳	۶۴/۵۲	۶۳/۳	۴۰۰
-۰/۰۲۱	۰/۹۶۴۱	۶/۰۰۴	۰/۰۱۲۵	۰/۹۹۹۷	۳۵/۸۵	۳۶	۲۰۰

بیشترین ظرفیت جذب $q_m = 78/12\ mg/g$ به دست آمد که با نتیجه‌های مدل‌های هم‌دمایی سه پارامتری سیپس و ردلیج - پیترسن نیز سازگار است. انرژی جذب با استفاده از مدل دوبینین - رادوشکویچ $E = 12/19\ kJ$ به دست آمد که نشانگر جذب شیمیایی است. از بین مدل‌های سینتیکی بررسی شده، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مناسب‌ترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. مدل نفوذ درون ذره نیز مشخص کرد که فرایند جذب در دو مرحله‌ی سریع اولیه و کند ثانویه اتفاق می‌افتد. به دلیل مقاومت ایجاد شده برای نفوذ ذره‌های یون به درون منافذ جذب، مرحله‌ی دوم با کندی اتفاق می‌افتد و همین مرحله به عنوان مرحله‌ی کنترل کننده‌ی نرخ کلی واکنش معرفی شد.



شکل ۱۰ - مدل نفوذ درون ذره، ظرفیت جذب نسبت به جذر زمان.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۴/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

مراجع

- [1] Reddy K., Xie T., Dastgheibi S., [Removal of Heavy Metals from Urban Stormwater Runoff Using Different Filter Materials](#), *Journal of Environmental Management*, **92**: 407-418 (2011).
- [2] Sadeghalvad B., Armaghan M., Azadmehr A., [Using Iranian Bentonite \(Birjand Area\) to Remove Cadmium from Aqueous Solutions](#), *Mine Water Environment*, **33**:79-88 (2014).
- [3] Fu F., Wang Q., [Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** : 282-292 (2014) .
- [4] Cataldo S., Cavallaro G., Gianguzza A., Lazzara G., Pettignano A., Piazzese D., Villaescusa I., [Kinetic and Equilibrium Study for Cadmium and Copper Removal from Aqueous Solutions by Sorption onto Mixed Alginate/Pectin Gel Beads](#), *Journal of Environment and Chemical Engineering*, **1**: 1252-1260 (2013).

- [5] Singha D., Gautama R., Kumara R., Shuklaa B., Shankarb V., Krishnaa V., [Citric Acid Coated Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application in Removal of Cd\(II\) Ions from Aqueous Solution](#), *Journal of Water Process Engineering* **4**: 233–241 (2014).
- [6] Mathialagan T., Viraraghavan T., [Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Perlite](#), *Journal of Hazardous Material B*, **94**: 291–303 (2002).
- [7] Quintelas C., Pereira R., Kaplan E., Tavares T., [Removal of Ni\(II\) from Aqueous Solutions by an Arthrobacter Viscosus Biofilm Supported on Zeolite: From Laboratory to Pilot Scale](#), *Bioresource Technology* **142**: 368–374 (2013).
- [8] Haq Nawaz B., Rubina Kh., Muhammad A, H., [Biosorption of Pb\(II\) and Co\(II\) on Red Rose Waste Biomass](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **30**(4): 81-87 (2011).
- [9] Soco E., Kalembkiewicz J., [Adsorption of Nickel \(II\) and Copper \(II\) Ions from Aqueous Solution by Coal Fly Ash](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**: 581–588 (2013).
- [10] Yang Sh., Wua Y., Aierken A., Zhang M., Fang P., Fan Y., Ming Z., [Mono/Competitive Adsorption of Arsenic\(III\) and Nickel\(II\) Using Modified Green Tea Waste](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **000**: 1–9(2015).
- [11] Wang J., Zhang P., Yang L., Huang T., [Adsorption Characteristics of Construction Waste for Heavy Metals from Urban Stormwater Runoff](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **314**: - (2015)
- [۱۲] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ ایرج منصور، عبدالرضا؛ جذب یون های مس، روی و نیکل توسط بنتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۲: ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲)
- [13] Karthik R., Meenakshi S., [Removal of Pb\(II\) and Cd\(II\) Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Grafted Chitosan](#), *Chemical Engineering Journal*, **263**: 168–177 (2015).
- [14] Rad L., Momeni A., Ghazani B., Irani M., Mahmoudi M., Noghreh B., [Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Electrospun PVA/Zeolite Nanofibrous Adsorbent](#), *Chemical Engineering Journal*, **256**: 119-127 (2014).
- [15] Zhang G., Qu R.J., Sun C.M., Ji C.N., Chen H., Wang C.H., Niu Y.H., [Adsorption for Metal Ions of Chitosan Coated Cotton Fiber](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **110**: 2321-2327 (2008).
- [16] Tang Y., Liang S., Wang J., Yu S., Wang Y., [Amino-Functionalized Core-Shell Magnetic Mesoporous Composite Microspheres for Pb\(II\) and Cd\(II\) Removal](#), *Journal of Environmental Sciences*, **25**(4): 830–837 (2013).
- [17] Wang S., Peng Y., [Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment](#), *Chemical Engineering Journal*, **156**: 11–24 (2010).
- [18] E.Soco E., Kalembkiewicz J., [Adsorption of Nickel\(II\) and Copper\(II\) Ions from Aqueous Solution by Coal Fly Ash](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**: 581–588 (2013).

[۱۹] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سودابه؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ حذف سرب از پساب صنایع باتری‌سازی با استفاده

از نانو ذرات مغناطیسی آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۰ : ۷۱ تا ۷۷ (۱۳۹۰)

- [20] Foo K., Hameed B., *Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems*, *Chemical Engineering Journal*, **156**: 2–10 (2010).
- [21] Lasheen M. R., Ammar N. S., Ibrahim H. S., *Adsorption/Desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) Using Chemically Modified Orange Peel: Equilibrium and Kinetic Studies*, *Solid State Sciences*, **14**: 202-210 (2012).
- [22] Zaghouane-Boudiaf H., Boutahala M., *Kinetic Analysis of 2,4,5-Trichlorophenol Adsorption onto Acid-Activated Montmorillonite from Aqueous Solution*, *International Journal of Mineral Processing*, **100**: 72–78 (2011).
- [23] Huang R., Wang B., Yang B., Zheng D., Zhang Z., *Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution onto HACC–Bentonite*, *Desalination*, **280**: 297–304 (2011)
- [24] Duan J., Su B., *Removal Characteristics of Cd(II) from Acidic Aqueous Solution by Modified Steel-Making Slag*, *Chemical Engineering Journal*, **246**: 160–167 (2014).