

جذب مس (Cu^{2+}) و نیکل (Ni^{2+}) از محلولهای آبی بوسیله یک نوع پوکه معدنی طبیعی (خاکستر آتشفشانی)

دکتر عباس اسماعیلی^۱ دکتر سیمین ناصری^۲ دکتر امیرحسین محوی^۳

^۱ استادیار، گروه پزشکی اجتماعی دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان ^۲ دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط ^۳ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط،

دانشگاه علوم پزشکی تهران

مجله پزشکی هرمزگان سال هشتم شماره اول بهار ۸۳ صفحات ۳۳ تا ۳۹

چکیده

مقدمه: پوکه معدنی طبیعی (خاکستر آتشفشانی) یک نوع کانی است که عمدتاً در ساختار و ترکیب آن اکسیدهای فلزی وجود دارند. هدف از این مطالعه بررسی جذب یونهای مس (Cu^{2+}) و نیکل (Ni^{2+}) از محلولهای آبی بوسیله یک نوع پوکه معدنی طبیعی در دمای $27 \pm 1^\circ\text{C}$ بعنوان تابعی از pH مقدار جذب، غلظت فلز و زمان تماس به صورت ناپیوسته (Batch) می باشد.

روش کار: نمونه های پوکه معدنی بنام جاذب از منطقه انار واقع در استان کرمان جمع آوری گردیدند و مورد آزمایش قرار گرفتند. سپس داده های جذب به دو روش کمی و کیفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در روش کیفی از دسته بندی گیل (Gile's classification) و در روش کمی از ایزوترمهای لانگمایر و فروندلیچ استفاده شد.

نتایج: بر اساس این مطالعه مشخص شد فرآیند جذب مس و نیکل با مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در دامنه $0.97-0.99$ توسط مدل لانگمایر و فروندلیچ به خوبی قابل توصیف هستند. نتایج نشان می دهند که با افزایش غلظت فلز، درصد جذب کاهش، اما میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب (mg/g) افزایش می یابد. همچنین زمان به تعادل رسیدن بسیار کوتاه می باشد و این نشان می دهد که مکانهای جذب به خوبی در دسترس می باشند.

نتیجه گیری: درصد جذب یونهای فلزات مس و نیکل در pH های پایین بسیار ناچیز و با افزایش pH افزایش می یابد. این تحقیق نشان می دهند که در شرایط یکسان درصد جذب مس نسبت به نیکل بیشتر می باشد.

کلیدواژه ها: مس - نیکل - خاکستر آتشفشانی - جذب

نویسنده مسئول:

دکتر عباس اسماعیلی

دانشکده پزشکی - گروه

پزشکی اجتماعی - دانشگاه

علوم پزشکی رفسنجان

تلفن: ۰۳-۵۲۳۴۰۰۳-۹۸

فاکس: ۰۳-۵۲۲۵۲۰۹-۹۸

مقدمه:

تا سطح استانداردهای وضع شده کاهش یابد و چنانچه از نظر اقتصادی با ارزش هستند می باید آنها را بازیابی نموده و مورد استفاده مجدد قرار داد (۲، ۳).

روشهای مختلف و متعددی برای حذف و جداسازی یونهای فلزات سنگین از محلولهای آبی وجود دارد. از مهمترین روشهایی که برای این منظور استفاده می شوند می توان به رسوب دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز

در ابتدای دهه ۷۰ میلادی توجه روزافزونی بر روی تأثیر فلزات سنگین بر سلامت انسان و اکوسیستم های زیست محیطی شده است (۱). فلزات سنگین یک مشکل اساسی و جدی هستند زیرا این قبیل فلزات قادرند در سیستم های اکولوژیکی تجمع یابند و با افزایش تدریجی غلظت آنها باعث ایجاد آثار سوء و نامطلوب متعددی در آن سیستم ها شوند. بنابراین غلظت این آلاینده ها بایستی

معکوس، فرآیندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب اشاره کرد (۴، ۵).

اغلب این روشها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاهها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیاز به انرژی و فضای زیاد می باشند. رسوب دهی شیمیایی فلزات که به روش سنتی حذف فلزات سنگین از پسابها و آبها معروف است دارای محدودیتهای و معایب متعددی است. پاره ای از این محدودیتهای عبارتند از نیاز به مواد شیمیایی، نیاز به حذف عوامل مزاحم (مانند عوامل کمپلکس کننده لیگاندها)، تولید حجم زیاد لجن همراه با درصد بالایی از آب که گاهی آگیری از آن کار بسیار مشکلی است، وجود اختلاف در pH بهینه و رسوب دهی فلزات در پساب هایی که دارای مخلوطی از فلزات می باشند. بنابراین هیچگاه نمی توان در خروجی واحدهای تصفیه، غلظت فلزات را در حد استانداردهای تعیین شده از سوی سازمانهای بین المللی و ملی رساند و از طرفی با توجه به قوانین سخت و شدید برای تصفیه، تخلیه و دفع فاضلابها به محیط زیست، بایستی فاضلابهای حاوی مواد سمی بخصوص فلزات سنگین قبل از دفع به محیط زیست مورد تصفیه قرار بگیرند (۴، ۶).

جذب فلزات سنگین از محلولهای آبی موضوع بسیاری از تحقیقات در سالهای اخیر می باشد، تلاشهایی برای تولید و توسعه مواد ارزان قیمت برای حذف و کنترل آلودگی ناشی از فلزات سنگین از محلولهای آبی از قبیل پسابهای صنعتی و طبیعی (زه آب اسیدی معادن) صورت گرفته است. طیف چنین موادی بسیار گسترده و وسیع بوده و از یک طرف ضایعات صنعتی و کشاورزی و از سوی دیگر انواع مختلفی از مواد طبیعی معدنی و آلی را در برمی گیرد. حتی گاهی اوقات میکروارگانیزم های زنده و غیرزنده برای این منظور استفاده شده است (۲، ۵، ۷).

توانایی کانی های معدنی در حذف فلزات سنگین توسط چندین محقق گزارش شده است. از مهمترین کانی های معدنی که در این تحقیقات استفاده شده است، می

توان به کائولن، بنتونیت، ژئوتیت، ورمیکولیت و ... اشاره کرد (۷، ۸).

فاکتورهای متعددی در فرآیند حذف و جذب فلزات بوسیله کانیهای معدنی، از قبیل فرم شیمیایی فلزات (درجه اکسیداسیون)، نوع فلز، نوع کانی، غلظت فلز، مقدار جاذب، pH محلولها، حضور یا عدم حضور عوامل کمپلکس کننده و ... نقش دارند (۷، ۹، ۱۰).

هدف از این تحقیق تعیین اثر عواملی از قبیل pH ، غلظت فلز، زمان تماس و مقدار جاذب در راندمان فرآیند جذب مس و نیکل بوسیله یک نوع پوکه معدنی طبیعی (خاکستر آتشفشانی) از محلولهای آبی می باشد.

روش کار:

جاذب یک نوع پوکه معدنی است که از منطقه انار واقع در استان کرمان جمع آوری گردید. نمونه های مورد استفاده ابتدا توسط دستگاههای نمونه کوبی خرد و در دمای آزمایشگاه و در معرض جریان هوا به مدت دو هفته خشک و سپس با الک ۵۰ مش الک کرده و ذرات زیر الک (ذرات با مش کمتر از ۵۰) برای انجام آزمایشات انتخاب شدند. ترکیب شیمیایی و ساختار زمین شناختی آن توسط آزمایشات تر (Wet) و همچنین X-Ray Diffraction و X-Ray Fluorescence مشخص و تعیین گردید.

محلولهای استاندارد فلزات مس و نیکل بوسیله حل کردن مقادیر مشخصی از نمکهای نیترات مس و نیکل با افزودن چند قطره اسید نیتریک و سپس آب مقطر بدون یون (Deionized) تهیه شدند. غلظت محلولهای استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) بعنوان محلول مادر (Stock solution) در نظر گرفته شد و برای تهیه محلولهای با غلظت کمتر، از این محلول استفاده شد. در ضمن نمکهای نیترات و محلولهای تنظیم pH ($NaOH$, HNO_3) با درجه خلوص بالا و از موادی می باشند که در کارهای آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می گیرند (ساخت شرکت مرک).

در تمامی آزمایشات از روش ناپیوسته (Batch) استفاده شد. تمامی آزمایشات در فلاسکهای ته صاف درب دار به حجم ۳۰۰ میلی لیتر و در دمای $27 \pm 1^\circ C$ با

در جذب یونهای فلزی پی می برند. در روش اول اگر q_e (mg/g) مقدار فلز جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب و c_e (ppm) غلظت تعادلی فلز در محلول باشد، ایزوترم جذب فروندلیچ عبارت خواهد بود با (۲، ۱۲):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad (3)$$

K_f و n ثابتهای ایزوترم جذب فروندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب و انرژی جذب را نشان می دهند.

نتایج:

مشخصات شیمیایی و معدن شناختی پوکه معدنی:

آنالیز شیمیایی پوکه معدنی در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود قسمت عمده این کانی از اکسید سیلیس (SiO_2) و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) تشکیل شده است و درصد کمی از این کانی شامل اکسیدهای سدیم، پتاسیم، آهن و منیزیم می باشد. همچنین ساختار معدن شناختی این پوکه معدنی کانیهای از قبیل کوارتز، بنتونیت و پلاژیو کلازینز موجود می باشد.

جدول شماره ۱ - آنالیز شیمیایی پوکه معدنی خشک

ترکیب شیمیایی	درصد وزنی
SiO_2	۵۸
Al_2O_3	۱۰
Fe_2O_3	۴/۸
CaO	۳/۶۴
MgO	۱/۸۲
Na_2O	۵/۲۶
K_2O	۱/۴۴
LOI*	۵/۲۶

*LOI: Lost of Ignition

ایزوترمهای جذب:

ایزوترم جذب فروندلیچ در شکل (۱) نشان داده شده است، شکل (۱) نشان می دهد که رسم لگاریتمی q_e بر حسب C_e یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $\text{Log } K_f$ می باشد. معادله لانگمایر بکار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از:

$$C_e/q_e = 1/Q_0.b + C_e/Q_0 \quad (4)$$

استفاده از همزن چرخشی (با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه) انجام شد. یک محلول با حجم ۵۰ میلی لیتر و با غلظت معین و مشخص (۵۰ میلی گرم در لیتر) از فلزات مس و یا نیکل و در یک pH ثابت (۳/۰±۰/۱) به هر یک از فلاسکها اضافه و سپس مقادیر مختلفی از پوکه معدنی به آنها افزوده شد. بعد از ۵ ساعت عمل اختلاط به منظور رسیدن به زمان تعادل، سوسپانسیون را توسط کاغذ صافی با باند آبی صاف و غلظت فلزات در محلول زیر صافی را به روش جذب اتمی (AA) مدل Varian 975 اندازه گیری شد.

بر این اساس، اثر پارامترهای مختلف یعنی pH، زمان تماس غلظت فلز و مقدار جاذب با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن تنها یکی از آنها مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی آزمایشات شرایط زیر از قبیل: اندازه ذرات کوچکتر از ۵۰ مش، pH برابر با ۳/۰±۰/۱، دما ۲۷±۱، سرعت اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۵ ساعت، حجم محلول در هر یک از فلاسکها ۵۰ میلی لیتر و غلظت فلزات ۵۰ میلی گرم در لیتر، به جز در حالتی که آن پارامتر به عنوان متغیر انتخاب شده بود، ثابت بوده است. انتخاب pH در محدوده ۱-۶ به دلیل محلول بودن فلزات در ناحیه اسیدی است و به منظور به حداقل رساندن اثر فرآیند رسوب دهی فلزات می باشد (۱۱).

برای محاسبه میزان جذب هر یون فلزی بوسیله جاذب از فرمول زیر استفاده شده است (۱۲).

$$q_e = (C_0 - C_e) v/w \quad q_e = (C_0 - C_e) v/w$$

q_e (mg/g): مقدار فلز جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب

c_0 (mg/l): غلظت اولیه فلز در محلول

c_e (mg/l): غلظت تعادلی فلز در محلول

v (ml): حجم محلول

w (gr): وزن جاذب

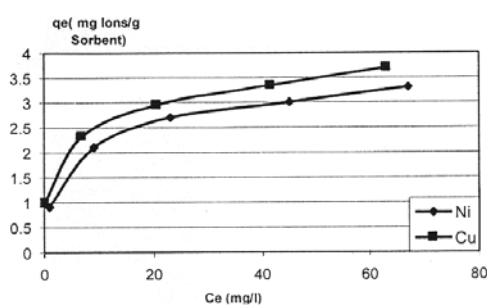
میزان جذب برای طیف وسیعی از غلظت های فلزات را می توان توسط ایزوترمهای جذب توصیف نمود. توصیف ایزوترمهای جذب به دو روش کمی و کیفی انجام می شود. در توصیف کمی مهمترین ایزوترمها عبارتند از: ایزوترمهای لانگمایر و فروندلیچ که در این ایزوترمها با استفاده از بررسی درجه همبستگی و ثابت ایزوترمها، به توانایی و ظرفیت جاذب

جدول شماره ۲ - ضرایب همبستگی و ثابتهای ایزوترمهای

لانگمایر و فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمایر			فلز
K_f	b	R^2	Q_0	b	R^2	
۱/۶۰	۴/۹۵	۰/۹۹	۲/۸۰	۰/۳۰	۰/۹۹	Cu^{2+}
۰/۹۸	۳/۲۲	۰/۹۹	۳/۴۶	۰/۲۰	۰/۹۷	Ni^{2+}

نمودار (۲) ایزوترمهای جذب یونهای مس و نیکل را نشان می دهد. با توجه به شکل فوق با افزایش غلظت تعادلی فلزات در محلول مقدار جذب یونهای مس و نیکل به ازاء واحد وزن جاذب افزایش می یابد. همچنین تفاوت قابل توجهی بین میزان جذب یونهای مس و نیکل مشاهده نمی شود و طبق دسته بندی گیل (Gile) می توان چنین بیان نمود که جذب مس و نیکل بوسیله پوکه معدنی طبیعی از نوع H می باشد.

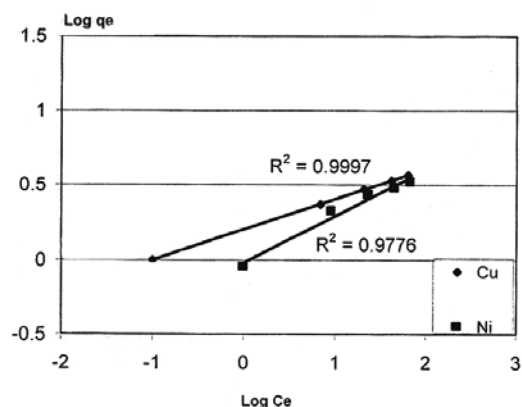


نمودار ۳: ایزوترم جذب یونهای مس و نیکل بوسیله

پوکه معدنی. شرایط (PH=3) غلظت جاذب برابر با ۱۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ ساعت).

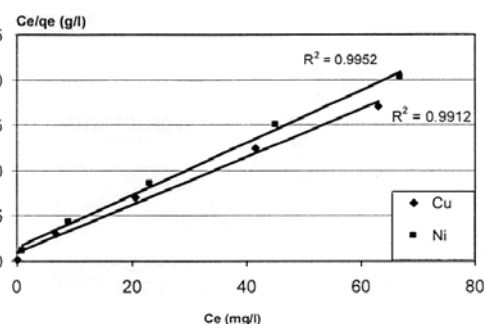
در تحقیقی که بر روی جذب یونهای سرب، مس، کادمیم، روی و کروم بوسیله لجن کوره ذوب انجام شده است، داده های جذب به دو روش کمی و کیفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند و مشخص شد که داده های جذب بیشتر از نوع H (بر اساس دسته بندی گیل) بوده و از معادله لانگمایر پیروی می کنند (۱۴). بر اساس پژوهش انجام شده بر روی جذب فلزات مس (Cu^{2+})، سرب (Pb^{2+}) و نیکل (Ni^{2+}) توسط بنتونیت روند جذب به صورت $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ گزارش شده است (۱۵).

در تحقیقی که بر روی جذب Pb^{2+} و Cu^{2+} بوسیله سرباره کوره ذوب انجام گردیده است، گزارش شد که فرآیند



نمودار ۱: ایزوترمهای فروندلیچ

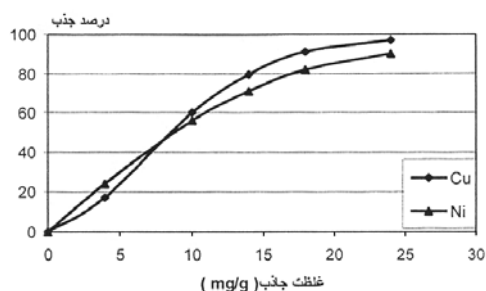
همانطوری که گفته شد C_e (ppm) غلظت تعادلی فلز در محلول و q_e (mg/g) میزان فلز جذب شده از محلول در حالت تعادل می باشد. Q_0 و b ثابتهای لانگمایر هستند که بستگی به ظرفیت جذب و انرژی جذب دارند. رسم Ce/qe بر حسب Ce در نمودار (۲) نشان داده شده است.



نمودار ۲: ایزوترمهای لانگمایر

با توجه به نمودارهای (۱) و (۲) و ضرایب همبستگی که در جدول شماره ۲ آمده است، جذب مس ($R^2 > 0.99$) و نیکل ($R^2 > 0.97$) به ترتیب برای ایزوترم لانگمایر و فروندلیچ و نیکل ($R^2 > 0.99$) به ترتیب برای ایزوترم لانگمایر و فروندلیچ از معادلات ایزوترم جذب لانگمایر و فروندلیچ پیروی می کنند. در توصیف کیفی ایزوترمهای جذب از روشی به نام دسته بندی گیل (Gile's Classification) استفاده می شود، در این روش منحنی q_e (mg/g) مقدار فلز جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب را بر حسب غلظت تعادلی فلز در محلول (C_e) رسم می کنند، حال چنانچه جاذب تمایل زیادی برای جذب یون مورد نظر داشته باشد از نوع H و چنانچه در حد متوسط باشد از نوع L می باشد (۱۲، ۱۳).

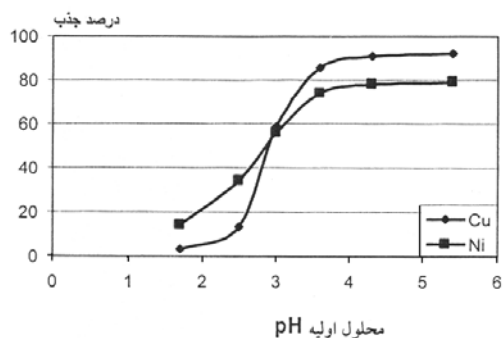
می باشد. این نتایج مشابه نتایجی است که سایر محققین در کارهای خود گزارش داده اند (۱۷، ۱۸).



نمودار ۵: اثر غلظت جذب بر میزان جذب یونهای مس و نیکل بوسیله پوکه معدنی طبیعی. شرایط (PH=3 غلظت جذب برابر با ۱۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ ساعت).

اثر pH اولیه

با افزایش pH، درصد جذب یونهای مس و نیکل افزایش می یابد (شکل ۶). با توجه به شکل فوق در محدوده pH ۴-۵ درصد، جذب فلزات به حداکثر می رسد و این نشان می دهد که با افزایش غلظت بیشتری از جذب در همین محدوده pH به حذف صد درصد این فلزات برسیم. شکل منحنی ها S مانند می باشند به طوریکه مشابه نتایج گزارش شده توسط سایر محققین می باشد (۱۸). نتایج پژوهشی نشان می دهد که جذب مس (Cu^{2+}) بوسیله ۲ نوع خاک با افزایش pH افزایش می یابد (۱۹، ۲۰).

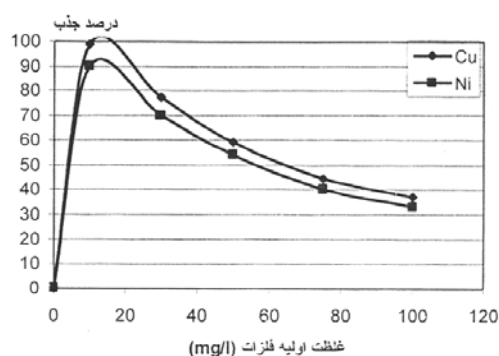


نمودار ۶: اثر PH اولیه محلول یونهای مس و نیکل بر میزان جذب بوسیله پوکه معدنی طبیعی. شرایط (غلظت جذب برابر با ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلزات برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ ساعت).

جذب از ایزوترمهای لانگمایر و فروندلیچ پیروی می کنند و ضریب همبستگی (R^2) بین ۰/۹۷ و ۰/۹۹ ذکر شده است (۱۶).

اثر غلظت جذب

شکل (۴) اثر غلظت جذب را در میزان جذب یونهای مس و نیکل نشان می دهد. با توجه این به شکل، با افزایش غلظت جذب درصد جذب یونهای مس و نیکل افزایش می یابد، به طوریکه در غلظت ۲۴ گرم در لیتر جذب، درصد جذب مس ۹۷٪ و درصد جذب نیکل ۹۰٪ می باشد. این امر نشان می دهد که پوکه معدنی تمایل زیادی برای جذب مس دارد و می توان از آن جهت کاهش و جذب مس از آبها و پسابها استفاده نمود.



نمودار ۴: اثر غلظت اولیه یونهای مس و نیکل بر میزان جذب آنها بوسیله پوکه معدنی. شرایط (PH=3 غلظت جذب برابر با ۱۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ ساعت).

اثر غلظت اولیه فلزات

شکل (۵) درصد جذب را بر حسب غلظت اولیه یونهای مس و نیکل نشان می دهد همانطور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت یونهای مس و نیکل درصد جذب کاهش می یابد اما میزان جذب به ازاء واحد وزن جذب (mg/g) افزایش می یابد. روند جذب برای هر دو فلز مشابه هم بوده به طوریکه در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر جذب مس و نیکل به ترتیب ۹۹٪ و ۹۰٪ می باشد اما در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر هر یک از فلزات درصد جذب به ترتیب ۲۷ و ۲۳

اثر زمان تماس

داده های بدست آمده از آزمایشات نشان می دهند که زمان رسیدن به تعادل بسیار کوتاه می باشد. بعد از حدود ۱۰ دقیقه درصد جذب یونهای مس و نیکل به حداکثر می رسد و بعد از آن تغییر چندانی در میزان جذب مشاهده نمی شود. بنابراین با توجه به کوتاه بودن زمان تعادل، استفاده از پوکه معدنی طبیعی در حذف فلزات سنگین می تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد.

در تحقیقی که بر روی جذب یونهای روی، مس و نیکل بوسیله سرباره کوره نوب انجام شد، زمان تعادل ۲۴۰ دقیقه گزارش شده است (۲۱). در تحقیق دیگری که بر روی جذب فلزات مس، روی، نیکل، سرب و کادمیم با استفاده از لجن کوره نوب صورت پذیرفته، زمان تعادل ۵ ساعت گزارش شده است (۱۴). زمان تعادل بدست آمده در این تحقیق در مقایسه زمان تعادل در پژوهش های ذکر شده بسیار کوتاه می باشد.

بحث و نتیجه گیری:

نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می دهند که پوکه معدنی طبیعی از قابلیت بالایی در حذف و جذب فلزات سنگین از محلولهای آبی برخوردار است. به طوری که می توان ۹۹٪ مس را جذب نمود و ترتیب جذب به صورت زیر می باشد: $Cu^{2+} > Ni^{2+}$.

جذب فلزات در pHهای پایین ناچیز بوده و با افزایش pH میزان جذب افزایش می یابد به طوری که در $pH=3/6$ درصد جذب مس و نیکل به ترتیب در حدود ۸۶٪ و ۷۴٪ اما در $pH=5/4$ به ترتیب ۹۲٪ و ۷۹٪ می باشد. همچنین با افزایش غلظت فلزات درصد جذب کاهش می یابد اما میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب افزایش می یابد. به عبارت دیگر در غلظتهای پایین میزان جذب بالا می باشد و این نشان می دهد پوکه معدنی طبیعی می تواند به عنوان یک ماده مؤثر و ارزان قیمت در حذف غلظتهای کم فلزات سنگین در محلولهای آبی با pH بالا به کار رود. این نکته به ویژه از آن جهت حائز اهمیت است که درصد جذب آن برای بعضی از فلزات از جمله مس ۹۹٪ می باشد. همچنین یکی دیگر از مزایای این ماده، پایین بودن زمان تعادل می باشد که این نکته در طراحی و ساخت تأسیسات واحدهای جذب فلزات سنگین از اهمیت بالایی برخوردار است.

سپاسگزاری:

از مهندس ناصر نوبری، مدیر امور تحقیقات و مطالعات مجتمع مس سرچشمه که در انجام این پژوهش ما را یاری نموده اند سپاسگزاریم. همچنین از کمکهای شایان توجه آقایان خدادهادی رییس آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه، علی ابراهیمی سرپرست آزمایشگاه تر (Wet) و محمد کوشالی تشکر می نمایم.

References

منابع

1. Brown PA, Gill SA, Allen SJ. Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* 2000;34(16):3907-3916.
2. Namasisvayam C, Ranganathan K. Removal of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III) Cr (III) Hydroxide. *Water Res.* 1995;29(7):1737-1744.
3. Budinova TK, Gergova KM, Petrov NV. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J Chem Tech Biotechnol.* 1994;60:177-182.
4. Zouboulis AI, Matis KA. Removal of metal ions from dilute solutions by sorptive flotation. *Crit Rev Sci Tech.* 1997;27(3):195-235.
5. Srivastava SK, Gupta KV, Mohan D. Removal of lead and chromium by activated slag-A blast-Furnace waste. *J Envir Engrg.* 1997;5:461-468.
6. Chen WJ, Anderson PR, Holsen TM. Recovery and recycle of metals from wastewater with magnetit-based Adsorption Process. *Res J WPCF.* 1991;63(7):954-964.

7. Johnson B. Effect of pH, Temperature and concentration on the adsorption of cadmium on goethite. *Environ Sci Technol.* 1990;24:112-118.
8. Orumwense FO. Removal of lead from water by adsorption on a kaolintic clay. *J Chem Tech Biotechnol.* 1996;65:363-369.
9. Benjamin MM, Hayes KF, Leckic JO. Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation. *Res J WPCF.* 1982;54(11):1472-1481.
10. Farrah H, Pickering WF. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Aust J Chem.* 1977;30:1414-1422.
11. Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of toxicities and Cr(VI) from aqueous solution by Hazelnut Shell. *Water Res.* 2000;34(11):2955-2962.
12. Echevenia JC, Morera MT, Mazkaran C. Competitive sorption of heavy metal by soils isotherms and fractional factorial experiments. *Envir Poll.* 1998;101:275-284.
13. Gonzalez-pradas E, Villafrance M, Canton F. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J Chem Teach Biotechnol.* 1994;54:289-295.
14. Lopez-Delgado A, Perez C, Lopez FA. Sorption of heavy metal on blast furnace sludge. *Water Res.* 1998;32(4):989-996.
15. Jang A, Chio YS, Kim IS. Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soil of closed mines. *Eat Sci Tech.* 1998;37(8):81-88.
16. Urkovi L, Serjan S, Rastovean-Mioe A. Batch Pb²⁺ and Cu²⁺ removal by electric furnace slag. *Water Res.* 2001;35(14):3436-3440.
17. Ke JJ. Adsorption of heavy metals on bentonite clay mineral. Minerals, Metals and environment. Manchester: Anthony; 1992.
18. Manju GN, Anirudhan TS. Treatment of Arsenic (III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite. *Ind J Environ Health.* 2000;42(1):1-8.
19. Dimitrova SV, Mehandgiev DR. Lead removal from aqueous solution by granulated blast-Furnace slag. *Water Res.* 1998;32(11):3289-3299.
20. Caryey PA, McLaren RG, Adams JA. Sorption of Cupric, Dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils. *Water Air Soil Pollut.* 1996;92:189-203.
21. Dimitrova SV. Metal sorption on Blast-Furnace slag. *Water Res.* 1996;30(1):228-232.