

## بررسی تاثیر نوع مینرال، کلسیناسیون و افزودنی کربنات کلسیم بر خواص جذب کاتیون نیکل رس‌ها

الهه سوادکوهی، رحیم نقی‌زاده\*، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

\*rnaghizadeh@just.ac.ir

### چکیده:

برای جذب نیکل از پساب‌های صنعتی، مواد مختلف مانند رس‌ها، سیلیکات‌های کلسیم و زئولیت‌ها پیشنهاد شده است که در این تحقیق از کائولن تایوان، کائولن زنوز و بنتونیت چاه طالب به صورت خام، کلسینه شده و حاوی افزودنی اکسید کلسیم استفاده شده است. برای بررسی کلسیناسیون، آنالیز حرارتی افتراقی و افت وزنی (DTA+TG)، سه نمونه رس فوق تهیه شد. دمای  $700^{\circ}\text{C}$  برای کائولن‌ها و دمای  $800^{\circ}\text{C}$  برای بنتونیت به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب گردید. به نمونه‌های کلسینه شده  $10\%$  کلسیا اضافه شد و پس از پخت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از آنها تهیه شد که نمایشگر وجود احتمالاً فاز آمورف به همراه مقداری آنورتیت و ولاستونیت بود. برای بررسی جذب نیکل یک گرم از مواد جذب مختلف شامل رس‌های خام و کلسینه شده و حاوی افزودنی کلسیا به طور جداگانه در محلول  $50\text{mg/L}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از آن میزان نیکل باقی‌مانده توسط دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) تعیین شد. نتایج نشان داد که در حالت خام، کائولن ایرانی و در حالت استفاده از کلسیا، متاکائولن خارجی دارای  $10\%$  اکسید کلسیم بهترین جذب‌ها بودند و اینکه افزودن مقادیر بیشتر از  $10\%$  وزنی اکسید کلسیم به کائولن ایرانی تاثیر منفی بر جذب داشت. بنتونیت خام و حاوی  $10\%$  وزنی کلسیا از بنتونیت کلسینه شده جذب نیکل بهتری داشت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۹ دی ۱۳۹۶

### کلید واژه:

رس، جذب نیکل، کلسیناسیون، آنورتیت، کائولن زنوز، کربنات کلسیم

## ۱- مقدمه

مختلف، اسمز معکوس و جذب سطحی و تعویض یونی استفاده می‌گردد که روش جذب و تعویض یونی در بیشتر تحقیقات و کارهای صنعتی، به دلیل قابلیت کاربرد این روش برای انواع آلاینده‌ها، ظرفیت بالای تصفیه، سینتیک سریع و امکان بازیابی یون‌های فلزات سنگین با ارزش به کار رفته است [۲۰۱]. از رس‌ها، سیلیکات‌های کلسیم، زئولیت‌ها،

وجود فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی حاصل از معدن کاری، صنایع فلزی و سایر فعالیت‌های صنعتی مشکل جدی محیط زیستی در قرن حاضر است. برای رفع مشکل فوق از روش‌های مختلفی مانند رسوب شیمیایی، فیلتراسیون‌های



شده است. کار مقایسه‌ای فوق و همچنین کامپوزیت حاوی متاکائولینیت و آلومینوسیلیکات‌های کلسیمی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه مابین جذب کاتیونی یک ساختمان دولایه‌ای (کائولینیت) با یک ساختمان سه لایه‌ای (مونت موری لونیت) نیز اهمیت خاصی دارد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

بتونیت چاه طالب استان خراسان جنوبی شهرستان فردوس بخش سرایان، کائولن ایرانی زنوز شرکت صنایع خاک چینی ایران کد ZWMK1 و کائولن خارجی تایوان (NC35) بعنوان مواد اولیه رسی انتخاب گردید. همچنین از کربنات کلسیم تجاری و با خلوص ۹۹/۵٪ به عنوان منبع تامین اکسید کلسیم استفاده شد. برای تهیه محلول نیکل برای آزمایش جذب از سولفات نیکل شش آبه  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  تجاری با خلوص ۹۹/۵٪ استفاده شد. جدول یک آنالیز شیمیایی رس‌های مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد که آنالیز شیمیایی رس‌های کائولنی توسط شرکت‌های عرضه کننده داده شده و آنالیز بتونیت توسط دستگاه XRF ساخت کمپانی PHILIPS مدل PW1480 به دست آمده است.

سه نمونه رس مورد نظر شامل بتونیت، کائولن ایرانی و کائولن خارجی پس از آسیاب از الک مش ۲۰۰ ( $75\mu\text{m}$ ) عبور داده شد. سپس هر سه نوع رس در خشک کن  $110^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا رطوبت آنها از بین برود. جهت تعیین دماهای عملیات حرارتی هریک از رس‌ها، آنالیز حرارتی با استفاده از دستگاه DTA<sup>۱</sup> و TG<sup>۲</sup> مدل

هیدروکسی‌آپاتیت، کربن فعال بعنوان مواد جاذب استفاده شده است که به رس‌های کائولنی و بتونیتی به دلیل ظرفیت تعویض کاتیونی بالا توجه ویژه‌ای شده است [۳و۲].

رس‌ها، آلومینوسیلیکات‌های آبداری هستند که به دلیل جایگزینی ایزومورفیسم دارای سطوح باردار منفی می‌باشند که کاتیون‌های مختلفی مثل  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  برای جبران بار در سطح آنها جذب شده‌اند. حذف آلاینده‌ها توسط رس‌ها از طریق تعویض یونی و یا جذب و یا هر دو انجام می‌پذیرد. بنابراین رس‌ها همواره دارای کاتیون‌ها و آنیون‌های قابل تعویض در سطح و لبه خود هستند. این یون‌ها می‌توانند بدون تاثیر بر ساختار مینرال‌های رسی با یون‌های دیگر تعویض شوند. سطح مخصوص بزرگ، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه لایه، ظرفیت تعویض کاتیونی بالا، رس‌ها را به عنوان مواد جاذب بسیار عالی مطرح کرده است [۴].

علاوه بر رس‌های خام، رس‌های کلسینه شده به‌ویژه متاکائولن، رس‌های عملیات شیمیایی شده با اسیدها نیز در تصفیه پساب‌های صنعتی بررسی شده است. کاربرد آلومینوسیلیکات‌های کلسیمی حاصل از سنتز مخلوط کائولن و کربنات کلسیم در دمای بالای  $900^\circ\text{C}$  مثل آنورتیت،  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و ژلیت  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  در جذب کاتیون‌ها به‌ویژه  $\text{Ni}^{2+}$  بررسی شده‌اند [۵، ۶]. این آلومینوسیلیکات‌ها از طریق روش‌های شیمیایی نیز تهیه شده‌اند [۲]. آلومینوسیلیکات‌های فوق به‌صورت بلورین داربستی، لایه‌ای و آمورف سنتز شده‌اند.

در این تحقیق روی جذب  $\text{Ni}^{2+}$  با دو نوع کائولن و یک نوع بتونیت به‌صورت خام و کلسینه شده و همچنین مخلوط پخت شده آن‌ها با ۱۰ درصد وزنی  $\text{CaO}$  در  $900^\circ\text{C}$  کار

<sup>۱</sup> Differential Thermal Analysis

<sup>۲</sup> Thermogravimetry



رس‌های موردنظر، ۹۰٪ وزنی رس کلسینه شده با مقدار مناسب کربنات کلسیم برای رسیدن به ۱۰٪ وزنی CaO مخلوط گردید و درون کوره الکتریکی با سرعت ۱۰°C/min در دمای ۹۰۰°C به مدت سه ساعت قرار گرفت و کامپوزیت‌های حاصله نیز به مدت یک ساعت در آسیاب ماهواره‌ای آسیاب گردید. جهت شناسایی فازها از پراش اشعه ایکس (XRD) دستگاه JEOL-JDX8030 با تشعشع CuK $\alpha$  استفاده شد. همچنین از نرم افزار High XPert Score Plus برای جستجوی فازها استفاده گردید.

STA504 ساخت کشور آلمان با سرعت ۱۰°C/min در اتمسفر هوا از دمای محیط تا ۱۲۰۰°C انجام گرفت و سپس دمای کلسیناسیون هریک از رس‌ها مشخص گردید. هریک از رس‌ها به طور جداگانه در بوتله آزمایشگاهی ریخته شد و در دمای مورد نظر به دست آمده از DTA+TG در کوره مدل AZAR F11L به مدت سه ساعت و با سرعت ۱۰°C/min قرار داده شد. پس از کلسیناسیون هر سه نوع رس به مدت یک ساعت در آسیاب ماهواره‌ای آسیاب شدند. برای بررسی تاثیر CaO بر جذب کاتیون نیکل توسط

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

کد رس	محل معدن	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	L.O.I
K1	خاک چینی ایران	۶۵	۲۲	۱/۵	۰/۳۵	۰/۷۵	۰/۳۵	۰/۲۵	۰/۰۴	۸/۵
K2	تایوان	۴۷/۸	۳۶/۶	۰/۱	۰/۲	۰/۹	۰/۱	۱/۴	۰/۱	۱۲/۸
B	چاه طالب	۶۷/۲۴	۱۵/۴۸	۲/۹۹	۴/۵۴	۱/۹۲	۰/۹۸	۰/۴۰	۰/۲۱	۵/۴۶

اندازه گیری شد. با توجه به این میزان نیکل باقی مانده در محلول اولیه (۵۰mg/l)، می‌توان غلظت نیکل تعادلی در هر محلول را به دست آورد و بنابراین میزان نیکل جذب شده توسط هر نمونه رسی مشخص می‌گردد.

### ۳- نتایج و بحث

آنالیز فازی از هریک از مواد اولیه مصرفی شامل بنتونیت، کائولن ایرانی و کائولن خارجی توسط الگوی پراش اشعه ایکس انجام شد تا فازهای موجود در هریک از مواد رسی شناسایی شود که در شکل ۱ مشاهده می‌شود. K1 نشان دهنده کائولن ایرانی، K2 کائولن خارجی و B بنتونیت است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد کائولن ایرانی و خارجی

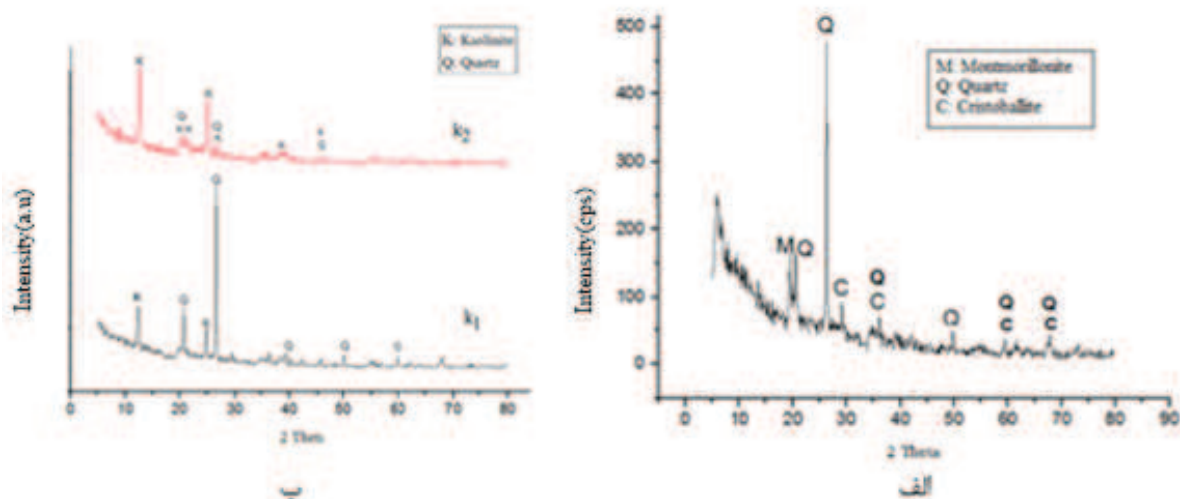
محلول استاندارد نیکل، از انحلال نمک سولفات نیکل شش آبه ساخت شرکت Merck در آب دیونیزه با روش ذکر شده توسط برخی محققین [۷] به دست آمد. به منظور بررسی جذب، یک گرم از جاذب‌های مورد نظر مورد استفاده در این پژوهش به طور جداگانه درون بشر حاوی ۱۰۰ml از محلول ۵۰mg/l ریخته شد و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰rpm در دمای محیط (۲۵°C) قرار داده شد. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن، محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰rpm و مدت زمان ۱۰ دقیقه از جاذب جدا شد و میزان نیکل باقی مانده درون محلول با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup> مدل ICPS-7000 ver.2

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma



می‌باشد. بنتونیت چاه طالب حاوی مینرال‌های مونتموریلونیت، کوارتز و کریستوبالیت است.

حاوی مینرال‌های اصلی کائولینیت و کوارتز است. در برگه مشخصات کائولن ZWMK1 میزان کوارتز ۳۱٪ گزارش شده است که XRD آن نیز نمایشگر مقدار بالای آن

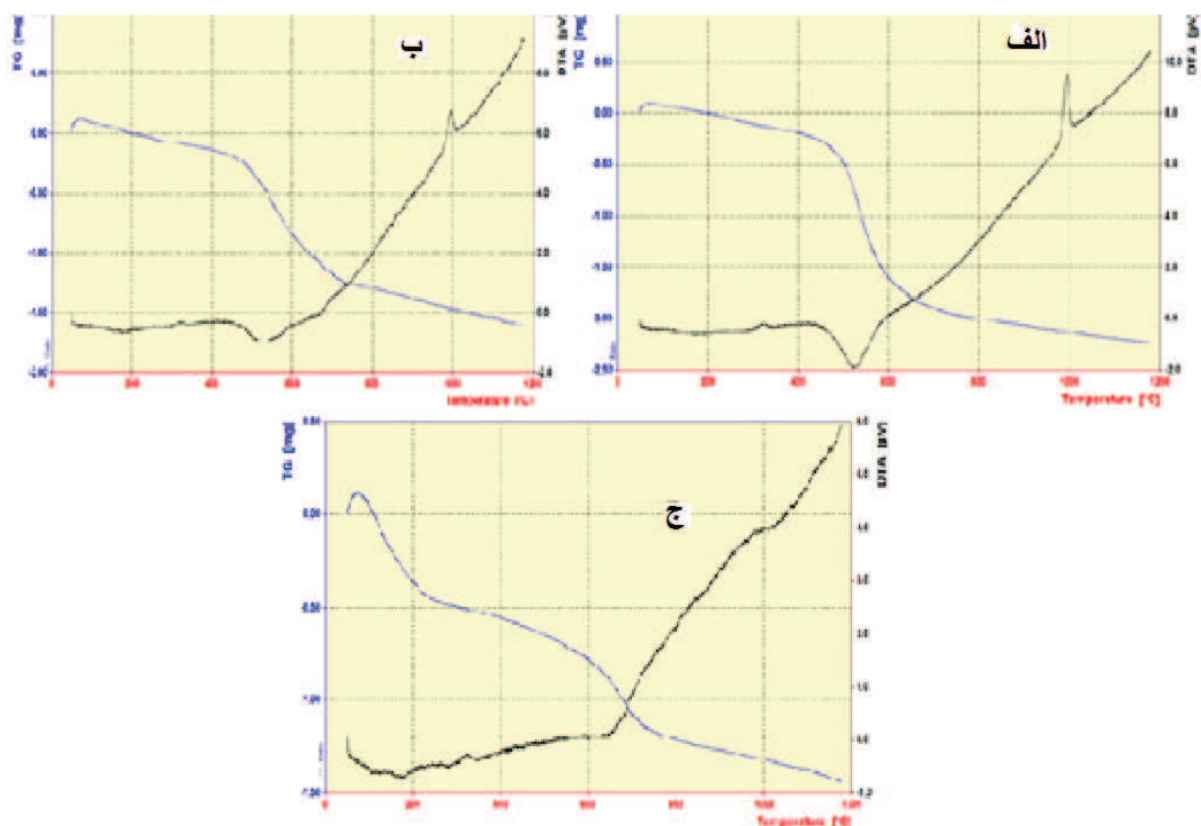


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسی خام: الف) بنتونیت، ب) کائولن ایرانی و خارجی

دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  و مرحله دوم در دمای حدود  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $720^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. این کاهش وزن‌ها مربوط به خروج آب جذب شده بین ورقه‌های سیلیکات و دهیدروکسیل شدن مونتموریلونیت است. جهت انتخاب دمای کلسیناسیون در هر یک از این نمونه‌ها از مشتق نمودار حاصل از آنالیز حرارتی نمونه‌ها استفاده می‌شود. طبق نمودار در جایی که پیک گرماگیر پایان می‌یابد، دمای آن مکان دمای مورد نیاز جهت کلسیناسیون کائولن محسوب می‌شود. دمای مطلوب جهت کلسیناسیون هر دو نوع کائولن، دمای حدود  $700^{\circ}\text{C}$  و بنتونیت دمای  $800^{\circ}\text{C}$  انتخاب گردید و زمان کافی سه ساعت برای کلسیناسیون نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

### ۳-۱- بررسی رفتار حرارتی و انتخاب دمای کلسیناسیون نمونه‌ها

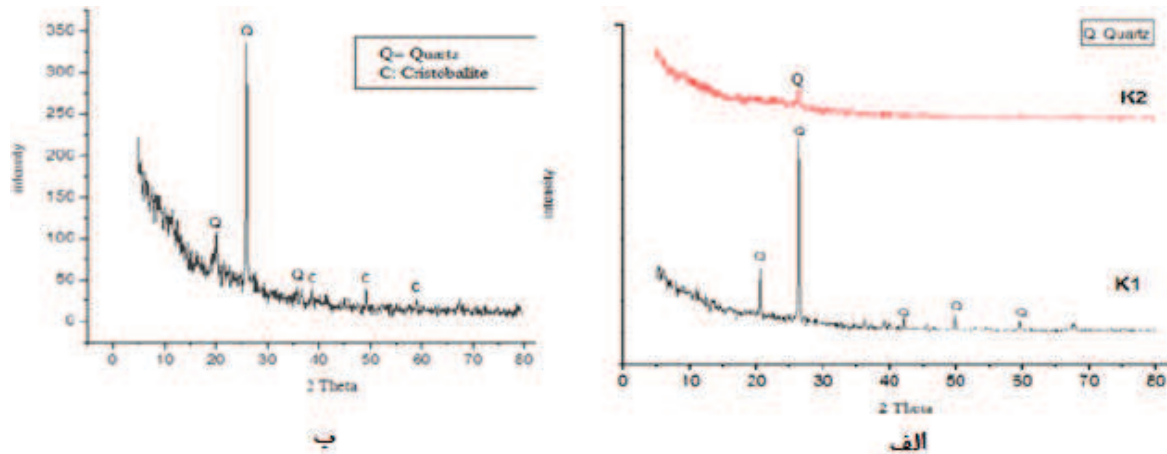
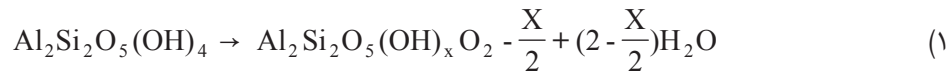
منحنی‌های DTA-TG نمونه کائولن ایرانی و خارجی و بنتونیت تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  در شکل دو آمده است. در منحنی DTA-TG هر دو نمونه K1 و K2، یک پیک گرماگیر در محدوده دمای  $450-600^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مرکز پیک گرماگیر در دمای حدود  $530^{\circ}\text{C}$  واقع است و مربوط به خروج آب ساختاری کائولن و دهیدروکسیل شدن مینرال کائولینیت و تشکیل فاز متاکائولن می‌باشد. پیک گرمازای اصلی برای این دو نوع کائولن در دمای حدود  $995^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل فاز اسپینلی است که از متاکائولینیت متبلور می‌شود. منحنی DTA-TG نمونه بنتونیت دو مرحله کاهش وزن را در



شکل ۲- منحنی‌های DTA-TG (الف) نمونه کائولن خارجی (ب) کائولن ایرانی (ج) بنتونیت

دهنده فاز آمورف می‌باشد. با توجه به ساختمان کائولینیت و وجود OHهایی که به Al در هشت وجهی اتصال دارند و موضع OHها که با روش اسپکترومتری مادون قرمز انتقالی فوریه (FTIR) معلوم می‌شود، می‌توان حدس زد که در حین کلسیناسیون، خروج OHها در یک دما صورت نمی‌گیرد و در محدوده دمایی که وسعت آن بستگی به میزان جایگزینی ایزومورفیسم در کائولینیت یا به عبارتی نظم و بی‌نظمی کائولینیت دارد، رخ می‌دهد [۹] به طوری که این محدوده بین  $400^{\circ}\text{C}$ – $650^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$ – $650^{\circ}\text{C}$  متغیر است. خروج آب نیز در فرمولاسیون به صورت زیر نشان داده شده است [۹] و [۱۰].

پس از کلسیناسیون از نمونه‌ها XRD گرفته شد تا تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاصل مورد بررسی قرار گیرد. نتایج الگوی XRD بنتونیت بعد از کلسیناسیون نشان دهنده از بین رفتن فاز مونتموریلونیت در حد شناسایی اشعه ایکس و باقی ماندن فازهای کوارتز و کریستوبالیت است و زمینه الگوی بنتونیت نمایشگر وجود فاز آمورف می‌باشد که به دلیل خروج OHها از ساختار، شبکه بلوری به ویژه در قسمت هشت وجهی‌ها دچار تخریب شده است [۸]. همچنین از دو کائولن کلسینه شده نیز (متاکائولن) XRD گرفته شد که نتایج الگوی XRD هر دو نوع متاکائولن نمایشگر کوارتز و زمینه پیک‌ها نیز نشان



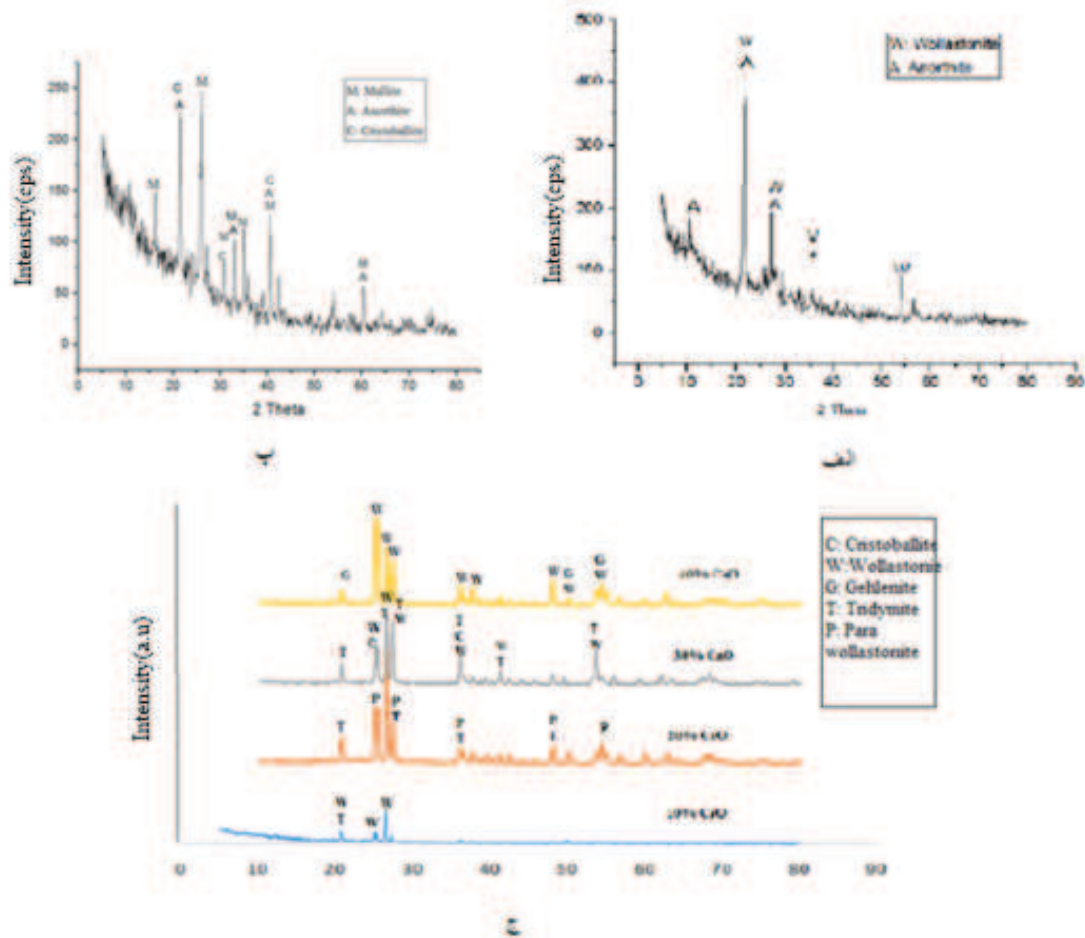
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس

الف) نمونه‌های کائولن ایرانی (K1) و خارجی (K2) کلسینه شده در  $700^\circ\text{C}$  (ب) بنتونیت کلسینه شده در  $800^\circ\text{C}$

### ۳-۲- اثر افزودن کلسیت به نمونه‌های رسی

الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط رس‌های کلسینه شده و کربنات کلسیم پس از پخت در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در شکل ۴ آورده شده است. هدف از افزودن کربنات کلسیم ایجاد فاز آنورتیت می‌باشد که مطابق کارهای قبلی [۲]، جذب نیکل مناسبی دارد. دلیل انتخاب میزان ۱۰٪ وزنی CaO در ابتدای کار، ایجاد کامپوزیت حاوی متاکائولن و آنورتیت می‌باشد تا هر دو بتوانند با هم جذب مناسبی را ایجاد کنند. دلیل کاربرد متاکائولن و متا بنتونیت به جای مواد خام کائولن و بنتونیت استفاده از بی نظمی در متاکائولن و متا بنتونیت برای انجام سریع‌تر واکنش تشکیل آنورتیت می‌باشد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در متاکائولن خارجی حاوی ۱۰ درصد CaO مقداری مولایت مشاهده می‌گردد در حالی که مطابق منابع بایستی احتمال تشکیل مولایت نسبت به فازهای مختلف آلومینوسیلیکات کلسیمی در این سیستم بسیار ناچیز باشد [۱۱، ۶]. این موضوع نشان می‌دهد که این فاز به صورت موضعی تشکیل شده است زیرا که CaO لازم برای تشکیل آنورتیت حدود ۲۰٪ وزنی و برای ژلنیت حدود ۴۰٪ وزنی می‌باشد [۵]. در حالی که میزان CaO افزوده شده ۱۰٪ می‌باشد. دلیل عدم مشاهده مولایت برای کائولن ایرانی زنونز در ۱۰ درصد وزنی کمبود کائولینیت اولیه در آن می‌باشد زیرا که کائولینیت آن حدود ۵۷٪ وزنی گزارش شده است [۱۲].

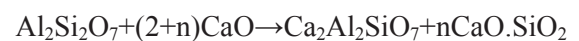


شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف پس از پخت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت (الف) متابنتونیت حاوی ۱۰٪ وزنی CaO، (ب) متاکائولن خارجی حاوی ۱۰٪ وزنی CaO، (ج) متاکائولن ایرانی حاوی درصدهای مختلف CaO.

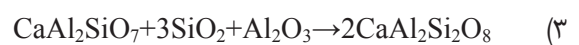
با توجه به دمای پخت در اینجا که  $900^{\circ}\text{C}$  می‌باشد احتمال وجود فاز مایع بسیار اندک است و بنابراین اکثر اتفاقات در حالت جامد رخ می‌دهد. دلیل عدم تشکیل مولایت یکی عدم وجود فاز مایع است که موجب انتقال سریع تر Al و Si گردد و دیگری موضوع ضریب نفوذ بالای کلسیم در متاکائولینیت می‌باشد به طوری که این عامل موجب می‌شود که حتی به صورت نیمه تعادلی فاز ژلینیت  $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$  که درصد CaO بالاتری نسبت به آنورتیت  $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$  دارد، ابتدا تشکیل گردد.

هنگام حرارت دادن متاکائولن یا کائولینیت با کلسیت یا کلسیا مطابق واکنش زیر ابتدا ژلینیت تشکیل می‌گردد [۱۱].

(۲)



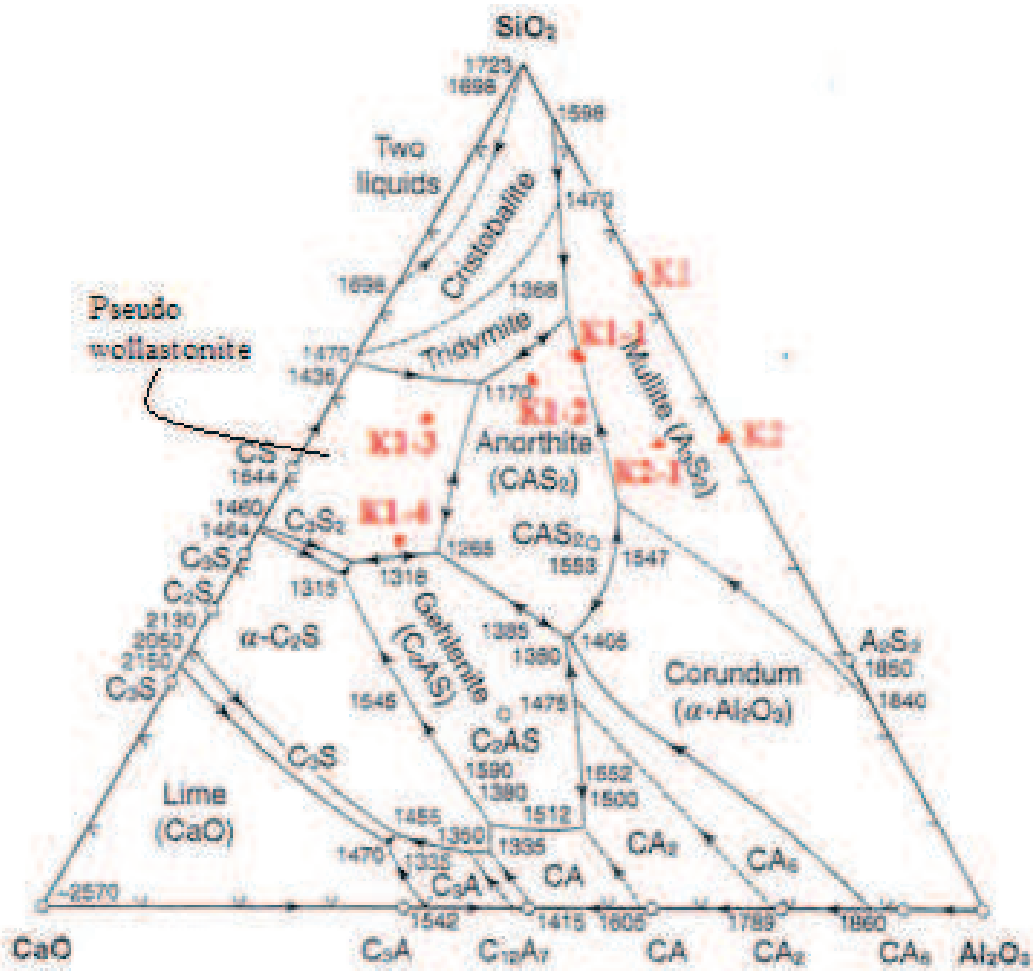
در مرحله بعد، ژلینیت تشکیل شده به دلیل واکنش با متاکائولن باقیمانده و کوارتز باقی مانده به آنورتیت تبدیل می‌گردد.





متاکائولن خارجی حاوی  $SiO_2$  ۵۶/۶۳٪ و  $Al_2O_3$  ۴۳/۳۶٪ در نظر گرفته شده است. با در نظر گرفتن افزودنی‌ها نقاط مربوط به متاکائولن‌ها بدون افزودنی و با افزودنی‌ها در شکل مشخص گردیده است. مطابق پیش بینی دیاگرام فازهای جدول ۲ انتظار می‌رود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در حالت تعادلی، مولایت بایستی تشکیل گردد ولی به دلایل ذکر شده تشکیل نمی‌شود.

دلیل سوم عدم تشکیل مولایت در حد کافی در سیستم مطالعه شده، شباهت ساختاری متاکائولینیت به ژلینت می‌باشد. شکل ۵ دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$  را به همراه نقاط ۱۰٪ تا ۴۰٪ افزودنی  $CaO$  به متاکائولن ایرانی (K1) تا K<sub>۴-۱</sub> و ۱۰٪ افزودنی  $CaO$  به متاکائولن خارجی (K2) را نشان می‌دهد. فرض گردیده است که متاکائولن‌ها فقط حاوی  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  می‌باشند. بنابراین آنالیز متاکائولن ایرانی  $SiO_2$  ۷۴/۷۱٪ وزنی و  $Al_2O_3$  ۲۵/۲۹٪ و آنالیز



شکل ۵- دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$  و نقاط K1, K1-10%CaO (K1-1), K1-20%CaO (K1-2), K1-30%CaO (K1-3), K1-40%CaO (K1-4), K2, K2-10%CaO (K2-1).



جدول ۲- فازهای پیش‌بینی شده از دیاگرام فاز  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  برای ترکیب‌های مورد مطالعه

کد	فازها
K1	مولایت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-1	مولایت- آنورتیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-2	مولایت- آنورتیت- شبه ولاستونیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-3	آنورتیت- شبه ولاستونیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-4	آنورتیت- شبه ولاستونیت- ژلنیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2	مولایت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2-1	مولایت- آنورتیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)

### ۳-۳- بررسی میزان جذب

میزان نیکل باقی‌مانده پس از انجام آزمایشات جذب در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که از جدول ۳ مشاهده می‌گردد کلسیناسیون کائولن‌ها روی جذب نیکل، به‌ویژه در مورد کائولن خارجی تاثیر مثبت داشته است که احتمالاً به دلیل ایجاد فاز آمورف بیشتر متاکائولینیت در آن به دلیل میزان بالای کائولینیت اولیه کائولن خارجی می‌باشد. افزودن  $\text{CaO}$  به متاکائولن ایرانی به احتمال زیاد به دلیل داشتن سیلیس آزاد زیاد و تشکیل فاز بلورین بیشتر ولاستونیت  $\text{CaO.SiO}_2(\text{CS})$  (مطابق شکل ۴-ج) نسبت به ژلنیت  $(\text{C}_2\text{AS})$  و آنورتیت  $(\text{CAS}_2)$  نتوانسته است نقش مثبتی را داشته باشد این موضوع حتی در درصدهای بالای  $\text{CaO}$  تشدید می‌گردد، زیرا که ساختار ولاستونیت داربستی یا ورقه‌ای نیست تا بتواند از طریق مبادله راحت کاتیونی، نقش مهمی در جذب داشته است [۵]. ولیکن با افزودن  $\text{CaO}$  به متاکائولن خارجی یعنی در نمونه  $\text{K2-10\%CaO}$  همان‌طور که از شکل ۴-ب مشاهده می‌گردد مخلوطی از فازهای

متاکائولن و فاز جدید آنورتیت با زمینه حالت آمورف وجود دارد که نمایشگر کامپوزیتی بودن می‌باشد. هم متاکائولن و هم آنورتیت جاذب‌های خوبی برای  $\text{Ni}^{2+}$  می‌باشند و بدین ترتیب کمترین مقدار باقی‌مانده نیکل در این نمونه به دست آمده است. در برخی از مطالعات درصد جذب کاتیون نیکل توسط آلومینوسیلیکات کلسیمی سنتز شده از روش مخلوط پودرهای کائولن و کلسیت برابر ۷۶٪ و برای آلومینوسیلیکات کلسیمی سنتز شده از طرف روش شیمیایی و با استفاده از مواد اولیه نیترات کلسیم و نیترات آلومینیوم و تترااتیل ارتوسیلیکات برابر ۸۸٪ به دست آمده است [۵، ۲] که در مقایسه با مخلوط  $\text{K2+10\%CaO}$  که برابر با ۹۷٪ می‌باشد که نمایشگر تاثیر مثبت، افزودن حدود ۱۰ درصد  $\text{CaO}$  به متاکائولن می‌باشد. هرچند که بایستی مطالعات دقیق روی سینتیک و مکانیزم جذب صورت می‌گیرد زیرا که شرایط دما، غلظت، میزان مواد اولیه و غیره بایستی در مقایسه نتایج لحاظ گردید. مقایسه نتایج مربوط به بنتونیت خام، کلسینه شده و حاوی ۱۰ درصد  $\text{CaO}$  نمایشگر آن می‌باشد که هر سه حالت



آنورتیت و بی‌نظمی موجود در آن یا همان حالت کامپوزیتی متاکائولینیت و آنورتیت نسبت داد. البته به دلیل حضور مقداری ولاستونیت جذب آن کمتر از نمونه کامپوزیتی متاکائولن خارجی حاوی ۱۰ درصد CaO شده است.

وضعیت جذب کاتیون نیکل توسط آن مطلوب می‌باشد و در محدوده مورد نظر قرار داد. دلیل جذب در بنتونیت خام را می‌توان به سطح ویژه بالای آن و در نوع کلسینه شده به افزایش اندازه تخلخل‌ها و بی‌نظم شدن آن [۸] و در نمونه‌های حاوی CaO مطابق شکل ۴-الف به وجود

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمایشات جذب نیکل توسط هریک از نمونه‌های مورد مطالعه

ماده اولیه	میزان نیکل باقیمانده (ppm) از محلول ۵۰ PPM
۱ کائولن ایرانی (k1) خام	۱/۵۵
۲ کائولن خارجی (k2) خام	۹/۸۵
۳ بنتونیت خام (B)	۲/۰۲
۴ بنتونیت کلسینه شده	۲/۲۲
۵ K1 کلسینه شده	۱/۱۵
۶ K2 کلسینه شده	۲/۰۶
۷ K1+10%CaO	۱/۴۸
۸ K2+10%CaO	۱/۱۱
۹ B+10%CaO	۱/۷۹
۱۰ K1+20%CaO	۲۵/۱۵
۱۱ K1+30%CaO	۳۶/۸
۱۲ K1+40%CaO	۴۲/۶

به دلیل ایجاد همزمان فازهای حاوی متاکائولن و آلومینوسیلیکات کلسیمی آنورتیتی موجب بهبود قابل ملاحظه جذب نیکل گردید.

- بنتونیت خام، کلسینه شده و حاوی ۱۰ درصد وزنی CaO هر سه در حدود هم جذب کاتیون نیکل دارند و به نظر می‌رسد که کاربرد خود بنتونیت خام برای جذب نیکل از بنتونیت کلسینه شده و حاوی CaO بهتر می‌باشد.

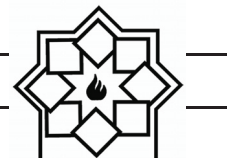
#### ۴- نتیجه‌گیری

- دمای مناسب برای کلسیناسیون کائولن زنون و تایوان  $700^{\circ}\text{C}$  و بنتونیت چاه طالب  $800^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که پس از کلسیناسیون فازهای کائولینیت و مونتموریلونیت کاملاً ناپدید شده و به جای آنها فازهای آمورف تشکیل شده است و فاز کوارتز باقی‌مانده نیز موجود بوده است.  
- افزودن ۱۰ درصد وزنی CaO به متاکائولن خارجی



## مراجع

- Journal of material and Engineering, pp. 37-45, 2013.
- [6] V. Kumar Jha, Y. Kameshima, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, "Ni<sup>2+</sup> uptake by amorphous and crystalline Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> synthesized by solid-state reaction of Kaolinite," Separation and purification technology, pp. 200-215, 2004.
- [7] Q. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. G. uzul, "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite," Water Research, Vol 37, pp. 948-952, 2003.
- [8] V. Zivica, M. T. Palou, "Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite," Composites, pp. 436-445, 2015.
- [9] G. Kakali, T. Perrak, S. Tsivilis, E. Badogiannis, "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity," Applied Clay Science, pp. 73-80, 2001.
- [10] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans," Construction and Building Materials, pp. 276-281, 2012.
- [1] S. Malamis, E. Katsou, "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite Examination of process parameters, kinetics and isotherms," Journal of Hazardous Materials, pp. 428-461, 2013.
- [۲] س. آهنگری، ر. نقی زاده، ح. رضایی، "بررسی خواص جذب کاتیونی ترکیبات بر پایه CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> سنتز شده به روش شیمیایی،" نشریه علم و مهندسی سرامیک جلد ۳، صفحات ۴۷-۶۱، ۱۳۹۳.
- [3] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Yunfei Xi, J. Zhu, Hongping He, "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water, A review," Applied Clay Science, Vol 123, pp. 239-258, 2016.
- [4] K. Gopal Bhattacharyya, S. Sen Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review," Advances in Colloid and Interface Science, Vol 140, pp. 114-131, 2008.
- [5] M. S. Saghian, R. Naghizadeh, H. Sarpoolaky, "Cation uptake properties of calcium aluminosilicate," Iranian



- [11] K. Traore, T. S. Kalors, P. Blanehart, "Ghelenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix," *Ceramic International*, Vol 29, pp. 377-383, 2003.
- [12] A. Souri, F. Golestani-Fard, R. Naghizadeh, S. Veiseh, "An investigation on Pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment," *applied clay science*, Vol 103, pp. 34-39, 2015.