

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

الهه سوادکوهی<sup>\*</sup>، رحیم نقی‌زاده<sup>\*</sup>، حمیدرضا رضابی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* rnaghizadeh@iust.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 ۷۰۰°C برای کائولن‌ها و دمای ۱۰۰°C برای بنتونیت به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب گردید. به نمونه‌های کلسینه شده ۱۰٪ کلسیا اضافه شد و پس از پخت در دمای ۹۰۰°C، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از آنها تهیه شد که نمایشگر وجود احتمالاً فاز آمفور به همراه مقداری آنورتیت و ولاستونیت بود. برای بررسی جذب نیکل یک گرم از مواد جاذب مختلف شامل رس‌های خام و کلسینه شده و حاوی افزودنی کلسیما به طور جداگانه در محلول ۵.0 mg/L به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از آن میزان نیکل باقی‌مانده توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) تعیین شد. نتایج نشان داد که در حالت خام، کائولن ایرانی و در حالت استفاده از کلسینه شده کائولن خارجی دارای ۱۰٪ اکسید کلسیم بهترین جاذب‌ها بودند و اینکه افزودن مقادیر بیشتر از ۱۰٪ وزنی اکسید کلسیم به کائولن ایرانی تاثیر منفی بر جذب داشت. بنتونیت خام و حاوی ۱۰٪ وزنی کلسیما 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

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، سیستمیک سریع و امکان بازیابی یون‌های فلزات سنگین با ارزش به کار رفته است [۲۱]. 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

## ۱- مقدمه



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

بنتونیت 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 سولفات‌نیکل شش آبه  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  تجاري 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 بنتونیت توسط دستگاه XRF ساخت کمپانی PHILIPS مدل PW1480 به دست آمده است.

سه نمونه رس مورد نظر شامل بنتونیت، کائولن ایرانی و کائولن خارجی پس از آسیاب از الک مش  $200\text{ }\mu\text{m}$  ( $75\text{ }\mu\text{m}$ ) 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  $^1\text{DTA}$  و  $^2\text{TG}$  مدل

<sup>1</sup> Differential Thermal Analysis

<sup>2</sup> Thermogravimetry

هیدروکسی‌آپاتیت، کربن فعال بعنوان مواد جاذب استفاده شده است که به رس‌های کائولنی و بنتونیتی به دلیل ظرفیت تعویض کاتیونی بالا توجه ویژه‌ای شده است [۲و۳].

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،  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  و ژلینیت  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  جذب کاتیون‌ها به‌ویژه  $\text{Ni}^{2+}$  بررسی شده‌اند [۵، ۶]. این آلومینوسیلیکات‌ها از طریق روش‌های شیمیایی نیز تهیه شده‌اند [۲]. آلومینوسیلیکات‌های فوق به‌صورت بلورین داریستی، لایه‌ای و آمورف سنتز شده‌اند.

در این تحقیق روی جذب  $\text{Ni}^{2+}$  با دو نوع کائولن و یک نوع بنتونیت به‌صورت خام و کلسینه شده و همچنین مخلوط پخت شده آن‌ها با  $10\%$  درصد وزنی  $\text{CaO}$  در  $900^{\circ}\text{C}$  کار



رس‌های موردنظر، ۹۰٪ وزنی رس کلسینه شده با مقدار CaO 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.

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 بوته 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**

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

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

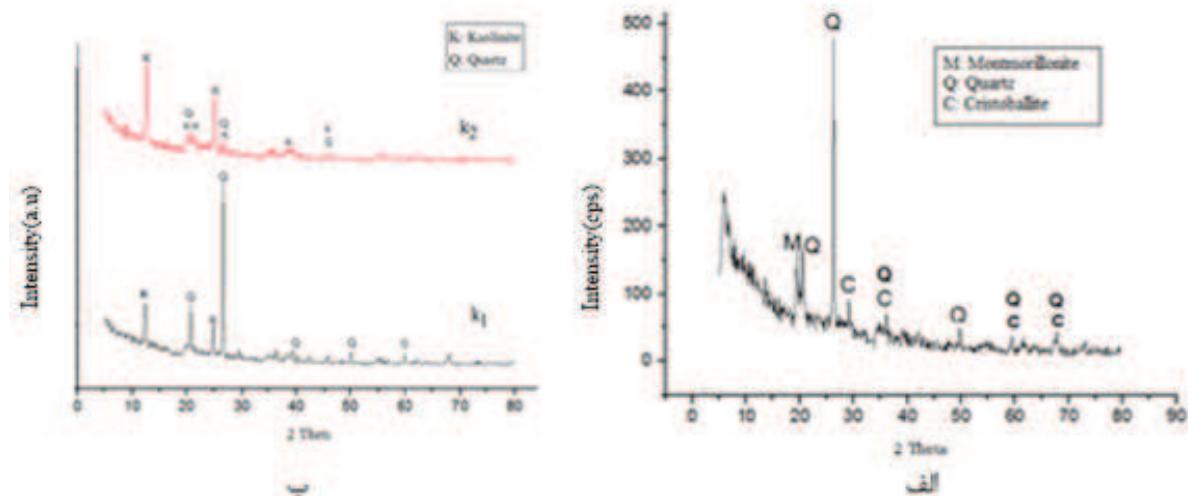
محلول استاندارد نیکل، از انحلال نمک سولفات نیکل شش آبه ساخت شرکت Merck در آب دیونیزه با روش ذکر شده توسط برخی محققین [۷] به دست آمد. به منظور بررسی جذب، یک گرم از جاذبهای مورد نظر مورد استفاده در این پژوهش به طور جداگانه درون بشر حاوی ۱۰۰ml از محلول ۵۰mg/l ریخته شد و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۴۰rpm در دمای محیط (۲۵°C) قرار داده شد. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن، محلول توسط دستگاه ساتریفیوژ با دور ۴۰۰rpm و مدت زمان ۱۰ دقیقه از جاذب جدا شد و میزان نیکل باقی مانده درون محلول با استفاده از دستگاه ICPS-7000 ver.2 مدل <sup>۱</sup> پلاسمای جفت شده القایی

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma



می باشد. بنتونیت چاه طالب حاوی مینرال های مونتموریلوبنیت، کوارتز و کریستوپالیت است.

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

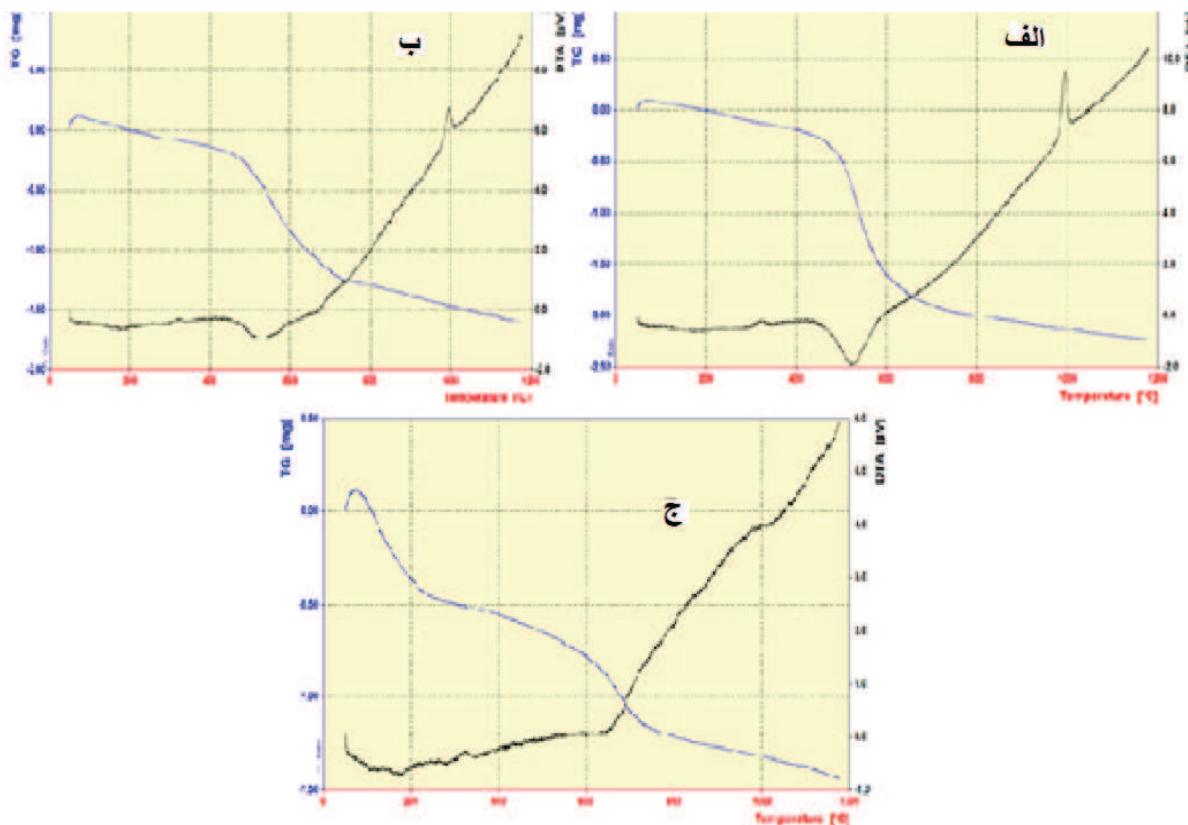
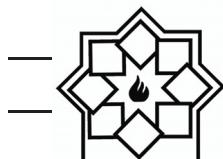


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های رسی خام: (الف) بنتونیت، (ب) کائولن ایرانی و خارجی

دماه حدود ۱۰۰°C تا ۲۵۰ و مرحله دوم در دماه حدود ۶۰۰°C تا ۷۲۰ را نشان می دهد. این کاهش وزن ها مربوط به خروج آب جذب شده بین ورقه های سیلیکات و دهیدروکسیل شدن مونتموریلوبنیت است. جهت انتخاب دماه کلسیناسیون در هر یک از این نمونه ها از مشتق نمودار حاصل از آنالیز حرارتی نمونه ها استفاده می شود. طبق نمودار در جایی که پیک گرمگیر پایان می یابد، دماه آن مکان دماه مورد نیاز جهت کلسیناسیون کائولن محسوب می شود. دماه مطلوب جهت کلسیناسیون هر دو نوع کائولن، دماه حدود ۷۰۰°C و بنتونیت دماه ۸۰۰°C انتخاب گردید و زمان کافی سه ساعت برای کلسیناسیون نمونه ها در نظر گرفته شد.

### ۱-۳- بررسی رفتار حرارتی و انتخاب دماه کلسیناسیون نمونه ها

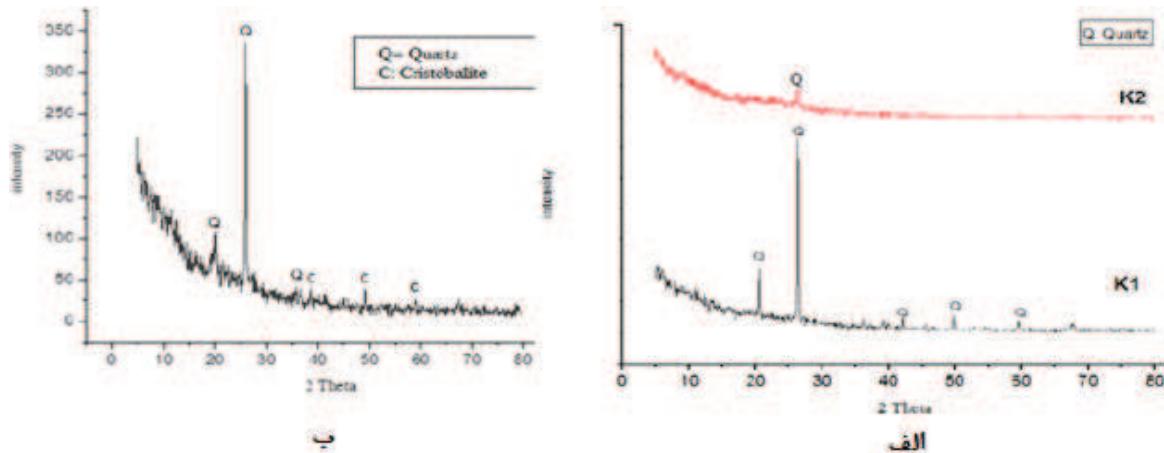
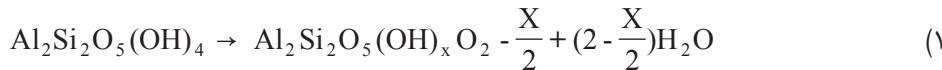
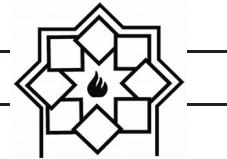
منحنی های DTA-TG نمونه کائولن ایرانی و خارجی و بنتونیت تا دماه ۱۲۰۰°C در شکل دو آمده است. در منحنی TG DTA-TG هر دو نمونه K1 و K2، یک پیک گرمگیر در محدوده دماه ۴۵۰-۶۰۰°C مشاهده می شود که مرکز پیک گرمگیر در دماه حدود ۵۳۰°C واقع است و مربوط به خروج آب ساختاری کائولن و دهیدروکسیل شدن مینرال کائولینیت و تشکیل فاز متاکائولن می باشد. پیک گرمگازی اصلی برای این دو نوع کائولن در دماه حدود ۹۹۵°C مشاهده می شود که مربوط به تشکیل فاز اسپینل است که از متاکائولینیت متبلور می شود. منحنی DTA-TG نمونه بنتونیت دو مرحله کاهش وزن را در



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

دهنده فاز آمورف می باشد. با توجه به ساختمان کائولینیت و وجود OH هایی که به Al در هشت وجهی اتصال دارند و موضع OH ها که با روش اسپکترومتری مادون قرمز انتقالی فوریه (FTIR) معلوم می شود، می توان حدس زد که در حین کلسیناسیون، خروج OH ها در یک دما صورت نمی گیرد و در محدوده دمایی که وسعت آن بستگی به میزان جایگزینی ایزومورفیسم در کائولینیت یا به عبارتی نظم و بی نظمی کائولینیت دارد، رخ می دهد [۹] به طوری که این محدوده بین  $400^{\circ}\text{C}$  و  $650^{\circ}\text{C}$  متفاوت است. خروج آب نیز در فرمولاسیون به صورت زیر نشان داده شده است [۹] و [۱۰].

پس از کلسیناسیون از نمونه ها XRD گرفته شد تا تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های حاصل مورد بررسی قرار گیرد. نتایج الگوی XRD بنتونیت بعد از کلسیناسیون نشان دهنده از بین رفتان فاز مونتموریلونیت در حد شناسایی اشعه ایکس و باقی ماندن فازهای کوارتز و کریستوبالیت است و زمینه الگوی بنتونیت نمایشگر وجود فاز آمورف می باشد که به دلیل خروج OH ها از ساختار، شبکه بلوری به ویژه در قسمت هشت وجهی ها 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 پیک ها نیز نشان



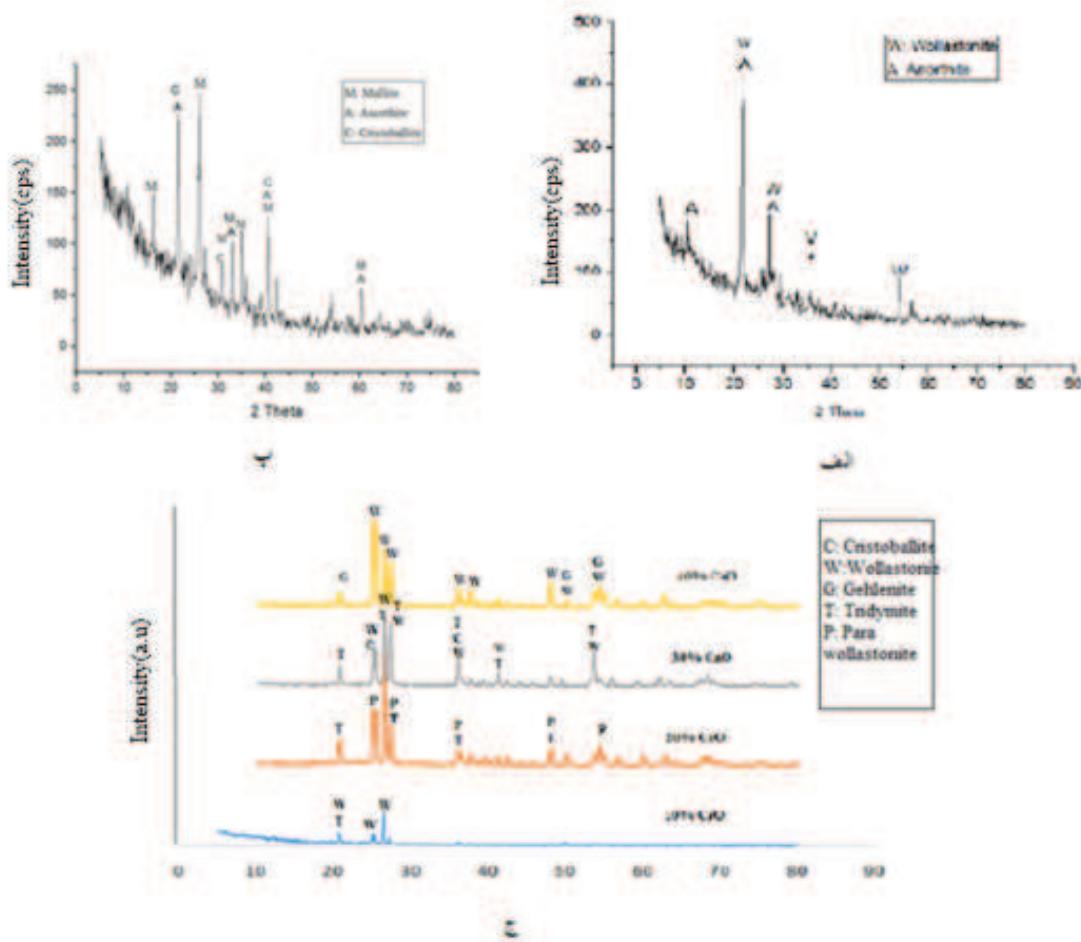
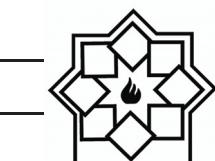
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس

الف) نمونه‌های کائولن ایرانی (K1) و خارجی (K2) کلسینه شده در  $200^{\circ}\text{C}$  ب و بنتونیت کلسینه شده در  $800^{\circ}\text{C}$

همان طور که مشاهده می‌شود، در متاکائولن خارجی حاوی  $\text{CaO}$  مقداری مولایت مشاهده می‌گردد درحالی که مطابق منابع باستی احتمال تشکیل مولایت نسبت به فازهای مختلف آلومینوسیلیکات کلسیمی در این سیستم بسیار ناچیز باشد [۱۱، ۱۲]. این موضوع نشان می‌دهد که این فاز به صورت موضعی تشکیل شده است زیرا که  $\text{CaO}$  لازم برای تشکیل آنورتیت حدود ۲۰٪ وزنی و برای ژلیت حدود ۴۰٪ وزنی می‌باشد [۵]. در حالی که میزان  $\text{CaO}$  افزوده شده ۱۰٪ می‌باشد. دلیل عدم مشاهده مولایت برای کائولن ایرانی نزد درصد وزنی کمیود کائولینیت اولیه در آن می‌باشد زیر که کائولینیت آن حدود ۵۷٪ وزنی گزارش شده است [۱۲].

### ۲-۳- 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٪  $\text{CaO}$  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.

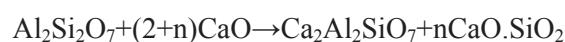


شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف پس از پخت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت (الف) متابنتونیت حاوی ۰٪ وزنی  $\text{CaO}$ ، (ب) متاکائولن خارجی حاوی ۰٪ وزنی  $\text{CaO}$ ، (ج) متاکائولن ایرانی حاوی درصدهای مختلف  $\text{CaO}$ .

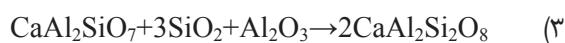
با توجه به دمای پخت در اینجا که  $900^{\circ}\text{C}$  می‌باشد احتمال وجود فاز مایع بسیار اندک است و بنابراین اکثر اتفاقات در حالت جامد رخ می‌دهد. دلیل عدم تشکیل مولایت یکی عدم وجود فاز مایع است که موجب انتقال سریع‌تر  $\text{Al}$  و  $\text{Si}$  گردد و دیگری موضوع ضریب نفوذ بالای کلسیم در متاکائولینیت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



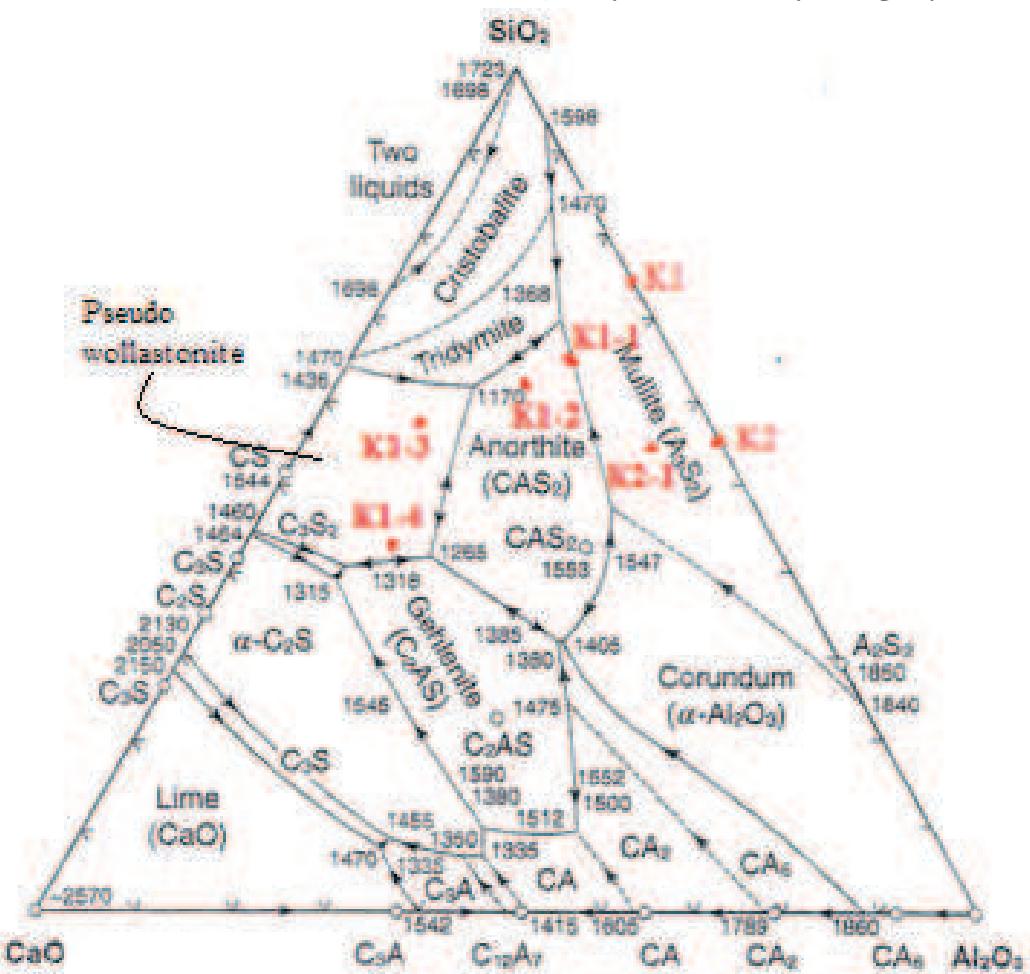


متاکائولن خارجی حاوی  $\text{SiO}_2$  ۵۶/۶۳٪ و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ۴۳/۳۶٪ درنظر گرفته شده است. با در نظر گرفتن افزودنی‌ها نقاط مربوط به متاکائولن‌ها بدون افزودنی و با افزودنی‌ها در شکل مشخص گردیده است. مطابق پیش‌بینی دیاگرام فازهای جدول ۲ انتظار می‌رود.

همان‌طور که مشاهده می‌گردد در حالت تعادلی، مولایت باقی‌ماند تشكیل گردد ولی به دلایل ذکر شده تشكیل نمی‌شود.

دلیل سوم عدم تشکیل مولایت در حد کافی در سیستم مطالعه شده، شباهت ساختاری متاکائولینیت به ژلینیت می‌باشد.

شکل ۵ دیاگرام سه جزئی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  را به همراه نقاط ۱۰٪ تا ۴۰٪ افزودنی  $\text{CaO}$  به متاکائولن ایرانی (K1) تا ۱۰٪ افزودنی  $\text{CaO}$  به متاکائولن خارجی (K2) را نشان می‌دهد. فرض گردیده است که متاکائولن‌ها فقط حاوی  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشند. بنابراین آنالیز متاکائولن ایرانی ۷۴/۷۱٪ وزنی  $\text{SiO}_2$  ۲۵/۲۹٪  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و آنالیز



شکل ۵- دیاگرام سه جزئی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  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  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  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- ژلینیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2	مولایت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2-1	مولایت- آنورتیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)

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 تتراتیل ارتوسیلیکات برابر ۸۸٪ به دست آمده است [۵، ۲] که در مقایسه با مخلوط  $\text{K}_2\text{O}+10\%\text{CaO}$  که برابر با ۹۷٪ می‌باشد که نمایشگر تاثیر مثبت، افزودن حدود ۱۰ درصد به متاکائولن می‌باشد. هرچند که باقی مطالعات دقیق روی سینتیک و مکانیزم جذب صورت می‌گیرد زیرا که شرایط دما، غلظت، میزان مواد اولیه و غیره باقیستی در مقایسه نتایج لحاظ گردید.

مقایسه نتایج مربوط به بتونیت خام، کلسینه شده و حاوی  $\text{CaO}$  درصد  $\text{CaO}$  نمایشگر آن می‌باشد که هر سه حالت

### 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 درمورد کائولن خارجی تاثیر مثبت داشته است که احتمالاً به‌دلیل ایجاد فاز آمورف بیشتر متاکائولینیت در آن به‌دلیل 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  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{CS})$  (مطابق شکل ۴-ج) نسبت به ژلینیت  $(\text{C}_2\text{AS})$  و آنورتیت ( $\text{CAS}_2$ ) توانسته 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  $\text{K}_2\text{O}-10\%\text{CaO}$  همان‌طور که از شکل ۴-ب مشاهده می‌گردد مخلوطی از فازهای



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  $10\text{ درصد CaO}$  شده است.

وضعيت جذب کاتیون نیکل توسط آن مطلوب می‌باشد و در محدوده مورد نظر قرار داد. دلیل جذب در بتونیت 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  $\text{CaO}$  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
کائولن ایرانی (k1) خام	۱/۵۵
کائولن خارجی (k2) خام	۹/۸۵
بنتونیت خام (B)	۲/۰۲
بنتونیت کلسینه شده	۲/۲۲
K1 کلسینه شده	۱/۱۵
K2 کلسینه شده	۲/۰۶
K1+10%CaO	۱/۴۸
K2+10%CaO	۱/۱۱
B+10%CaO	۱/۷۹
K1+20%CaO	۲۵/۱۵
K1+30%CaO	۳۶/۸
K1+40%CaO	۴۲/۶

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

- بتونیت خام، کلسینه شده و حاوی  $10\text{ درصد وزنی CaO}$  هر سه در حدود هم جذب کاتیون نیکل دارند و به نظر می‌رسد که کاربرد خود بتونیت خام برای جذب نیکل از بتونیت کلسینه شده و حاوی  $\text{CaO}$  بهتر می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- دمای مناسب برای کلسیناسیون کائولن زنوز و تایوان  $700^{\circ}\text{C}$  و بتونیت 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  $10\text{ درصد وزنی CaO}$  به متاکائولن خارجی



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. uzel, "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.

## مراجع

- [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.
- [2] س. آهنگری، ر. نقی زاده، ح. ر. 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.