

بررسی خواص جذب کاتیونی ترکیبات بر پایه $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ سنتز شده به روش شیمیایی

سعید آهنگری، رحیم نقی زاده، حمیدرضا رضایی

دانشکده متالورژی و مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

maghizadeh@iusrt.ac.ir

چکیده: آلودگی آب بدلیل فعالیت‌های صنعتی توسط یون‌های فلزات سنگین مسئله مهمی در دنیای امروز می‌باشد که برای رفع آن از روش‌های مختلف مثل استفاده از جاذب‌های کربن فعال، ژئولیت‌ها، ضایعات کشاورزی، محصولات فرعی صنعت و دیگر مواد طبیعی و سنتزی استفاده می‌شود. در این تحقیق آلومینوسیلیکات‌های کلسیمی حاصل از سنتز شیمیایی و کلسینه شده در دماهای مختلف 1000°C - 600°C برای رفع یون نیکل از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. از میان ترکیب‌ها مختلف سنتز شده نمونه کلسینه شده در 600°C دارای $\text{CaO}=40/9$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3=37/2$ ، $\text{SiO}_2=21/9$ درصد وزنی که آمورف بود (کد C2AS-6) برای جذب نیکل مناسب تشخیص داده شد. آزمایش‌های جذب در دمای محیط و نسبت جامد/محلول $0/002 \text{ g/ml}$ با غلظت‌های کاتیون نیکل $70-30 \text{ mg/l}$ در زمان‌های مختلف ۲۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت انجام شد. مدل‌های جذب لانگمویر و DKR تطابق خوبی با نتایج این تحقیق داشتند. ظرفیت ماکزیمم جذب $21/2 \text{ mg/g}$ و انرژی جذب $11/2 \text{ KJ/mol}$ بدست آمد که نشان می‌دهد جذب به صورت تک لایه‌ای از یون‌های نیکل در مواضع مناسب ذرات جاذب C2AS انجام می‌گردد و مکانیزم تبادل یونی نیکل با کلسیم هنگام تماس ذرات جاذب با محلول مسئول کاهش و رفع آلودگی یون نیکل می‌باشد.

کلید واژه: روش شیمیایی، جذب کاتیونی، سیستم $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ، تبادل یونی.

۱- مقدمه

صنایع عمده‌ترین منابع آلاینده مربوط به فلزات سنگین هستند. کارخانه‌هایی از قبیل آبکاری، باتری‌سازی و تولید قطعات الکترونیکی از مهمترین این صنایع هستند. اکثر قریب به اتفاق واحدهای تولیدکننده فاضلاب‌های صنعتی، فاقد سیستم‌های تصفیه هستند و روزانه مقادیر فراوانی فاضلاب صنعتی را وارد محیط زیست یا شبکه‌ی فاضلاب شهری می‌کنند که باعث آلودگی منابع آبی می‌شود [۱]. فلزات سنگین با مکانیزم‌های مختلف، موجب به هم خوردن تعادل در موجودات زنده به ویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده‌ای از عوارض پوستی، مسمومیتی، قلبی و عروقی ایجاد می‌کنند [۲]. روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های کاتیون‌های فلزی نظیر Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} از آب وجود دارد که می‌توان به روش رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی و جذب و تکنولوژی ممبران اشاره کرد. از میان روش‌های فوق، روش جذب به دلیل سادگی، کارایی بالا و قابلیت استفاده از مواد متنوع جاذب، مقبولیت خاصی پیدا کرده است. مواد جاذب مورد استفاده در این روش می‌تواند کربن فعال، مواد حاصل از ضایعات کشاورزی و صنعتی، مواد طبیعی و سنتزی باشند [۳].

مواد بر پایه آلومینوسیلیکات‌های کلسیم (سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)، کائولن‌ها و بنتونیت‌ها می‌توانند جایگزین خوبی برای ژئولیت‌ها در زمینه جذب ترکیب‌های آلاینده از آب باشند به ویژه آنکه تمایل به جذب یون Ca^{2+} توسط ژئولیت‌ها از کاتیون‌های فلزات سنگین مثل یون Ni^{2+} بیشتر می‌باشد. مواد موجود در سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ عمدتاً به صورت آمورف، بلورین لایه‌ای و بلورین داربستی موجود می‌باشند که انواع آمورف و بلورین لایه‌ای آنها، تمایل به جذب کاتیونی بالایی دارند [۴۳]. برای سنتز ترکیبات بر پایه سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ می‌توان از روش مخلوط پودرها یا روش‌های شیمیایی استفاده کرد که در روش مخلوط پودرها از تکلیس CaCO_3 با کائولن [۵] و در روش‌های شیمیایی از نیترات‌های آلومینیوم و کلسیم آبدار به همراه تیراتیل ارتوسیلیکات (TEOS) [۴] استفاده شده است. محصول حاصله از روش‌های فوق فازهای آمورف یا بلورین آنورتیت $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)$ با ترکیب تئوری درصد وزنی $\text{CaO}=20/2\%$ و $\text{Al}_2\text{O}_3=36/6\%$ و $\text{SiO}_2=43/2\%$ ، ژلنیت $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2)$ ، با ترکیب تئوری درصد وزنی $\text{CaO}=40/9\%$ و $\text{SiO}_2=21/9\%$ و $\text{Al}_2\text{O}_3=37/2\%$ به همراه فازهای فرعی بوده است.

بررسی جذب کاتیون‌ها توسط ترکیب‌های مختلف آلومینو سیلیکات کلسیم از جنبه‌های مختلف مهم می‌باشد. تأثیر پارامترهای مختلف سنتز مثل نسبت اجزاء، pH و دمای تکلیس بر نوع فازهای تشکیل شده از نظر شکل بلوری (لایه‌ای یا داربستی) و همچنین آمورف بودن آن اهمیت فراوانی دارد و بر روی میزان جذب آلاینده‌ها تأثیر مهمی دارد. هنگام تماس مواد سنتز شده با آب‌های حاوی آلاینده‌های مختلف بررسی سینتیکی جذب آلاینده‌ها می‌تواند کمک فراوانی به ارزیابی قابلیت آلومینوسیلیکات کلسیم سنتز شده برای پالایش آب‌های آلوده صنعتی بکند. در این تحقیق سه نوع ترکیب که نزدیک به ترکیب‌های تئوری ژلنیت، آنورتیت و یک ترکیب میانه آنها بود انتخاب شد و از روش سل-ژل نمونه‌ها تهیه گردید و پس از تکلیس و انتخاب نمونه مناسب جذب نیکل از محلول تهیه شده بررسی شد و روابط جذب برای آنها به کار رفت. از نظر انواع ترکیب، روش و نوع مطالعه جذب نکات جدید در این پژوهش مدنظر قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از سه ماده اولیه اصلی نیترات کلسیم چهار آبه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$ جهت تامین اکسید کلسیم و نیترات آلومینیوم نه آبه $\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ جهت تامین اکسید آلومینیوم و تتراتیل ارتوسیلیکات $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ برای تامین اکسید سیلیسیم استفاده شد. تمامی مواد فوق از شرکت مرک تهیه شده بود. میزان هرکدام از مواد بر اساس میزان اکسیدهای مورد نیاز جدول یک محاسبه شد. مواد مورد نیاز برای تهیه ده گرم از ترکیب نهایی به صورت جداگانه در ۳۰ میلی لیتر از محلول اتانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه همزده شد تا محلول کاملاً شفاف به دست آید. سپس این سه محلول با هم در یک بشر مخلوط شدند و محلول حاصله توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه همزده شد. در مرحله بعد، به محلول آماده شده آمونیاک به صورت قطره قطره اضافه گردید تا (pH=10) تثبیت گردد و ژل تشکیل گردد. ژل تشکیل شده جهت aging به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد و سپس به ترتیب ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک کردن، یک توده ی پفکی ایجاد شد که

پس از خرد کردن در دماهای بین ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت سه ساعت حرارت داده شدند. نمونه‌های به دست آمده براساس نسبت‌های متفاوت سه اکسید $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ و درجه‌ی حرارت‌های تکلیس ۶۰۰ و ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد دسته‌بندی شده و الگوی پراش اشعه X آنها، توسط دستگاه Siemens-D500 با تشعشع CuK_α و فیلتر نیکل تهیه گردید که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. برای بررسی بیشتر، یک نمونه خشک شده مورد بررسی توسط آنالیز حرارتی DTA+TG با دستگاه شرکت NETZSCH مدل STA 409PC با سرعت گرمایشی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، در محیط هوا قرار گرفت. تغییرات ساختمانی و پیوندها از آنالیز طیف سنجی جذب مادون قرمز انتقالی فوری (FTIR) در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با دستگاه Bruker بررسی گردید. برای بررسی ریزساختاری یک نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN(SEM+EDX) مدل Vega انجام گردید.

جدول ۱- درصد اکسیدها (%Wt) در نمونه‌های مختلف

کد نمونه	CaO	Al_2O_3	SiO_2
CAS	۲۵/۷	۴۶/۸	۲۷/۵
CAS ₂	۲۰/۲	۳۶/۶	۴۳/۲
C ₂ AS	۴۰/۹	۳۷/۲	۲۱/۹

برای آزمایش جذب نیکل، با انحلال سولفات نیکل مرک در آب مقطر محلول‌های (mg/l) ۳۰ تا ۷۰ تهیه شد. آزمایش به صورت بچی و به صورت مخلوط کردن ۰/۱ گرم از پودرهای کلسینه شده دارای اندازه ذرات زیر مش ۳۲۵ با ۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی یون نیکل با غلظت‌های (mg/l) ۳۰ تا ۷۰ تحت همزن با سرعت ۱۰۰rpm در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن با استفاده از کاغذ صافی نمونه‌های جاذب از محلول حاوی یون نیکل جدا شد و میزان Ph و میزان یون نیکل باقیمانده درون محلول با استفاده از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (AAS) مدل Instrument 990PG اندازه‌گیری شد. از آنجایی که خود صافی نیز می‌تواند مقدار جزئی یون نیکل جذب کند، با عبور محلول‌های آماده شده اولیه (بدون آزمایش جذب) از صافی میزان جذب توسط صافی (در این آزمایش میزان ۲/۵mg/l) به دست آمده و از میزان جذب کل کم می‌گردد.

جدول ۲- دسته بندی نمونه‌ها براساس دمای تکلیس و فازهای ایجادشده

نمونه	CAS-۶	CAS-۸	CAS-۱۰	CAS ₂ -۶	CAS ₂ -۸	CAS ₂ -۱۰	C ₂ AS-۶	C ₂ AS-۸	C ₂ AS-۱۰
فاز اصلی	آمورف	آمورف	ژلنیت و آنورتیت	آمورف	آمورف	آنورتیت	آمورف	ژلنیت	ژلنیت

بسته به پارامترهای مهم یعنی فازهای به وجود آمده در نمونه‌ها در اثر تکلیس، میزان جذب یون نیکل و pH نهایی پس از ۲۴ ساعت هم خوردن محلول و نمونه، نمونه‌ی جاذب مورد نظر برای ادامه آزمایش جذب به منظور کاربرد و ارزیابی معادلات ایزوترم جذب انتخاب گردید. بنابراین معیار ما برای انتخاب نمونه ی جاذب مناسب، نمونه‌ای با میزان جذب بالا، آمورف و دارای pH تعادلی کمتر بود. از معادلات ایزوترم و منحنی‌های مربوط به آن پارامترهای جذب و مکانیزم آن مورد بررسی قرار گرفت.

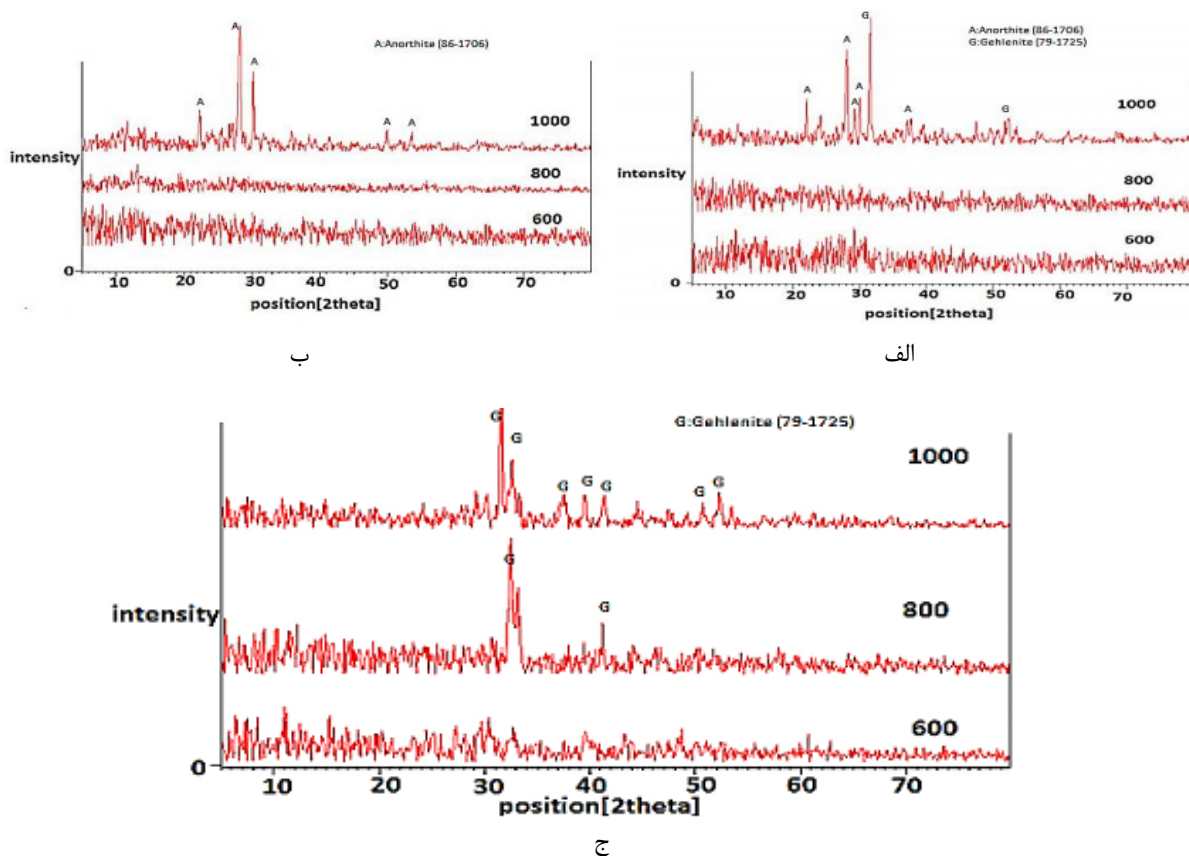
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نمونه‌های سنتز شده

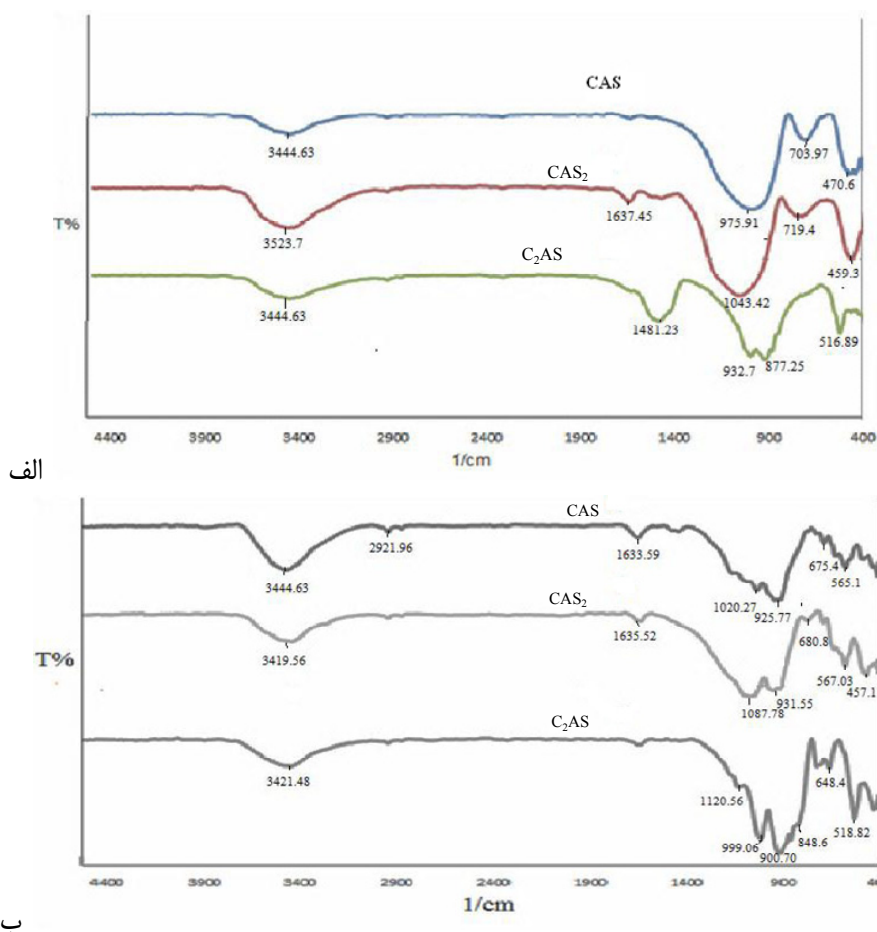
در شکل ۱، الگوی پراش اشعه X سه نمونه با کدهای CAS, CAS₂, C₂AS در دماهای ۱۰۰۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت در اتمسفر معمولی آورده شده است. نتایج شناسایی فازها در جدول ۲ با مشخص کردن دمای تکلیس در کدها به صورت تقسیم به صد بعد از کد، مثل CAS-6 مربوط به دمای تکلیس ۶۰۰ درجه سانتیگراد، آورده شده است. با توجه به درصدی اجزاء اکسیدی در فرمول‌ها (جدول ۱) و روش سل-ژل انتخابی، انتظار می‌رود که ابتدا در همه نمونه‌ها فاز آمورف ظاهر گردد و سپس فازهای بلورین لایه‌ای با داریستی آنورتیت در نمونه CAS₂، ژلنتیت در نمونه C₂AS و مخلوط آنورتیت و ژلنتیت در نمونه CAS بعنوان فازهای اصلی ظاهر گردد که نتایج الگوی پراش اشعه X شکل ۱ نیز موید آن می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه‌های CAS و نمونه CAS₂ تبلور مناسب در دماهای تکلیس ۱۰۰۰°C و در نمونه C₂AS در ۸۰۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. وجود فاز آمورف ابتدایی و سپس تبلور آن نمایشگر احتمالاً وجود ژل تک فاز ابتدایی در نمونه‌های خشک شده می‌باشد. در تهیه‌ی نمونه‌های آلومینوسیلیکات کلسیم از روش رسوبی در ترکیب‌های مشابه CAS₂ مشاهده شده است که تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد فاز آمورف وجود داشته و در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فازهای آنورتیت، ژلنتیت و CaAl₂SiO₆ حاصل شده است. در نمونه‌های شبیه C₂AS تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد فاز آمورف وجود داشته است که در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد فاز ژلنتیت و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فازهای ژلنتیت، CAS و ولاستونیت (CaSiO₃) حاصل شده است [۴]. در تهیه نمونه‌های آلومینوسیلیکات کلسیم از روش مخلوط پودرهای کائولن و کلسیت با ترکیب شبیه CAS₂ پس از تکلیس در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد فاز آمورف و سپس در ۹۰۰ درجه سانتیگراد ژلنتیت به همراه مقدار جزئی آنورتیت حاصل شده است [۳]. تشکیل فاز میانی ژلنتیت در مطالعه فوق را به شباهت ساختاری آن با متاکائولینیت نسبت داده‌اند و با آسیاب پراثری ترکیب فوق، تشکیل آنورتیت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد تشویق شده است [۳].

نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که قبلاً در الگوهای پراش اشعه X (شکل ۱) ذکر شده، نمونه‌های CAS و CAS₂ در دمای تکلیس ۸۰۰ درجه سانتیگراد، فاز آمورف می‌دهند ولیکن در نمونه C₂AS فاز ژلنتیت متبلور می‌شود. شکل ۲-الف نشان می‌دهد که طیف‌های نمونه‌های CAS و CAS₂ شبیه هم و با طیف C₂AS تفاوت آشکاری دارند. اصولاً با تبلور فاز آمورف یا تغییر فاز بلورین، در طیف FTIR تغییراتی در محل پیک، شکل پیک و یا حضور پیک‌های جدید رخ می‌دهد. پیک حوالی ۴۶۵cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های خمشی Si-O-M می‌باشد که M نماینده Si یا Al می‌باشد. پیک حوالی ۷۲۰cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های تتراهدرال Si-O می‌باشد که این پیک‌ها در نمونه‌های CAS و CAS₂ وجود دارد. مهمترین پیک که نماینده آمورف بودن فاز موجود در نمونه‌های CAS و CAS₂ کلسینه شده در ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد پیک پهن و عمیق موجود در حوالی ۱۰۰۰cm⁻¹ می‌باشد که مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و Si-O-Al می‌باشد [۶]. کلیه‌ی پیک‌های حوالی عدد موج ۳۴۰۰cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H آب سطحی و پیک‌های حوالی عدد موج ۱۶۰۰cm⁻¹ ارتعاش‌های خمشی گروه‌های O-H سطحی می‌باشد. با افزایش دمای تکلیس به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مطابق شکل ۲-ب تغییراتی در پیک‌های نمونه‌های CAS و CAS₂ نسبت به دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲-الف) رخ می‌دهد که به دلیل تبلور آنها می‌باشد. از مهمترین این تغییرات می‌توان به ایجاد

پیک‌های متعدد در حوالی عدد موج 1000 cm^{-1} اشاره کرد که مربوط به آرایش‌های منظم یون‌های کلسیم و Al متصل شده به اتصالات Si-O می‌باشد. باندهای مشاهده شده در حوالی 930 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی Si-O موجود در گروه $\text{Si}(\text{OAl}/\text{Ca})_2$ ارتباط داده می‌شود که این گروه در واقع اتصال تتراهدرال Si-O در دو گوشه با پلی‌هدرال‌های Al-O و Ca-O می‌باشد. باندهای مشاهده شده در حوالی $1030-1080\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O در تتراهدرال SiO_4 اشتراک یافته در یک گوشه با پلی‌هدرال‌های حاوی Al یا کلسیم می‌باشد که با گروه $\text{Si}(\text{OAl}/\text{Ca})$ نمایش داده می‌شود [۶]. همانطور که قبلاً نیز ذکر شد فازهای بلورین آلومینوسیلیکات کلسیم به دو صورت عمده لایه‌ای و داریستی وجود دارند که در هر دو حالت تتراهدرال Si و Al متصل به هم وجود دارند و یون‌های کلسیم در مابین ورقه‌ها یا فضاهای خالی شبکه به صورت چندوجهی‌های اکسیژنی وجود دارند. بنابراین در این ترکیب‌ها ارتعاش‌های خاص Ca-O نیز بایستی وجود داشته باشند. باند حوالی 560 cm^{-1} مربوط به ترکیب آنورتیت می‌باشد [۷] که در نمونه‌های کلسینه شده CAS و CAS_2 در 1000 درجه سانتیگراد وجود دارد و در نمونه C_2AS وجود ندارد.



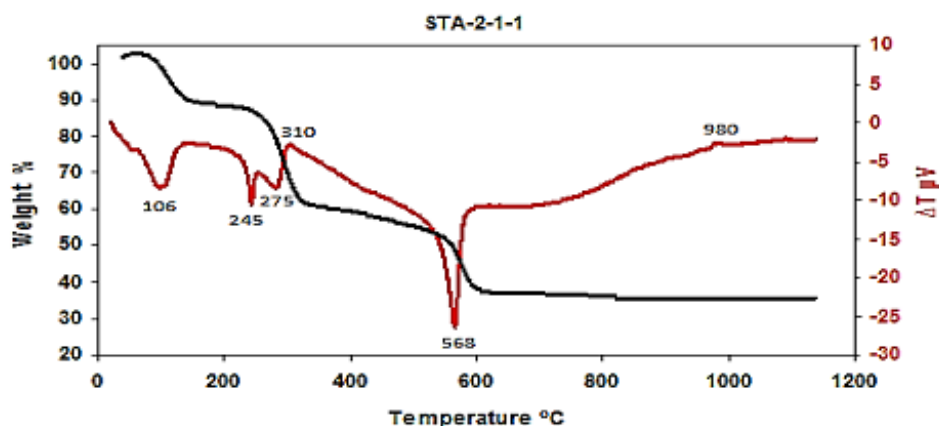
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های مختلف آلومینوسیلیکات کلسیم پس از تکلیس در دماهای مختلف به مدت ۳ ساعت، الف) CAS، ب) CAS_2 ، ج) C_2AS



شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های کلسینه شده در دماهای الف) ۸۰۰°C، ب) ۱۰۰۰°C

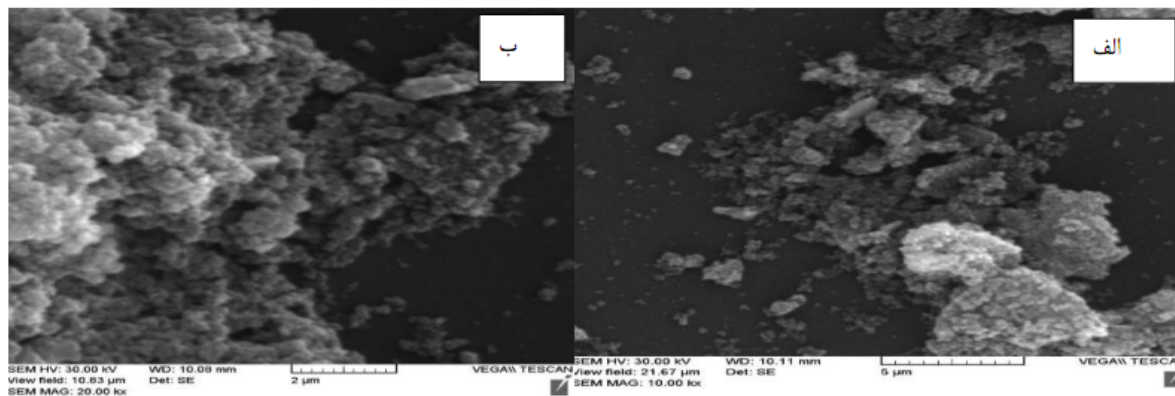
برای بررسی مکانیزم احتمالی تشکیل فازها از ژل C_2AS خشک شده آنالیز حرارتی (DTA+TG) مطابق شکل ۳ تهیه شد. مواد اولیه برای تهیه ژل، نیترات کلسیم و آلومینیوم آبدار، تترا اتیل ارتو سیلیکات و اتانول بود. مطابق شکل ۳ در منحنی DTA چهار پیک گرماگیر به ترتیب در دماهای ۱۰۶ و ۲۴۵ و ۲۷۵ و ۵۶۸ درجه سانتیگراد مشاهده می‌گردد و ضمناً دو پیک گرمازا هم در دماهای ۳۱۰ و ۹۸۰ درجه سانتیگراد قابل مشاهده است. پیک‌های گرماگیر مطابق شکل TG همراه با افت وزنی مجموعاً حدود ۶۲٪ وزنی همراه می‌باشند. پیک گرماگیر حوالی ۱۰۶ درجه سانتیگراد متعلق به خروج آب‌های جذب شده یا اضافی موجود در سیستم ژل می‌باشد. پیک گرماگیر ۲۴۵°C که بدون افت وزنی می‌باشد احتمالاً مربوط به تشکیل فازهایی از دسته هیدروکسیدهای لایه‌ای مثل $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10 H_2O$ می‌باشد [۴]، که احتمال دارد در فرآیندهای سل-ژل یا هم‌رسوبی از نمک‌های حاوی کلسیم و آلومینیوم تشکیل گردد. این فازها در ادامه گرم کردن در حوالی دماهای مربوط به تجزیه‌ی $Ca(OH)_2$ با خروج هیدروکسیدهای آن به فازهایی مثل CaO و $Ca_{12}Al_4O_{33}$ تبدیل می‌گردند و در دمای بالا می‌توانند فازهای آلومینوسیلیکات کلسیمی به وجود آورند. پیک ۲۷۵ درجه سانتیگراد هم متعلق هیدروکسیدزدایی $Al(OH)_3$ موجود در سیستم می‌باشد. پیک گرماگیر ۵۶۸ درجه سانتیگراد متعلق به تجزیه و هیدروکسیدزدایی $Ca(OH)_2$ می‌باشد. پیک گرمازای ۳۱۰ درجه سانتیگراد که با افت وزنی مطابق منحنی TG نیز همراه است متعلق به تجزیه‌ی حرارتی نیترات‌ها و

گروه‌های آلکوکسید حاصل از الکل و تترااتیل ارتوسیلیکات می‌باشد. همانطور که الگوی پراش اشعه ایکس مطابق شکل یک نشان داد کریستالیزاسیون نمونه C_2AS از دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد شروع می‌شود و تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد. به نظر می‌رسد که پیک گرمای دمای ۹۸۰ درجه سانتیگراد مربوط به آن باشد.



شکل ۳- منحنی آنالیز حرارتی DTA+TG نمونه C_2AS

به منظور بررسی اندازه و شکل دانه‌ها، نمونه‌ی پودری C_2AS کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد که می‌تواند نمونه مناسب جهت آزمایش جذب باشد مورد بررسی ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفت. مطابق با شکل ۴ ذرات زیرمیکرونی به صورت آگلومره و با تخلخل زیاد وجود دارند که می‌تواند موجب سطح مخصوص زیاد پودر گردد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی تهیه شده از نمونه C_2AS (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر (ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر

۳-۲- آزمایش جذب و بررسی مدل‌های جذب

در این بخش ابتدا با آزمایش جذب کاتیون نیکل برای همه نمونه‌ها در یک شرایط خاص، نمونه مورد نظر برای بررسی بیش‌تر به منظور مطالعه مدل‌ها یا ایزوترم‌های تعادلی جذب انتخاب می‌گردد. بدین منظور ۰/۱ گرم از نمونه‌های مجزای جدول ۲ در نه آزمایش جداگانه در ۵۰ cc محلول سولفات نیکل ۴۰ mg/l ریخته شد و تحت شرایط هم زدن و دمای ثابت آزمایش جذب به مدت ۲۴ ساعت انجام گردید. پس از پایان آزمایش و جدا کردن مواد جاذب توسط صافی، pH محلول و میزان غلظت نیکل

باقیمانده اندازه گیری شد که نتایج در جدول ۳ آورده شده است. pH اولیه محلول نیکل بلافاصله بعد از ریختن مواد جاذب در آن مابین ۵/۸-۶/۲ اندازه گیری شده بود. پس از ورود مواد جاذب در درون محلول حاوی نیکل، یون های کلسیم از ساختار نمونه های جاذب وارد محلول شده و یون های Ni^{2+} به جای آن جایگزین می گردند. همچنین امکان جذب فیزیکی یون های Ni^{2+} به روی سطح ذرات جاذب نیز وجود دارد. میزان نقش هر کدام از این مکانیزم ها یعنی تبادل یون و جذب فیزیکی توسط ماده جاذب بحث جداگانه ای است. با ورود کلسیم از ماده جاذب آلومینوسیلیکات کلسیمی به محلول، pH محلول تغییر می کند و افزوده می شود. با افزایش pH به بیش تر از مقدار ۸، مکانیزم دیگری نیز در زدودن نیکل از محلول فعال می شود که در واقع نیازی به استفاده از مواد جاذب ندارد و آن مکانیزم رسوب یون نیکل به صورت هیدروکسیدهای نیکل می باشد [۸]. بنابراین چنانچه می خواهیم فقط مکانیزم های ناشی از حضور ماده جاذب در زدودن یون نیکل فعال باشند و مکانیزم رسوب نقش مهمی در آن نداشته باشد، بایستی ترکیب شیمیایی جاذب، ساختمان آن و شرایط تکلیس آن طوری طراحی گردد که pH محلول باقیمانده به زیر عدد ۸ تمایل پیدا کند. با توجه به موارد فوق، نمونه $\text{C}_2\text{AS}-6$ که نمونه آمورف کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتیگراد می باشد و غلظت نیکل باقیمانده در آن نیز کم می باشد به عنوان نمونه جاذب مناسب برای مطالعه مدل های جذب انتخاب شد. نمونه $\text{C}_2\text{AS}-8$ که همان نمونه با تکلیس در ۸۰۰ درجه سانتیگراد و دارای فاز ژلنیت می باشد نیز جذب بالایی از نیکل را احتمالاً به دلیل ساختار لایه ای به نمایش گذاشته است. منتها به دلیل pH بالاتر از ۸ و امکان وجود مکانیزم رسوب در زدودن نیکل علاوه بر مکانیزم های مربوط به ماده جاذب از ادامه مطالعه حذف گردید.

جدول ۳- میزان نیکل جذب شده توسط نمونه ها مختلف و pH محلول باقیمانده
(غلظت اولیه نیکل ۴۰ mg/l، میزان جاذب ۲ g/l، مدت ۲۴ ساعت، دما ۲۵°C)

نمونه	pH نهایی	غلظت نیکل باقیمانده (mg/l)
CAS-6	۸/۷۷	۷/۸۳
CAS-8	۸/۲۲	۷/۹
CAS-10	۸/۲۰	۸/۲
CAS ₂ -6	۸/۷۳	۹
CAS ₂ -8	۸/۳۰	۱۰/۰۲
CAS ₂ -10	۸/۱۹	۱۳/۴
C ₂ AS-6	۷/۸۸	۵/۲
C ₂ AS-8	۸/۱۳	۵
C ₂ AS-10	۸/۲۷	۵/۶

در ادامه از معادلات مختلف پیشنهاد شده برای بررسی نتایج جذب از سه مدل لانگمویر (Langmuir)، فروندلیچ (Freundlich) و DKR (Dubinin-Kaganner-Radushkevich) استفاده شد. هدف از بررسی این معادلات، درک مکانیزم جذب و همچنین

به دست آوردن پارامترهایی است که امکان مقایسه مواد جاذب مختلف را می‌دهد. به این منظور آزمایش جذب بر روی نمونه انتخابی C₂AS-6 در غلظت‌های مختلف اولیه محلول (C₀) نیکل از 30-70 mg/l در مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به حالت تعادلی انجام شد و پس از آن غلظت یون نیکل باقیمانده به عنوان غلظت تعادلی (C_e) در نظر گرفته شد آنگاه Q_e از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۰ و ۹].

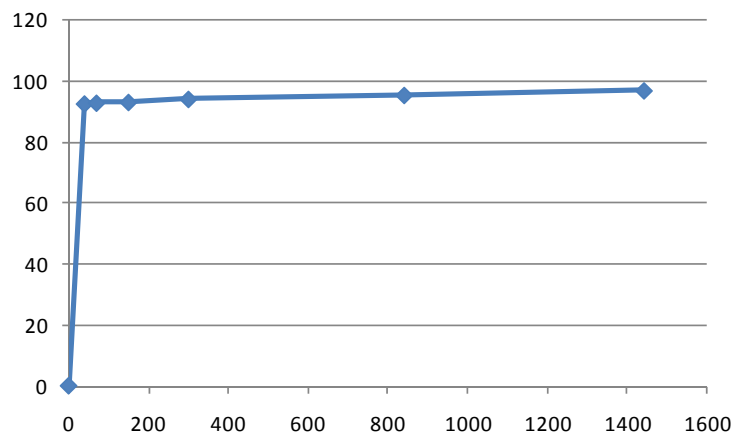
$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{W}$$

در این رابطه C₀ و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی آلاینده (یون نیکل) در محلول (mg/l) و W میزان ماده جاذب در محلول (g/l) (در این تحقیق 2g/l) و Q_e ظرفیت جذب آلاینده (mg/g) توسط جاذب مورد نظر برای هر غلظت اولیه در حالت تعادل می‌باشد. نتایج محاسبه شده Q_e در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- غلظت تعادلی یون نیکل و پارامترهای محاسبه شده پس از آزمایش جذب به مدت ۲۴ ساعت برای ماده جاذب C₂AS-6 در غلظت‌های اولیه مختلف (میزان جاذب ۲ g/l، دما ۲۵°C)

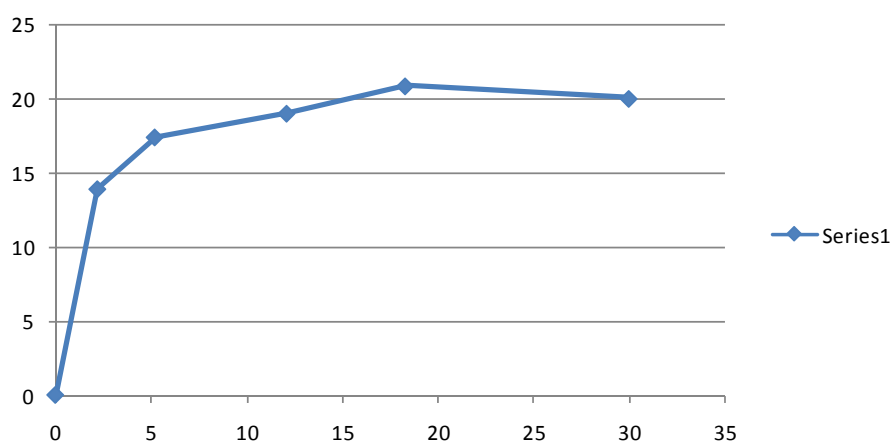
غلظت اولیه یون نیکل (mg/l)	غلظت تعادلی یون نیکل C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	ε(j/mol)
۳۰	۲/۲	۱۳/۹	۹۲۷/۴۰
۴۰	۵/۲	۱۷/۴	۴۳۵/۱۴
۵۰	۱۲/۱	۱۸/۹۵	۱۹۵/۲۶
۶۰	۱۸/۳	۲۰/۸۵	۱۳۰/۳۰
۷۰	۳۰	۲۰	۸۰/۴۳

برای مطالعه سینتیکی آزمایش و محاسبات به همان ترتیب بالا می‌باشد منتها در زمان‌های مشخص قبل از ۲۴ ساعت غلظت نیکل باقیمانده در محلول (C_t) سنجیده می‌شود و به جای Q_e از پارامتر Q_t یعنی قابلیت جذب وابسته به زمان استفاده می‌گردد. با آزمایش‌های متعدد اثبات گردیده است که در آزمایش‌های جذب برای غلظت‌های اولیه ۱۰۰-۲۰ mg/l در دمای ۲۰-۳۰°C و میزان ماده جاذب ۲۰-۲ g/l بعد از حدود ۶۰ دقیقه سرعت جذب آلاینده توسط جاذب کاهش می‌یابد و تقریباً بعد از ۱۲۰ دقیقه، جذب مهمی از آلاینده رخ نمی‌دهد و بنابراین می‌توان ۲۴ ساعت را حالت تعادلی در آزمایش در نظر گرفت [۹-۱۲]. برای کنترل اینکه تعادل در این تحقیق تقریباً در چه زمان‌هایی رخ خواهد داد از سینتیک جذب یعنی ارتباط Q_t با t یا درصد جذب با زمان استفاده شد. آزمایش برای محلول با غلظت اولیه ۴۰ mg/l از آلاینده نیکل و جاذب C₂AS-6 به میزان ۲ g/l انجام شد و در زمان‌های ۲۰ الی ۱۴۴۰ دقیقه غلظت نیکل باقیمانده در محلول اندازه‌گیری شد و سپس درصد جذب محاسبه گردید که نتایج در شکل ۵ آورده شده است. بنابراین می‌توان گفت که حدود ۹۲٪ جذب در ۲۰ دقیقه اولاً آزمایش انجام شده است و تا زمان ۲۴ ساعت یعنی ۱۴۴۰ دقیقه ۴ درصد باقیمانده‌ی جذب انجام می‌گردد. در نتیجه گرفتن زمان ۲۴ ساعت برای مطالعه تعادل‌های جذب در این تحقیق منطقی است.



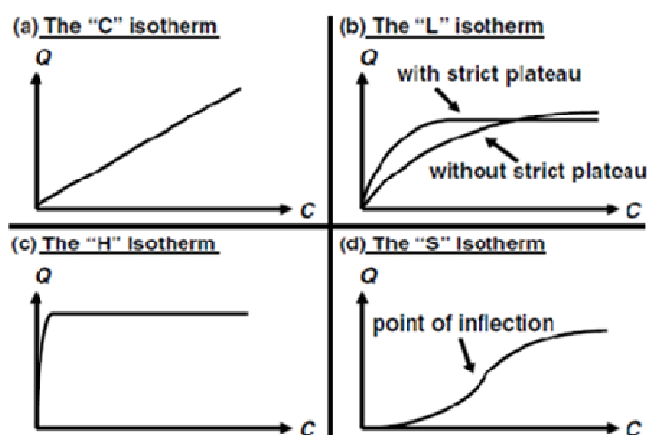
شکل ۵- درصد یون نیکل جذب شده در زمان‌های بین ۲۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه

یکی از روش‌های اولیه ارزیابی در مدل‌های جذب، رسم Q_e (ظرفیت جذب آلاینده نیکل توسط جاذب) بر حسب C_e (غلظت آلاینده نیکل در محلول پس از تعادل و یا زمان ۲۴ ساعت بعد از آزمایش) می‌باشد که در واقع روند جذب با غلظت اولیه را نیز نشان می‌دهد زیرا که در واقع C_e در هر آزمایش به نحوی وابسته به C_0 در آن می‌باشد. در شکل ۶ این منحنی که مشهور به منحنی کیفی جذب می‌باشد رسم شده است. رسم Q_e/Q_s بر حسب C_e/C_s نیز که حالت نرمالیزه شده منحنی شکل ۶ می‌باشد نیز قابل انجام است. Q_s ماکزیمم ظرفیت جذب و C_s غلظت آلاینده در حد حلالیت آن می‌باشد. پس از رسم شکل Q_e بر حسب C_e بحث مربوط به آن از سه طریق دسته‌بندی گیل^۱، تطابق با مدل‌های مختلف جذب مثل فروندلیچ و یا تطابق با مدل اوربیتال مولکولی انجام می‌گردد [۱۳ و ۱۰]. در مدل اوربیتال مولکولی جذب را نتیجه تقابل دو اوربیتال مولکولی مربوط به آلاینده و سطح جاذب می‌دانند که به سمت آرایش پایدار یعنی کم‌ترین حالت انرژی پیش می‌رود. در اینجا شکل ۶ بر اساس دسته‌بندی گیل بررسی می‌شود. در دسته بندی گیل منحنی‌های Q_e بر C_e به چهار نوع کلی C,H,L,S تقسیم می‌شود که در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۶- تغییرات ظرفیت جذب تعادلی با غلظت تعادلی برای نمونه C₂AS-6

¹ Gile



شکل ۷- مدل دسته بندی گیل [۱۰]

با مقایسه شکل ۶ با ۷ می‌توان گفت که نحوه جذب در این تحقیق با ایزوترم‌های L یا H (شکل ۷-b و ۷-c) تقریباً قابل تطبیق است. مطابق بیان مدل گیل در این دو نوع ایزوترم با افزایش غلظت ماده آلاینده در ابتدا شیب جذب افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیش‌تر غلظت آلاینده، شیب کاهش می‌یابد. در هم‌دمای نوع H نسبت به نوع L (شکل ۷) برهم‌کنش مابین آلاینده و جاذب، در غلظت‌های ابتدایی، شدیدتر می‌باشد. این نوع رفتار جذب به دلیل کاهش تعداد مکان‌های جذب در جاذب با افزایش پوشش سطح جاذب توسط آلاینده می‌باشد. در کل به نظر می‌رسد با جذب شدن لایه‌ای از جاذب شونده (آلاینده) در سطح، مکان‌های جذب کننده در جاذب کاهش می‌یابند.

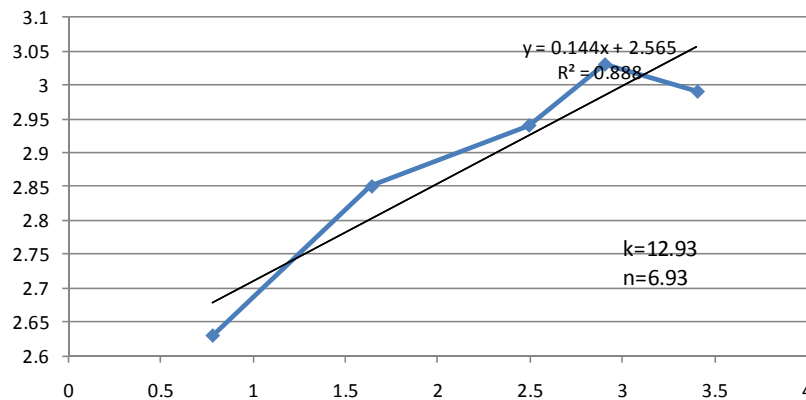
برای بررسی بیشتر فرآیند جذب به منظور ارزیابی دقیق‌تر آن، از جمله تک‌لایه‌ای و یا چندلایه‌ای بودن جذب و تعیین پارامترهای مختلف جذب در ادامه از روابط هم‌دمای فروندلیچ، لانگمویر و DKR استفاده شد.

در مدل فروندلیچ فرض می‌گردد که سطح جاذب هتروژن می‌باشد و مواضع جذب با هم معادل نبوده و تعداد و انرژی مواضع فعال جذب، به صورت توزیع اکسپانسیالی می‌باشد. بنابراین در این مدل، امکان جذب آلاینده‌ها مثل Ni^{2+} به صورت چندلایه بر روی سطح جاذب وجود دارد و پوشش سطح جاذب به طور ریاضی نه واقعی، توسط آلاینده به صورت نامحدود می‌تواند ادامه یابد و حالت اشباع سطح جاذب توسط آلاینده وجود ندارد. در این مدل رابطه زیر برقرار می‌باشد [۱۴].

در این رابطه Q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل یا همان میزان یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب، C_e (mg/l) غلظت باقیمانده یون فلزی در محلول در حالت تعادل و K_f و n ثوابت ایزوترم فروندلیچ می‌باشند. K_f معیاری از ظرفیت جذب و $1/n_f$ معیاری از شدت جذب می‌باشد [۱۴]. در شکل ۸ نمودار هم‌دمای جذب فروندلیچ آورده شده است. ثوابت ایزوترم K_f برابر با $12/93$ و n_f برابر با $6/93$ به دست آمده است. ضریب همبستگی (R^2) برای تطابق نتایج تجربی با این مدل $0/888$ می‌باشد که نمایشگر تطابق خوب نمی‌باشد.

$1/n_f$ برای پودر زغال اکتیو و انواع آلاینده $0/2-0/4$ و رزین و انواع آلاینده $0/5-0/7$ به دست آمده است [۱۳]. K_f/n_f برای

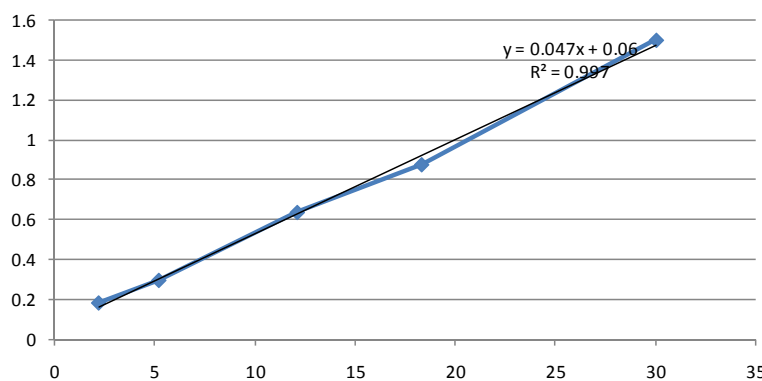
جاذب کربن اکتیو و آلاینده ترکیب‌ها فنولیک $0.8/0.2$ و رزین و آلاینده فنولیک $2-0.4$ به دست آمده است. در این آزمایش K_f/n_f برابر $1/86$ بوده است که به نظر می‌رسد مناسب می‌باشد. ارتباط با حاصلضرب ضریب توزیع انرژی جاذب و ثابت سرعت جاذب دارد و به نظر می‌رسد با افزایش آن، جاذب با شدت بیشتری رخ می‌دهد [۱۳].



شکل ۸- نمودار هم‌دمای جاذب فروندلیچ برای جاذب یون نیکل از محلول توسط نمونه C₂AS-6

در مرحله بعد مدل لانگمویر بر روی نتایج آزمایش‌های موجود در جدول ۴ امتحان گردید که نتیجه آن در شکل ۹ آورده شده است. مدل ایزوترم جاذب لانگمویر بر این اساس به دست آمده است که سطح جاذب هموژن و دارای انرژی یکسان است و جاذب به صورت تک لایه از مولکول‌های آلاینده رخ می‌دهد که می‌تواند به حد اشباع یا همان ماکزیمم جاذب برسد [۱۴] رابطه لانگمویر به صورت زیر است.

در رابطه فوق C_e (mg/l) غلظت تعادلی یون‌های آلاینده مثل Ni^{2+} در محلول، Q_e (mg/g) ظرفیت جاذب در حالت تعادل، Q_m ماکزیمم ظرفیت جاذب (mg/g) یا پارامتر نمایشگر پوشش کامل تک لایه‌ای از آلاینده بر روی جاذب، b (l/g) ثابت انرژی نمایشگر گرمای جاذب یا انتالپی جاذب می‌باشد.



شکل ۹- نمودار هم‌دمای جاذب لانگ مویر برای جاذب یون نیکل از محلول توسط نمونه C₂AS-6

با رسم C_e/Q_e نسبت به C_e مطابق شکل ۹، ثوابت لانگمویر Q_m برابر $21/18$ (mg/g) و b برابر $0/78$ (l/g) به دست می‌آید. برای مقایسه ظرفیت جذب Ni^{2+} توسط مواد جاذب مختلف بررسی شده در منابع مختلف در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم Ni^{2+} بر روی مواد جاذب مختلف

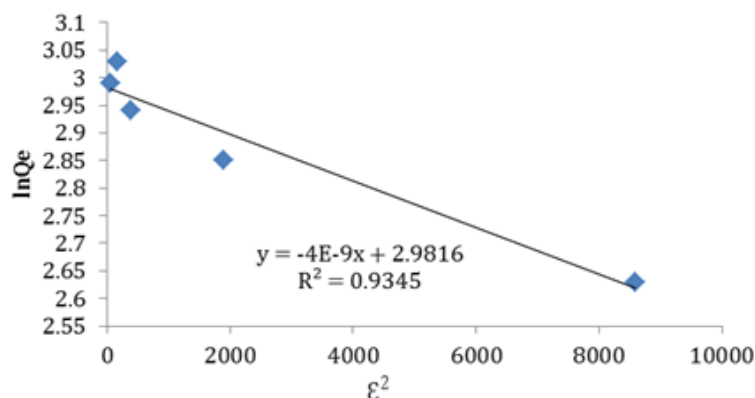
جاذب	مرجع
گل قرمز	۱۵
آلجینات کلسیم	۱۰/۵
هیدروکسید آپاتیت نانو	۴۰
آمورف $CaAl_2Si_2O_8$	۲۱/۴
آمورف $CaAl_2Si_2O_8$	۲۹/۴
تحقیق حاضر	۲۱/۲

با توجه به جدول ۵ به نظر می‌رسد که آلومینوسیلیکات کلسیمی سنتز شده در این تحقیق در حدود آلومینو سیلیکات‌های سنتز شده توسط دیگران ظرفیت ماکزیمم جذب دارد و از برخی مواد جذب بیش‌تری از یون نیکل و از نانو هیدروکسید آپاتیت جذب کم‌تری دارد. ضریب همبستگی نمودار هم دمای جذب لانگمویر با اعداد تجربی حاصل از این تحقیق $0/997$ می‌باشد که نمایشگر تطبیق خوب نتایج این تحقیق با مدل لانگمویر می‌باشد. در نتیجه می‌توان گفت که جاذب آلومینوسیلیکات کلسیم آمورف سنتز شده توسط این روش، یون‌های Ni را به صورت تک لایه‌ای جذب می‌کند. به منظور تشخیص نوع مکانیزم جذب شیمیایی یا فیزیکی از مدل ایزوترم DKR استفاده می‌شود. رابطه این مدل به شرح زیر است [۱۶-۱۵].

در این رابطه Q_e تعداد یون‌های فلزی آلاینده جذب شده بر واحد وزن جاذب در حالت تعادل (mol/g)، Q_m ماکزیمم ظرفیت جذب یا ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه‌ای از یون‌های فلزی آلاینده یا ظرفیت جذب ماکزیمم تئوری نمایشگر حد اشباع ماده جاذب به واسطه حجم کلی ویژه تخلخل‌های میکروسکوپی موجود در جاذب، B_D ضریب جذب وابسته به انرژی متوسط جذب (mol^2/KJ^2) ، ϵ پتانسیل Polanyi می‌باشد که از رابطه زیر حاصل می‌شود [۹ و ۱۱]

در این رابطه R ثابت گازها $(8/314 KJ/mol.k)$ ، T دمای مطلق و C_e (mol/l) غلظت تعادلی می‌باشد. با اطلاعات جدول ۴ می‌توان نمودار LnQ_e بر حسب ϵ^2 را مطابق شکل ۱۰ برای نمونه جاذب C_2AS-6 در معرض محلول‌های حاوی یون نیکل بعد از آزمایش به مدت ۲۴ ساعت رسم کرد و از شیب منحنی B_D یا ثابت مدل DKR یا همان ضریب وابسته به انرژی متوسط جذب را پیدا کرده و سپس از رابطه زیر انرژی جذب که نمایشگر مکانیزم جذب خواهد بود پیدا کرد.

در این رابطه E انرژی جذب (KJ/mol) و در واقع انرژی آزاد جذب یک مول از آلاینده هنگام انتقال از درون محلول به سطح ذره جاذب می‌باشد. انرژی جذب در این تحقیق $11/18 \text{ KJ/mol}$ برای جذب نیکل به سطح $\text{C}_2\text{AS}-6$ حاصل شد. این انرژی برای جذب Ni^{2+} بر روی سطح نانو هیدروکسید آپاتیت $9/12 \text{ KJ/mol}$ [۹] و برای سطح آلومینوسیلیکات آمورف $22/3 \text{ KJ/mol}$ [۳] گزارش شده است. با استفاده از اطلاعات موجود در منابع [۹ و ۳] چنانچه انرژی زیر 8 KJ/mol باشد نوع جذب فیزیکی، و چنانچه $8-16 \text{ KJ/mol}$ باشد نوع جذب تبادل یونی، و بالای 16 KJ/mol نوع جذب شیمیایی خواهد بود. بنابراین برای نمونه $\text{C}_2\text{AS}-6$ سنتز شده در این تحقیق برای جذب نیکل، نوع جذب از نوع تبادل یونی می‌باشد.



شکل ۱۰ - نمودار مدل DKR برای جذب یون نیکل از محلول توسط نمونه $\text{C}_2\text{AS}-6$

۴- نتیجه‌گیری

سه ترکیب در سیستم $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ با روش شیمیایی و با استفاده از نیترات‌های کلسیم و آلومینیوم آبدار و تترااتیل ارتو سیلیکات سنتز شد و پس از تکلیس در دماهای $600-1000^\circ\text{C}$ به مدت سه ساعت از نظر فازی، ریزساختاری و جذب کاتیون نیکل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کلیه نمونه‌های کلسینه شده در 600°C و 800°C بجز نمونه غنی از CaO (C_2AS) آمورف بودند که در 1000°C به انواع فازهای آنورتیت یا ژلنیت یا مخلوط آنها بلورینه شدند. بررسی ابتدایی جذب بر روی تمام نمونه‌ها نشان داد که نمونه C_2AS آمورف کلسینه شده در 600°C حاوی $\text{CaO}=40/9\%$ ، $\text{SiO}_2=21/9\%$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3=37/2\%$ (نزدیک به ترکیب تئوری ژلنیت)، نمونه مطلوب‌تری برای جذب آلاینده نیکل در محلول آبی می‌باشد. بررسی سینتیکی جذب نشان داد که حدود 92% جذب یون نیکل از محلول آبی در همان بیست دقیقه اول تماس جاذب C_2AS با محلول رخ می‌دهد و در مدت ۲۴ ساعت جذب به حالت تعادل می‌رسد. رسم تغییرات ظرفیت جذب با غلظت‌های تعادلی مختلف حاصل از غلظت اولیه مختلف نیکل در آب ($30-70 \text{ mg/l}$) نشان داد که تا غلظت 50 mg/l این ترکیب ظرفیت جذب مناسبی دارد. تطابق اطلاعات تجربی با مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و DKR نشان داد که تطبیق نتایج با مدل‌های لانگمویر و DKR بسیار خوب می‌باشد. از مدل لانگمویر ظرفیت جذب ماکزیمم یون نیکل $21/2 \text{ (mg/g)}$ بدست آمد که در

مقایسه با مواد مشابه مطلوب می‌باشد. تطبیق مناسب این مدل با نتایج این تحقیق نمایشگر جذب هموزن و تک لایه‌ای برای یون‌های نیکل در مواضع ذرات جاذب C_2AS می‌باشد. از مدل DKR انرژی جذب برابر $11/2 \text{ KJ/mol}$ بدست آمد که نشان می‌دهد مکانیزم تبادل یونی هنگام تماس ذرات C_2AS با محلول حاوی نیکل مسئول اصلی رفع آلاینده‌گی آن از آب می‌باشد.

مراجع

- [1] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review", *Bioresource Technology*, 2008, 99, pp. 6709–6724
- [2] حسین قاسمی مبتکر، حسین کاظمیان، علی ملکی‌نژاد، علی اصغر زینالی و محمدرضا پاکزاد، "بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه سازی شده"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۲۴، ۱۳۸۴، ص ۶۱–۵۱.
- [3] M. S. Saghian, R. Naghizadeh, H. Sarpoolaky "Cation uptake properties of calcium aluminosilicate" *Iranian Journal of Materials Science & engineering* vol. 10, 2013, pp. 37-45
- [4] K. Okada, M. Shimazu, Y. Kameshima, A. Nakajima and K. J. D. MacKenzie "Simultaneous uptake of Ni^{2+} , NH_4^{+} and PO_4^{3-} by amorphous $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ compounds" *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 2007, pp. 229–238.
- [5] محمدصادق ساقیان، رحیم نقی‌زاده، حسین سرپولکی، "بررسی تشکیل فازهای مختلف در فرآیند کلسینه شدن مخلوط کائولن و کلسیت"، *جلد ۲۵، ۱۳۹۲، ۴، ص ۲۴–۱۵*، *نشریه مهندسی متالورژی و مواد*.
- [6] D. P. Mukherjee, S. K. Das "SiO₂-Al₂O₃-CaO glass-ceramics: Effects of CaF₂ on crystallization, microstructure and properties" *ceramics international* 39, 2013, pp. 571-578
- [7] S. Onisei, Y. Pontikes, T. V. Gerven, G. N. Angelopoulos, T. Velea, V. Predica, P. Moldovan "Synthesis of inorganic polymers using flyash and primary lead slag" *Journal of Hazardous materials* 205-206, 2012, pp. 101-110
- [8] Z. A. Al-Anber, M. A. S. Mex "Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by olive cake in a batch system" *J. chem. Soc.* 52(2), 2008, pp. 108-115
- [9] Mobasherpour, E. Salahi and M. Pazouki, "Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study", *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 2011
- [10] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, and V. Krimissa "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement" *Applied Geochemistry*, 22, 2007, pp. 249–275.

- [11] P. S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan "Adsorption of dye from aqueous solution by cushew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics, and thermodynamics of interaction" *Desalination*, 251, 2010, pp 52-60
- [12] V. Kumar Jha, Y. Kameshima, K. Okada, K. J. D. Mackenzie "Ni²⁺ Uptake by amorphous and crystalline $Ca_2Al_2SiO_7$ synthesized by solid-state reaction of kaolinite" *separation and purification Technology* 40, 2004, pp 209-215
- [13] Y. Otake, N. Kalili, T. H. Chang, E. Feruya "Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties" *Separation and purification Technology* 39, 2004, pp 67-72
- [14] O. Abdelwahab., and N. K. Amin. "Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies." *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 39 (2013): 215-223.
- [15] I. Zouboulis, and Konstantinos A. Kydros. "Use of red mud for toxic metals removal: the case of nickel." *J. Chem Technol and Biotechnol* 58.1 (1993): 95-101.
- [16] C. Huang, C. Ying-chien, L. Ming-Ren. "Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by palletized biopolymer" *J. Hazard. Mater* 45, 1996, pp 265-267