Archive of SID

یک روش اقتصادی جدید برای تهیه سیلیکات‌های قلیایی محلول در آب از ماده اولیه کوارتز

حسن حدادزاده*+، حمیده سراوانی، فرهاد نقی زاده، علیرضا رضوانی
زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۶۷۴-۹۸۱۳۵

چکیده: در این تحقیق، یک روش اقتصادی جدید برای تولید سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات از کوارتز معدن بزمان استان سیستان و بلوچستان ارایه شده است. مزیت این روش نسبت به روش‌های کلاسیک تولید سیلیکات‌های قلیایی در این است که دمای واکنش به‌شدت کاهش داده شده است. در نتیجه، می‌توان این ترکیب‌های مهم و پر کاربرد را با هزینه کمتری تولید کرد. ماده اولیه‌ی کوارتز به‌وسیله‌ی روش‌های XRF و XRD و مقطع‌گیری مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که سنگ معدن بزمان دارای خلوص متوسط ۹۸/۹ درصد از SiO_2 است. سنگ‌های کوارتز پس از آسیاب شدن و دانه‌بندی با قلیای مناسب و مواد افزودنی مخلوط و در کوره الکتریکی حرارت داده شد. روش تولید بهینه شده و در نهایت بازده تولید سیلیکات قلیایی به ۹۰ درصد ارتقاء داده شد. در این روش جدید، دمای واکنش در محدوده $300<T<400$ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد که در مقایسه با روش‌های کلاسیک که $T > 1000$ درجه سانتی‌گراد است، کاهش دمای واکنش قابل توجه است. کیفیت و خلوص فراورده‌های به‌دست آمده به‌وسیله روش XRF و XRD بررسی شد.

واژه های کلیدی: سیلیکات‌های قلیایی، کوارتز، سیلیس، لیچینگ، پراش پرتو ایکس.

KEY WORDS: Alkaline silicates, Quartz, Silica, Leaching, XRD.

مقدمه

سیلیکات‌ها یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های صنعتی سیلیسیم هستند. در این میان، سیلیکات‌های قلیایی را می‌توان از واکنش بین سیلیس (SiO_2) با انواع قلیاها مانند سود، پتاس و کلسیم اکسید در دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره الکتریکی و یا کوره‌های دوار تهیه کرد.

$$SiO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3+H_2O \qquad (1)$$

سیلیکات‌های قلیایی سدیم، پتاسیم و کلسیم از جمله مهم‌ترین و پرکاربردترین سیلیکات‌ها محسوب می‌شوند. سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات در آب محلول هستند ولی کلسیم سیلیکات در آب نامحلول است. سیلیکات‌های قلیایی در صنایع تولید شیشه، سرامیک، مواد شوینده، سورفکتنت‌ها، چسب، رنگ، انواع رزین، سیمان، زئولیت و سیلیکاژل کاربرد دارند. همچنین از آنها به عنوان کاتالیست در فرایندهای پالایشگاهی استفاده می‌شود [۱۳-۱].

روش‌های معمول تولید سیلیکات‌های قلیایی به دمای بسیار بالا (درجه سانتی‌گراد $T>1000$) نیاز دارند، در نتیجه هزینه زیادی برای تامین انرژی لازم برای انجام واکنش صرف می‌شود. با توجه به این‌که صرفه جویی در انرژی و وقت، از ارکان مهم صنایع مدرن محسوب می‌شوند، بنابراین، لازم است که روش‌های کلاسیک تولید سیلیکات های قلیایی مورد بازنگری و اصلاحات قرار گیرند.

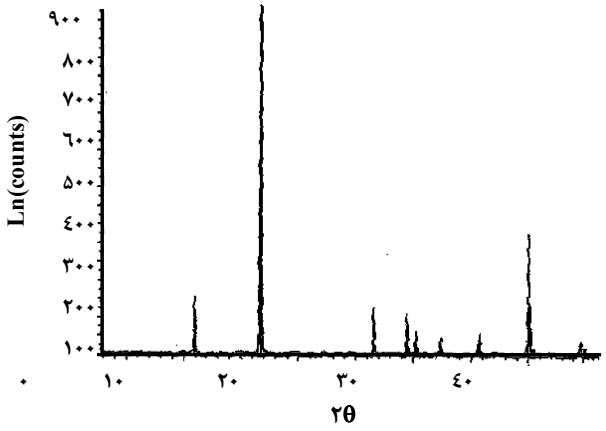
www.SID.ir

Archive of SID

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: hadad@hamoon.usb.ac.ir

قبلی، یک روش اقتصادی برای تولید $SiCl_4$ از آلیاژ فرو سیلیسیم ایران ارایه شد که تولید تترامتیل اورتوسیلیکات



شکل ۱ـ الگوی XRD نمونه های سیلیس بزمان (الگوی XRD به‌طور کامل با نمونه مرجع کوارتز خالص مطابقت دارد).

(TMOS) و تترا اتیل اورتو ـ سیلیکات (TEOS) از ماده اولیه $SiCl_4$ نیز در این گزارش ارایه شده است [۱۴]. در پژوهش حاضر، برای نخستین‌بار یک روش اقتصادی جدید برای تولید سیلیکات‌های قلیایی محلول در آب شامل سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات از سنگ معدن کوارتز معادن بزمان در استان سیستان و بلوچستان گزارش شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

در این تحقیق تمام مواد شیمیایی مورد استفاده، از بالاترین درجه خلوص برخوردار بودند. سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، سدیم کربنات و سدیم کلرید از شرکت مرک(Merck) آلمان خریداری شد. ماده اولیه کوارتز از معدن سیلیس بزمان واقع در ۳۵۰ کیلومتری شهر زاهدان استخراج شد. قطعه‌های سنگ معدن کوارتز به وزن تقریبی ۴ تا ۵ کیلوگرم و به رنگ سفید شیری یکنواخت بودند که به‌وسیله‌ی سنگ شکن به قطعه‌های ۱۰۰ تا ۲۰۰ گرمی خرد شده و آنگاه به‌وسیله‌ی آسیاب گلوله ای مدل Arm field با گلوله‌های سرامیکی پودر شد. پودر به‌دست آمده به‌وسیله الک (مش ۱۰۰ تا ۲۰۰) دانه بندی شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل BRUKER D۸ AVANCE (ساخت آلمان) برای ثبت پراش پودر کوارتز و فراورده‌های سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات استفاده شد.

جدول ۱ـ نتیجه‌های تجزیه فلورسانس پرتو ایکس کوارتز معدن بزمان.

w/w درصد	ترکیب
۹۸/۹	SiO_2
۰/۰۶۳	MgO
۰/۱۴	Na_2O
۰/۵۲	Al_2O_3
۰/۱۱	CaO
۰/۰۹۵	K_2O
۰/۰۲۰	Cr_2O_3
۰/۰۱۸	MnO_2
۰/۰۰۳	Fe_2O_3

دستگاه Rheometric Scientific مدل STA-۱۵۰۰ (ساخت انگلستان) برای ثبت نتیجه‌های TGA استفاده شد. از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) Philips مدل PW۲۴۰۴ (ساخت هلند) برای تجزیه کمی نمونه های پودر کوارتز و سیلیکات‌های سدیم و پتاسیم استفاده شد. همچنین از کوره الکتریکی ATBIN مدل ALF۱۸ (ساخت ایران) مجهز به ترمو کوپل Type K(NiCr-Ni) با غلاف سرامیکی برای حرارت دادن نمونه‌ها استفاده شد. بوته‌های مورد استفاده برای حرارت دادن نمونه ها همگی از جنس فولاد زنگ نزن (۸–۱۸) به حجم تقریبی ۵۰۰سانتی‌متر مکعب هستند.

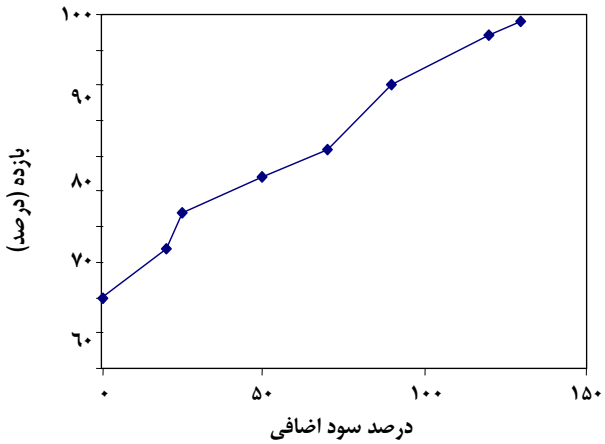
تجزیه کمی و کیفی ماده اولیه

در این تحقیق از سنگ کوارتز معدن بزمان به‌عنوان ماده اولیه استفاده شده و پودر کوارتز به‌وسیله‌ی روش‌های XRF و XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD نمونه‌های معدن بزمان با الگوی مرجع کوارتز خالص به‌طور کامل مطابقت دارد (شکل ۱). بنابراین، سیلیس موجود در این نمونه‌ها به شکل بلورین کوارتز است.

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌های تجزیه XRF تعداد ۱۰ نمونه متفاوت سیلیس بزمان نشان داد که خلوص این معدن بسیار بالاست. درصدهای وزنی متوسط ترکیب‌های موجود در نمونه‌های سیلیس بزمان که به‌وسیله XRF به‌دست آمده در جدول ۱ اشاره شده است.



شکل ۲ـ نمودار ارتباط درصد سود اضافی با بازده تولید سدیم سیلیکات در دمای ثابت ۱۰۵۰درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه.

معدن بسیار موثر است. بالا بودن درصد این نوع اکسیدها در ماده اولیه باعث ایجاد رنگ نامطلوب در سیلیکات‌های قلیایی و در نتیجه کاهش کیفیت آنها می‌شود. بنابراین، کوارتز بزمان یک ماده اولیه بسیار عالی برای تهیه انواع سیلیکات‌های قلیایی با کیفیت و خلوص صنعتی مورد نیاز است.

همچنین مطالعه‌های پترولوژی نیز روی نمونه‌های سنگ معدن سیلیس بزمان صورت گرفت. نتیجه این مطالعات نشان داد که :

۱ـ مقطع بسیار نازک تمام نمونه‌ها از نوع کوارتز است.

۲ـ در زیر نور معمولی تمام مقطع نمونه‌ها بی‌رنگ بوده و فاقد کلیواژ و تجزیه‌شدگی است. هم‌چنین بیرفرژانس ضعیفی نیز وجود دارد.

۳ـ در زیر نور قطبیده تمام مقطع نمونه ها دارای رنگ خاکستری بوده و هیچ‌گونه ماکلی در آنها وجود ندارد.

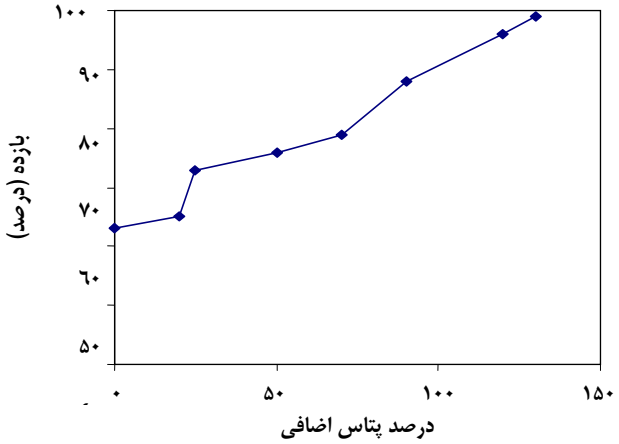
نتیجه نهایی این مطالعه‌ها، وجود کوارتز با کیفیت بالا را در این معدن نشان می‌دهد. به‌علت خشک بودن شرایط اقلیمی در معدن بزمان، میزان رطوبت سنگ معدن بسیار پایین است. درصد

نتیجه‌های موجوددر جدول ۱ نشان می‌دهند که میزان اکسیدهای آهن، کروم و منگنز در کوارتز معدن بزمان بسیار ناچیز است. این موضوع در کیفیت فراورده‌ی سیلیکات به‌دست آمده از کوارتز این

رطوبت نمونه‌های بزمان اندازه‌گیری شد که متوسط رطوبت در این نمونه‌ها ۰/۰۱ درصد وزنی است.

تهیه سیلیکات‌های سدیم و پتاسیم در مجاورت قلیای اضافی در دمای ثابت

ابتدا شرایط واکنش پودر کوارتز در مجاورت مقدار اضافی قلیا بررسی شد. برای این منظور، تعدادی آزمایش با درصدهای اضافی NaOH یا KOH در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام و بازده



شکل ۳ ـ نمودار ارتباط درصد پتاس اضافی با بازده تولید پتاسیم سیلیکات در دمای ثابت ۱۰۵۰درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه.

تولید سیلیکات در هر آزمایش تعیین شد. در هر آزمایش مقدار ۱۰۰ گرم پودر کوارتز با مقدار اضافی NaOH و یا KOH در یک بوته فولاد زنگ نزن مخلوط شده و در کوره الکتریکی با دمای ثابت ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. سپس بوته فولادی از کوره خارج شده و در دمای محیط سرد شد. محتوی بوته در آب جوش لیچینگ شده و محلول به‌دست آمده به‌وسیله‌ی فریت ریز صاف شد. کوارتز واکنش نداده روی فریت به‌جا می‌ماند و زیر صافی محتوی محلول سدیم سیلیکات یا پتاسیم سیلیکات است. کوارتز واکنش نداده موجود در روی فریت

www.SID.ir

Archive of SID

را چندین بار با آب دو بار تقطیر شستشو داده و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌کنیم. پس از سرد شدن در دسیکاتور، وزن کوارتز واکنش نداده به‌وسیله‌ی ترازوی دیجیتال تعیین می‌شود. بازده واکنش در هر آزمایش محاسبه شده است. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب ارتباط درصد سود اضافی و پتاس اضافی با بازده تولید سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات را نشان می‌دهند. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، افزایش درصد قلیای اضافی باعث افزایش

نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. روش تعیین بازده واکنش مشابه قسمت قبل است. نتیجه‌های به‌دست آمده در این قسمت نشان می‌دهند که با کاهش دمای واکنش، بازده تولید سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات نیز کاهش می‌یابد. بنابراین، دمای بالا شرط لازم برای داشتن بازده مناسب در تولید سیلیکات‌های قلیایی است.

روش‌های اقتصادی جدید برای تولید سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات

در این قسمت، روش‌های جدیدی که برای نخستین بار برای تولید سیلیکات‌های قلیایی به‌کار رفته است، مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱ـ عملیات هم ذوبی کوارتز با NaOH و Na_2CO_3

همان‌طوری که در روش‌های معمول قسمت های قبل مشاهده می‌شود، دمای بالای کوره الکتریکی (دمای واکنش بالا) برای داشتن بازده مناسب ضروری است. همچنین درصد بالای قلیایی اضافی هم در افزایش بازده نقش مهمی را ایفا می‌کند. در این قسمت برای کاهش دمای واکنش و همچنین کاهش میزان مصرف قلیای مورد نیاز، یک روش جدید مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، ابتدا نمونه‌های ۱۰۰ گرمی پودر کوارتز با ۰/۶ میزان استوکیومتری NaOH و ۰/۴ میزان استوکیومتری Na_2CO_3 در یک بوته فولاد زنگ‌نزن مخلوط و در کوره الکتریکی با دماهای متفاوت در زمان ۱۰ دقیقه حرارت داده شدند. بازده تولید سدیم سیلیکات در هر آزمایش تعیین شد.

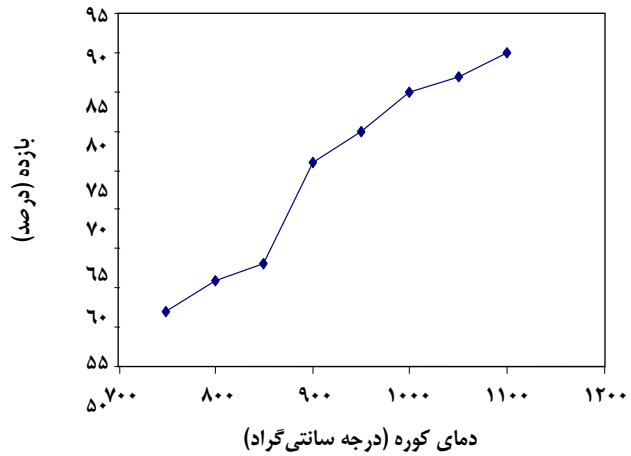
شکل ۶ نشان می‌دهد که از نظر عملی دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد برای تهیه سدیم سیلیکات بسیار مناسب است. همچنین در این روش، تغییر بازده واکنش تهیه سدیم سیلیکات نسبت به افزایش دما بسیار اندک است. با مقایسه نتیجه‌های این بازده تولید سیلیکات در یک دمای ثابت و زمان واکنش معین می‌شود.

تهیه‌ی سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات در مجاورت ۸۰ درصد قلیای اضافی در دماهای متفاوت

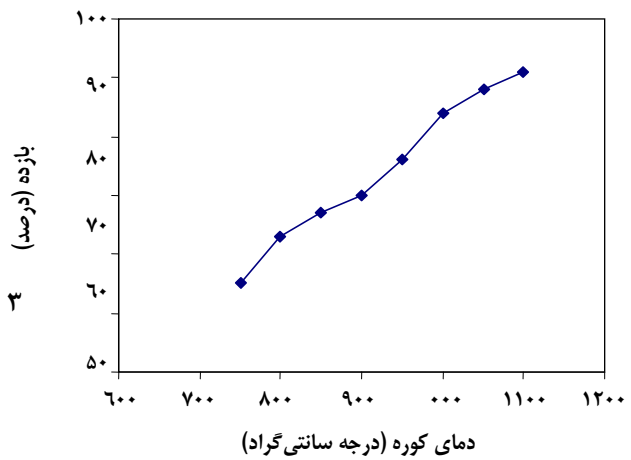
در این قسمت، ابتدا بازده تولید سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات در مجاورت ۸۰ درصد سود یا پتاس اضافی در دماهای متفاوت و در زمان واکنش ۳۰ دقیقه بررسی شد.

قسمت با روش‌های معمول قسمت‌های قبل نتیجه می‌گیریم که روش هم ذوبی کوارتز با مخلوط $NaOH + Na_2CO_3$ باعث کاهش هزینه تولید سدیم سیلیکات می‌شود. زیرا، هم دمای واکنش را کاهش می‌دهد و هم زمان واکنش را کوتاه‌تر می‌کند. به‌نظر می‌رسد که انحلال Na_2CO_3 در سود مذاب باعث افزایش قدرت یونی محیط واکنش شده و این امر سبب سهولت شکسته شدن پیوندهای Si-O در شبکه کوارتز می‌شود.

نتیجه‌های مشابهی برای تولید سیلیکات مضاعف پتاسیم/سدیم به‌کمک هم ذوبی کوارتز با مخلوط Na_2CO_3+KOH به‌دست آمد.



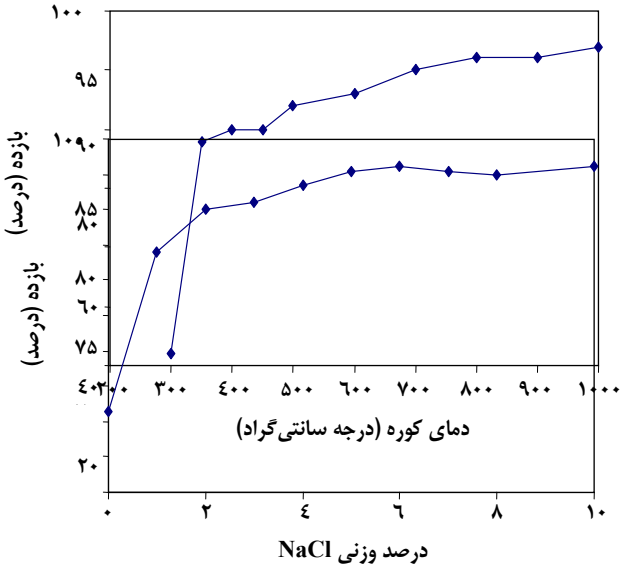
شکل ٤ ـ نمودار ارتباط دمای واکنش با بازده تولید سدیم سیلیکات در مجاورت ۸۰ درصد سود اضافی و زمان واکنش ۳۰ دقیقه.



www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۵ ـ ارتباط دمای واکنش با بازده تولید پتاسیم سیلیکات در حضور ۸۰ درصد پتاس اضافی و زمان واکنش ۳۰ دقیقه.



شکل ۷ ـ ارتباط بین بازده تولید سدیم سیلیکات و درصد وزنی NaCl در دمای ٤٠٠ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه.

۲ـ تولید سدیم سیلیکات به‌کمک هم ذوبی کوارتز با مخلوط NaOH + NaCl

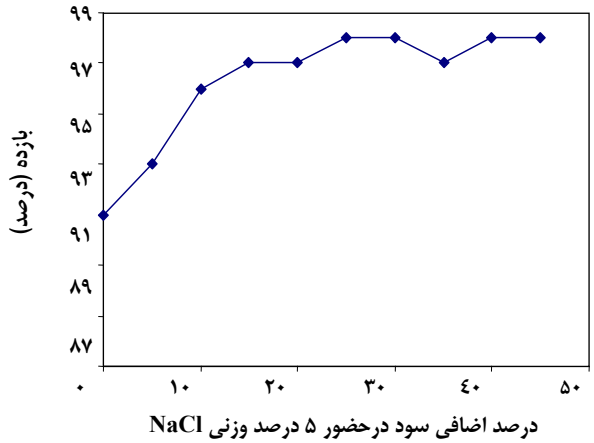
از آنجا که Na_2CO_3 دارای قیمت قابل توجهی است، لذا در ادامه تحقیق به استفاده از مواد افزودنی ارزان قیمت برای بالا بردن قدرت یونی مخلوط واکنش در حالت مذاب توجه شد. در این بین، سدیم کلرید(NaCl) به سبب ارزانی و فراوانی آن مورد توجه قرار گرفت.

در این قسمت، ابتدا نمونه‌های ۱۰۰ گرمی پودر کوارتز به‌همراه میزان استوکیومتری NaOH و مقدارهای متفاوت NaCl در بوته‌های

شکل ٦ ـ نمودار ارتباط دمای واکنش با بازده تولید سدیم سیلیکات به روش هم ذوبی کوارتز با مخلوط $NaOH + Na_2CO_3$.

فولاد زنگ‌نزن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه در کوره الکتریکی حرارت داده شدند. بازده واکنش در هر آزمایش تعیین شد و شکل ۷ ارتباط بین بازده تولید سدیم سیلیکات و درصد وزنی NaCl در مخلوط واکنش را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود مصرف حدود ۵ درصد وزنی NaCl در مخلوط واکنش به‌همراه میزان استوکیومتری NaOH باعث ارتقای بازده تولید سدیم سیلیکات به حدود ۹۰ درصد می‌شود. بنابراین، NaCl یک جایگزین بسیار مناسب به‌جای Na_2CO_3 است. با توجه به تفاوت قیمت NaCl تجارتی با Na_2CO_3 می توان قیمت تمام شده فراورده‌ی سدیم سیلیکات را به نحو قابل توجهی کاهش داد.

نتیجه‌های مشابهی نیز برای تولید سیلیکات مضاعف سدیم/پتاسیم در مجاورت KOH+NaCl به‌دست آمد. در ادامه، یک سری آزمایش با نمونه های ۱۰۰ گرمی پودر کوارتز به همراه ۵ درصد وزنی NaCl و درصدهای اضافی NaOH در دمای ۴۰۰ درجه



www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۸ ـ ارتباط بین بازده تولید سدیم سیلیکات با درصد سود اضافی در مجاورت ۵ درصد وزنی NaCl در دمای ٤٠٠ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه.

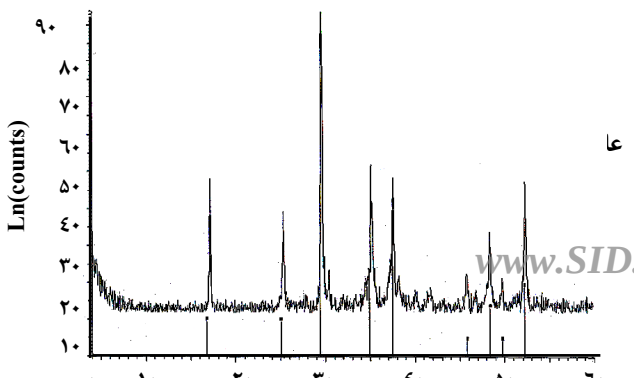
سانتی‌گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه در بوته فولاد زنگ‌نزن انجام شد. بازده هر آزمایش تعیین شد که شکل ۸ ارتباط بین بازده تولید سدیم سیلیکات با درصدهای اضافی مختلفی از NaOH در حضور ۵ درصد وزنی NaCl در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه را نشان می دهد.

همان‌طوری که در شکل ۸ مشخص است، افزایش درصد اضافی NaOH در حضور مقدار ثابت NaCl باعث تغییر اندکی در بازده واکنش تولید سدیم سیلیکات می شود. در هر صورت برای داشتن بالاترین بازده تولید سدیم سیلیکات می‌توان ۱۰ تا ۱۵ درصد سود اضافی را در مجاورت ۵ درصد سدیم کلرید در مخلوط واکنش استفاده کرد.

جدول ۲ـ نتیجه تجزیه XRF فراورده‌ی سدیم سیلیکات.

ترکیب	W/W درصد
MgO	۰/۰۸۲
Al_2O_3	۰/۱۹۶
SiO_2	۳۵/۴۵۶
Na_2O	۴۹/۸۴
CaO	۰/۱۳۱
Cr_2O_3	۰/۰۹۸
Fe_2O_3	۰/۴۸۶
Ni	۰/۰۴۱
K_2O	۰/۴۶۵

سدیم سیلیکات به‌دست آمده در این روش جدید، دارای خلوص صنعتی مناسب است. نتیجه‌های تجزیه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) فراورده‌ی سدیم سیلیکات در جدول ۲ مشاهده می‌شود. همچنین الگوی XRD سدیم سیلیکات نیز در شکل ۹ مشاهده می‌شود. الگوی XRD فراورده با نمونه استاندارد Na_2SiO_3 به‌طور کامل تطابق دارد.



شکل ۹ـ الگوی XRD نمونه فراورده‌ی سدیم سیلیکات (الگوی XRD به‌طور کامل با نمونه مرجع Na_2SiO_3 مطابقت دارد).

نتیجه‌گیری نهایی

همان‌طوری که در مرحله‌های متفاوت این تحقیق مشخص شد، روش‌های کلاسیک تولید سیلیکات های قلیایی نیاز به دمای بالا و مصرف زیاد قلیا دارند. اما در دو روش هم ذوبی پودر کوارتز با مخلوط $NaOH + Na_2CO_3$ و NaOH + NaCl دمای واکنش به نحو قابل توجهی کاهش داده می شود. افزون بر این، زمان واکنش نیز به میزان زیادی کاهش داده می شود. از آنجا که ماده افزودنی NaCl فراوان و ارزان است، در نتیجه، استفاده از آن برای تولید صنعتی سدیم سیلیکات و سیلیکات مضاعف سدیم / پتاسیم توصیه می‌شود. بهترین شرایط واکنش، استفاده از ۵ درصد وزنی NaCl به همراه ۱۰ تا ۱۵ درصد سود اضافی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۱۰ دقیقه است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان به واسطه تامین هزینه این پروژه سپاسگزاری می‌نمایند.

تاریخ دریافت : ۸٤/ ۱/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش : ۸٤/ ۹/۱٤

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

[1] Runyam, W.R., "Encycleopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, New York, pp. 826-843 (1982).

[2] Yaws,C.Y., *Solid State Tech*., **24**, 87 (1981).

[3] Buchner, W., Schliebs, R., Winter, G. and Buchel K.H.,"Industrial Inorganic Chemistry",VCH Publishers, Germany, pp. 307-330 (1990) .

[4] Kirk-Othmer, "Encycleopedia of Chemical Technology", Wiley, New York, pp.855-880(1982).

[5] Glasser, L.S., Sodium Silicates, *Chem.Brit*., **18**, 33(1982).

[6] Syndicus, M.A., Davenport, R.A., Kamatari, O. and Hemy, G.,"Silicates and Silicas",Chemical Economics Handbook, Stanford Research Institute, Menlopaek ,California ,USA(1981).

[7] Iler , R.K., "The Chemistry of Silicon",Wiley ,New York (1980).

[8] Patai, S. and Rappaport, Z., "The Chemistry of Silicon Componds", Wiley, New York, (1989).

[9] Housecraft, C.E. and Sharpe, A.G., "Inorganic Chemistry", Prentice Hall, pp. 300-307 (2001).

[10] Wells, A.F., "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon, Oxford (1984).

[11] Thomas, J.M., *Philosopical Transactions of the Royal Society*, **A333**, 173(1990).

[12] Van Jaarsveld J.G.S. and Van Deventer, J.S., *Cement and Concrete Research*, **29**, 1189 (1999).

[13] Xu, H., and Van Deventer, J.S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**, 3749 (2001).

[۱۴] رضوانی، علیرضا؛ حدادزاده، حسن؛ بیگدلی، پیمان؛ محمدپور امینی، مصطفی؛ بررسی پارامترهای موثر در تهیه $SiCl_4$ از آلیاژ فرو سیلیسیم ایران به روش بستر ثابت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال نوزدهم، شماره یک و دو، ص ۱(۱۳۷۹).

www.SID.ir