

حذف یون های روی و مس با زئولیت ها: مطالعه شبیه سازی دینامیکی مولکولی

نسیم عبداللی، اعظم مرجانی*⁺

گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

چکیده: برای بررسی سامانه هایی که دست یابی به مقادارهای تجربی برخی از مشخصه های آن ها در شرایط غیرمتعارفی سخت است، می توان از فناوری شبیه سازی دینامیک مولکولی استفاده کرد. در این کار، شبیه سازی دینامیک مولکولی روش حذف یون های فلزهای سنگین روی و مس توسط زئولیت ها مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ساختاری، جذب فلزهای سنگین روی و مس و همچنین انرژی های جذب به دست آمده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و با محاسبه میانگین مربع های جابه جایی بر روی زئولیت ها، مقدار ضریب نفوذ محاسبه شد. مقادارهای ضریب نفوذ در زئولیت A کم تر از زئولیت X است و این نشان دهنده این است که فلز در زئولیت نفوذ کم تری داشته و در پساب مانده و حذف آن توسط زئولیت A بهتر بوده است. راندمان جذب فلزهای سنگین با توجه به شبیه سازی و داده های تجربی ۹۹/۹ درصد است. نتیجه ها نشان می دهند که حذف روی از سطح زئولیت نیازمند انرژی بیش تری نسبت به فلز مس می باشد چرا که یون های روی جذب شده پایداری بالا در سطح جاذب از خود نشان می دهند.

واژه های کلیدی: شبیه سازی دینامیک مولکولی؛ زئولیت؛ فلزهای سنگین؛ میانگین مربع جابه جایی.

KEYWORDS: Molecular dynamics simulations; Zeolite; Heavy metals; Mean square displacement.

مقدمه

پساب صنعتی دارای فلزهای سنگین به خوبی به کار گرفته شده است. خاکستر بادی ترکیبی متفاوت با توجه به سوخت زغال طبیعی است که فرآوردهی خروجی از کوره های آتش با سوخت زغال سنگ می باشد. همچنین خاکستر بادی یکی از مصالح اضافی در نیروگاه های گرمایی می باشد. شایان ذکر است که در سال های اخیر برای تبدیل خاکستر بادی به زئولیت ها تلاش های فراوانی انجام شده است [۷-۱۱]. زئولیت ها به علت ویژگی های ساختاری و ویژگی های با ارزش آن ها، در تبادل یونی، غربال مولکولی و همچنین به صورت واسطه برای تصفیه و خالص سازی آب های آشامیدنی، سختی گیری و جذب عناصر فلزی سمی سنگین موجود در آب، جلوگیری چشمگیر و همیشگی از آلودگی حوضچه های

با توجه به مقررات سخت گیرانه وضع شده در بسیاری از کشورهای صنعتی و پیشرفته، حذف مواد آلاینده معدنی و آلی همچون یون های فلزهای سنگین از پساب، پیش از تخلیه به آب های طبیعی از الزامات می باشد [۳-۱]. در طول چند سال گذشته، از روش های معمولی همچون انعقاد، تبادل یونی، جذب و اسمز معکوس به منظور حذف یون های فلزهای سنگین از پساب استفاده شده است [۴-۶]. بیش تر این روش ها نه تنها نیاز به هزینه های بسیار عملیاتی و مقدار زیادی از مواد شیمیایی را در برنامه کاربردی واقعی دارند، بلکه باعث ایجاد مشکل هایی برای مقابله با خطر فلزهای باقی مانده می شوند. در میان این فرایندها، روش جذب با استفاده از جاذب های جامد برای تصفیه های

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: a-marjani@iau-arak.ac.ir

در سیستم عامل به صورت دستی غیرفعال شده اند تا عملکرد را افزایش دهند.

جزئیات شبیه سازی

در این پروژه زئولیت‌های تولید شده از خاکستر بادی برای فلزهای سنگین از آب آشامیدنی به ویژه برای حذف مس و روی مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. همه محاسبات برای شبیه‌سازی مولکولی توسط نرم افزار متریال استودیو^(۱) انجام شده است. از میدان نیرو Universal برای همه شبیه سازی‌ها استفاده شده است. گام زمانی مورد استفاده برای همه شبیه سازی‌ها ۱ fs و زمان شبیه سازی کل ۷۵ ps در نظر گرفته شده است. همچنین فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین در نظر گرفته شده است [۲۰]. ساختار زئولیت‌ها به صورت کتابخانه‌ای در نرم افزار موجود است. از زئولیت با عنوان LTA برای زئولیت نوع A و از زئولیت با عنوان FAU برای زئولیت نوع X در نظر گرفته شده است [۲۱].

ضریب نفوذ

ضریب نفوذ را می‌توان با انجام برخی از شبیه سازی‌های پویایی مولکولی برای تعیین میانگین مربع جابه جایی (MSD) یون در ماده در نظر گرفته شده، مورد بررسی قرار داد [۲۲]. مولکول‌ها در جامدها، مایع‌ها و گازها به طور مداوم در هر دمایی در حال حرکت هستند به عبارت دیگر آن‌ها می‌توانند جابه‌جایی گرمایی از موقعیت میانگین خود را داشته باشند. این جابه‌جایی به ویژه برای مایع‌ها بسیار مهم است. حرکت یک مولکول تک در یک سیال چگال از یک مسیر پیچیده انجام می‌شود. انیشتین نشان داد که میانگین مربع فاصله پیموده شده توسط ذره دارای حرکت رندوم متناسب با زمان سپری شده می‌باشد. میانگین مربع جابه‌جایی، به صورت معادله (۱) تعریف می‌شود:

$$MSD = \left\langle [r(t) - r(0)]^2 \right\rangle \quad (1)$$

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta \vec{r}_i(t)|^2$$

در این معادله N تعداد ذره‌ها و $\Delta \vec{r}_i(t)$ تغییر مکان ذره i ام در مدت زمان محاسباتی t می‌باشد.

ضریب نفوذ، D، به MSD مربوط است که در معادله (۲) تعریف شده است [۲۲] که N_a تعداد اتم‌های نفوذی در سامانه است.

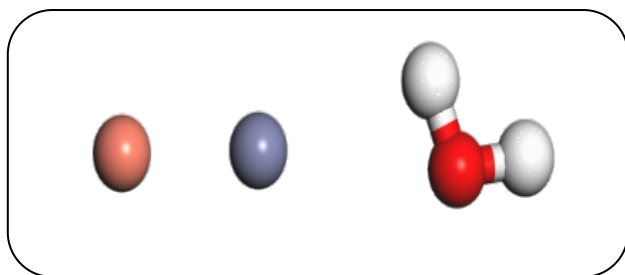
تصفیه آب و سایر محیط‌های زیستی کاربرد دارد [۱۳، ۱۲، ۱۵]. با توجه به خشکسالی‌های اخیر و خشک بودن ایران و مشکل کم‌آبی در ایران استفاده از کودهای کمکی همراه با زئولیت‌ها رو به افزایش است. زئولیت‌ها را می‌توان به طور ارزان تولید کرد زیرا منبع آن‌ها به طور طبیعی و فراوان در دسترس است [۱۴]. افزون بر کارهای تجربی، مدل سازی و شبیه سازی فرایندها نقش کلیدی در توسعه فرایندهای تصفیه جدید برای آب آشامیدنی دارد. در مطالعه ای با استفاده از روش دینامیک مولکولی ویژگی‌های جذب و انتشار آب / متانول و مخلوط آب / اتانول در زئولیت NaA در ۲۹۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]. در مطالعه ای دیگر جداسازی اتانول / آب توسط غشاهای زئولیتی با دما و غشاهای گوناگون بررسی شد [۱۶-۱۸]. در مطالعه ای دیگر شبیه سازی دینامیک مولکولی مایع یونی ۱- بوتیل - ۳- متیل - ایمیدازولیوم نیترات و رفتار دینامیکی مخلوط‌های دوتایی مایع یونی - آب بررسی شد [۱۹]. این مطالعه بر جداسازی فلزهای سنگین از آب آشامیدنی با جذب توسط زئولیت‌های تولید شده از خاکستر بادی، به ویژه برای حذف مس و روی تمرکز دارد. راهبرد شبیه‌سازی برای این فرایند ارائه شده است، که شایستگی نسبی آن مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. این روند با داده‌های تجربی واقعی به دست آمده از یک سامانه جذب توسط زئولیت‌های تولید شده از خاکستر بادی [۲۰] به دست آمده است. این مطالعه همچنین بررسی چگونگی استفاده از شبیه‌سازی در عمل، پشتیبانی از توسعه فرایندهای جدید و بهتر برای حذف فلزهای سنگین از آب آشامیدنی، بهبود فرایند تصفیه و رعایت شرایط فعلی و آینده است.

بخش تجربی

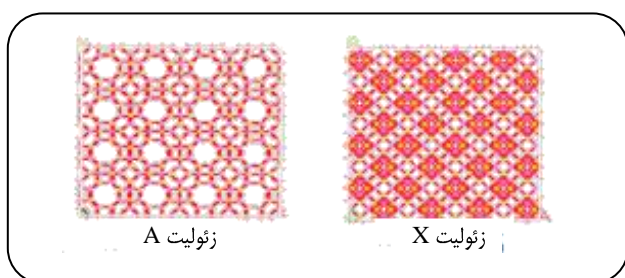
امکانات محاسباتی

برای همه شبیه سازی‌ها، یک رایانه شخصی با نام تجاری Acer، پردازنده گرافیکی Core i-5، ۶۴ بیتی با سرعت پایه ۱.۷ گیگاهرتز (با سرعت ۲.۴ گیگاهرتز) و ۶ گیگابایت حافظه یو اس بی (RAM) و با استفاده از فلش دیسک USB نام تجاری HP، مدل v160w با ظرفیت ۱۶ گیگابایتی (۱۴ گیگابایتی قابل استفاده) به عنوان حافظه مجازی از طریق گزینه Ready Boost در Windows 10 Professional 64 بیتی مبتنی بر سیستم عامل مورد استفاده قرار گرفت. تمام خدمات و برنامه‌های ناخواسته

(۱) BIOVIA Material Studio 2017



شکل ۱- ساختار هندسی بهینه و انرژی کمینه شده فلزهای مس، روی و مولکول آب.



شکل ۲- ساختار هندسی بهینه و انرژی کمینه شده زئولیت ها.

انرژی مورد نیاز برای حذف یک یون از بستر جاذب است. هر چقدر این انرژی بیشتر باشد یعنی جدا کردن و حذف یون مورد نظر سخت تر خواهد بود.

مرحله های شبیه سازی

محاسبه ضریب نفوذ

ساختارهای هندسی بهینه و انرژی کمینه شده از فلزهای مس، روی، مولکول آب در شکل ۱ و زئولیت های نوع (LTA) A و نوع (FAU) X (ساختار زئولیت به صورت آماده در نرم افزار با توجه به نوع آن موجود است) در شکل ۲ برای شبیه سازی ها نشان داده شده اند.

با استفاده از ساختارهای هندسی بهینه شده و انرژی کمینه شده از مس (یا روی) و آب، سلولی تشکیل شده از ۸ مولکول فلز سنگین، ۶۶ مولکول آب در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با استفاده از ماژول Amorphous Cell که در شکل ۳ نشان داده شده است.

برای رسم ساختار هندسی ترکیب مورد نظر سل دارای مس (یا روی) و آب را با سل زئولیت مورد نظر هم اندازه (در جهت محور z اندازه سل دو برابر) کرده و با استفاده از Build Layers لایه غشایی مورد نظر که در شکل ۴ نشان داده شده ساخته می شود.

$$D = \frac{1}{N_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left([r_i(t) - r_i(0)]^2 \right) \quad (2)$$

با استفاده از ماژول Forcite در نرم افزار [۲۳] خطی با معادله (۳) با دست می آید که با محاسبه شیب خط a می توان ضریب نفوذ را با معادله (۴) با واحد A^2/ps به دست آورد. برای تبدیل واحد آن به m^2/s می توان آن را به 10^{-8} ضرب کرد.

$$y = a \times x + b \quad (3)$$

$$D = a/6 \quad (4)$$

جذب

شبیه سازی پیشرفته با ابزارهای مدل سازی با ساختاری پیچیده در متریال استدیو ما را قادر می سازد تا پیش بینی همدمای جذب، مدل سازی اثر تغییرهای ساختاری، تبادل یون، توزیع شارهای گوناگون، مطالعه رفتار مواد خالص یا مخلوط در غربال مولکولی، اندازه گیری اثر دما و فشار بر روی سامانه، درک اصول مکانیسم جذب، تفسیر نتیجه ها از طریق نمایش و تحلیل های گرافیکی قدرتمند را مطالعه نماییم. شناخت این ویژگی های اساسی بیش تر برای توصیف بسیاری از مشکل های مرتبط با صنعت نیاز است. برای نمونه، همدمای جذب برای توصیف انتشار مولکول ها توسط غشا ضروری است، ولی داده های تجربی بیش تر بدون آن هستند. افزون بر این، نتیجه های به دست آمده از مدل سازی مولکولی می تواند بینشی را که از طریق آزمایش آسان نیست، ارائه دهد. ماژول Sorption در نرم افزار متریال استدیو ویژگی های ترمودینامیکی مولکول های کوچک را در یک ماتریس محاسبه می کند. ورودی آن شامل یه سل (یا سوپر سل) از جاذب و یک یا چند مولکول ماده جذب شونده است.

انرژی جذب

انرژی جذب می تواند به تعریف تغییرهای مواد در انرژی کل پیش و پس از جذب اشاره کند، نماد و اندازه آن می تواند احتمال جذب و درجه جذب را بیان کند. برای تجزیه و تحلیل تعامل های احتمالی و بالقوه یون های فلزهای سنگین، آب و زئولیت، ماژول Adsorption locator از نرم افزار متریال استدیو مورد استفاده قرار گرفت. در این ماژول سایت های جذب کم انرژی برای مولکول ها در هر دو حالت دوره ای و غیر دورای پیدا و بررسی جذب ترجیحی مخلوط اجزای جذب شبیه سازی می شود. dE_{ad} / dN_{is}

از ماژول Forcite برای تعادل سلول در هر فشار کاربردی تغییر دوره‌های دما به نام آنیلینگ^(۱) سامانه به کار رفته است. برای شبیه سازی دینامیک مولکولی از انسمبل (NPT) (تعداد ثابت مولکول‌ها، فشار و دما) کمینه سازی انرژی برای سل مورد نظر در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلون انجام شد. برای محاسبه میانگین مربع جابه‌جایی یون‌ها در سلول، یک شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی در انرژی ثابت (NVE) (تعداد ثابت مولکول‌ها، حجم و انرژی) در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلون انجام شد. داده‌های MSD پس از آن می‌تواند برای محاسبه ضریب نفوذ مورد استفاده قرار گیرد.

محاسبه همدمای جذب

با استفاده از ماژول Sorption و تنظیم دما در ۲۹۸/۱۵ کلون جذب هر یک از فلزهای سنگین به‌طور جداگانه بر روی زئولیت مورد نظر اجرا شد.

محاسبه انرژی جذب

ماژول Adsorption Locator و تنظیم مقادیرهای فلز سنگین و آب به عنوان ماده جذب شونده بر روی زئولیت مورد نظر اجرا شد. با توجه به داده‌های تجربی نسبت فلز سنگین به آب ۰،۲ و تعداد ۲۱ مولکول فلز سنگین و ۸۴ مولکول آب در نظر گرفته شد.

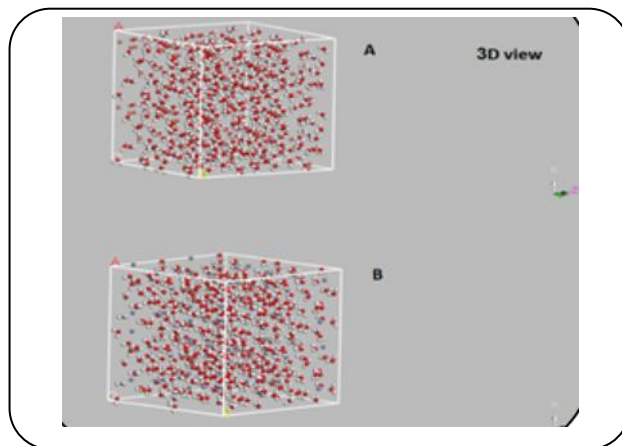
نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های محاسبه ضریب نفوذ

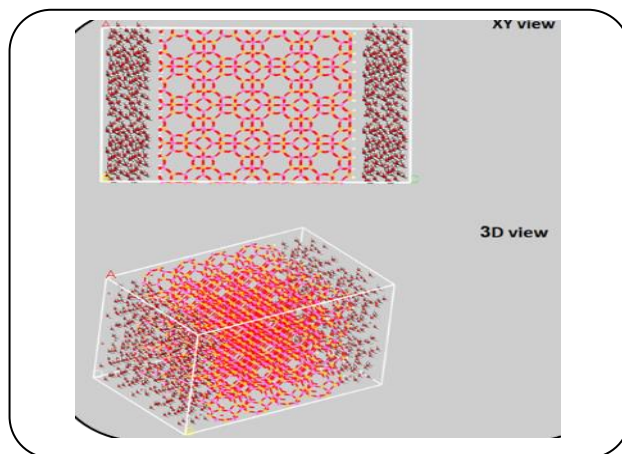
شکل ۶ منحنی MSD برای محاسبه ضریب نفوذ را نمایش می‌دهد. مقادیرهای ضریب‌های نفوذ یون‌های مس و روی در جدول ۱ گزارش شده است. با مقایسه مقدار ضریب نفوذ فلزهای سنگین در زئولیت‌های مورد نظر، مقادیرهای ضریب نفوذ در زئولیت A کم‌تر از زئولیت X است و این نشان دهنده این است فلز در زئولیت نفوذ کم‌تری داشته و در پساب مانده و حذف آن توسط زئولیت A بهتر بوده است و همانند داده‌های تجربی در مقاله [۲۰] ظرفیت جذب زئولیت A نسبت به زئولیت X بسیار بالاتر است.

نتیجه‌های محاسبه همدمای جذب

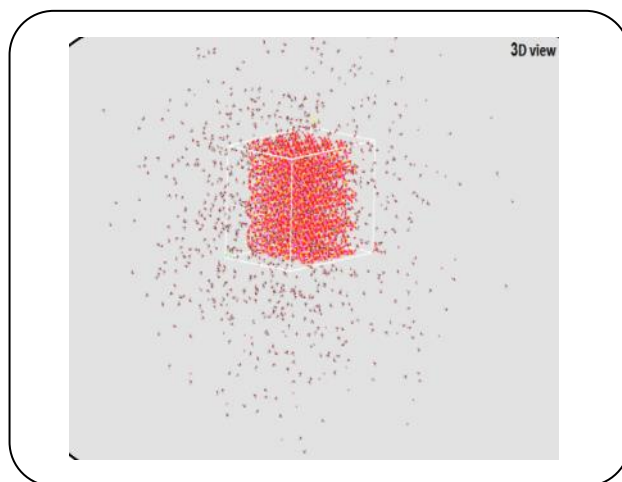
مطالعه‌های همدمای جذب در شکل ۷ گزارش شده است.



شکل ۳- سل تولید شده از ماژول بی‌شکل سل در دمای ۲۹۸/۱۵ کلون و فشار ۱ اتمسفر A: آب و مس B: آب و روی.



شکل ۴- لایه غشایی زئولیت A، آب و مس.

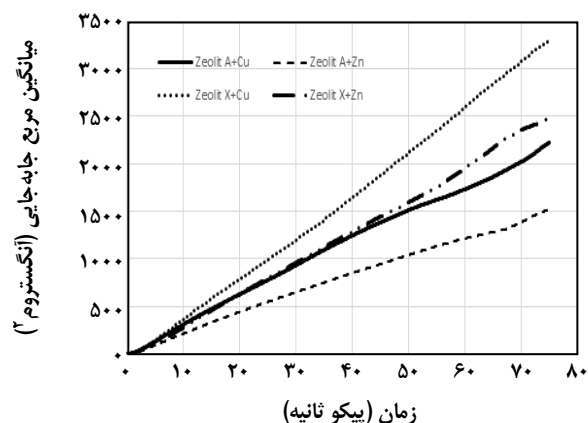


شکل ۵- سل تولید شده پس از یک شبیه‌سازی MD در انسمبل NVE برای تعیین ضریب نفوذ در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸/۱۵ کلون.

(۱) Annealing

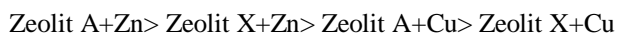
جدول ۲- درصد حذف فلزهای سنگین در شبیه سازی و تجربی [۲۰].

	ضریب نفوذ (m^2/s)			
	مس		روی	
زئولیت A	%۹۹٫۹	Exp.%۹۹٫۸	%۹۹٫۹	Exp.%۹۹٫۹
زئولیت X	%۹۹٫۹		%۹۹٫۸	



شکل ۷- نمودار ایزوترم جذب.

با دیگر فلز مس مورد نیاز می باشد، این حقیقت نشان می دهد که یون های روی جذب شده دارای پایداری بالاتری در سطح جذب هستند. پایداری فلزها در روی زئولیت ها به ترتیب زیر است:



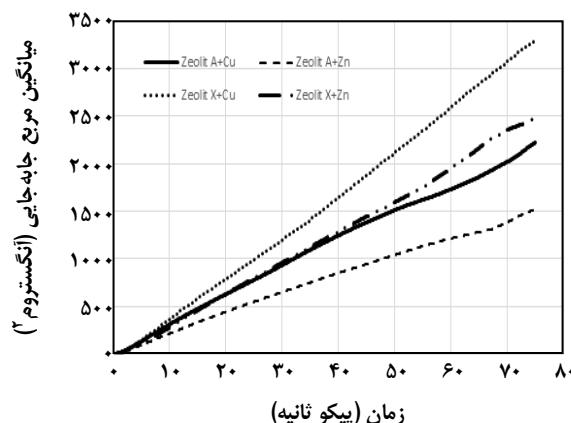
با این حال، نتیجه های ثابت نشان می دهد که وابستگی زئولیت ها به یون های فلزی، ترتیب همانندی در مورد پایداری یون ها ندارد. همچنین با توجه به بیش تر بودن انرژی کل فلز روی در زئولیت نوع X و یکسان بودن تقریبی انرژی تغییر شکل هر دو زئولیت مشخص می شود که زئولیت X انرژی جذب بالاتری نسبت به زئولیت A در مقابل فلز روی دارد. به همین ترتیب جذب مس بر روی زئولیت X بیش تر از زئولیت نوع A می باشد.

نتیجه گیری

با توجه به پیشرفت های موجود در محاسبه ها و بسته های محاسباتی، با کم ترین هزینه و زمان محاسبه ها، ما قادر به تجزیه و تحلیل و بررسی انواع گوناگونی از ترکیب ها و ویژگی های آنها هستیم. شبیه سازی این فرایند باعث کاهش هزینه های تولید مانند هزینه های آزمایشگاه، تغییر مواد اولیه و همچنین پیش بینی

جدول ۱- ضریب های نفوذ مس و روی در زئولیت ها.

	ضریب نفوذ (m^2/s)	
	مس	روی
زئولیت A	481×10^{-10}	330×10^{-10}
زئولیت X	749×10^{-10}	563×10^{-10}

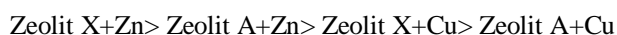


شکل ۶- نمودار MSD برای محاسبه ضریب نفوذ.

هم چنین جدول ۲ درصد حذف فلزهای سنگین را نمایش می دهد. این نتیجه ها با داده های تجربی هم خوانی دارد.

نتیجه های محاسبه انرژی جذب

نتیجه های به دست آمده از انرژی های پیکربندی بستر - جذب به دست آمده از ماژول Adsorption Locator برای فلزهای سنگین در جدول ۳ خلاصه شده است. مقدارهای انرژی به دست آمده نشان می دهد که یون های فلز سنگین جذب شده کم تر از مولکول های آب جذب شده است. هم چنین میانگین انرژی جذب یون های فلز سنگین در زئولیت ها در جدول ۳ نشان داده شده است، که به روشنی نشان می دهد که وابستگی زئولیت ها به یون های فلزی به ترتیب زیر است:



در هر دو زئولیت انرژی جذب فلز روی بیش تر از مس است. انرژی مورد نیاز برای حذف یون های جذب شده از زئولیت، نشان دهنده پایداری یون های جذب شده در زئولیت ها است. با توجه به نتیجه های به دست آمده مشخص شد که برای حذف فلز روی جذب شده از سطح زئولیت ها به انرژی بیش تری در مقایسه

جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از انرژی‌های جذب.

		انرژی کل	انرژی جذب	انرژی تغییر شکل	dEad/dNi (kcal/mol)	
					مس/روی	آب
زئولیت A	مس	-۴۷۳،۱۵۵	-۴۷۳،۱۵۵	۰،۰۱۴۹۷۲	-۰،۲۷۴۳	-۳،۹۱۴۹۸
	روی	-۴۹۸،۲۲۶	-۵۴۳،۷۶	-۴۵،۵۰۲	-۱،۷۲۶۱۷	-۴،۳۳۷۶۱
زئولیت X	مس	-۴۹۳،۲۳۱	-۴۹۳،۲۳۱	۰،۰۷۵۰۳۴	-۰،۱۵۵۳۸	-۲،۸۶۷۶۴
	روی	-۵۴۶،۷۳	-۵۹۲،۲۶۴	-۴۵،۴۹۴	-۱،۶۵۱۱۸	-۳،۰۷۸۷۶

مکانیسم مولکولی حذف یون فلزهای سنگین از پساب با استفاده از زئولیت‌ها انجام شد. این شبیه‌سازی نشان داد که داشتن ساختار شیمیایی ترکیب‌ها در سیستم مورد نظر بدون نیاز به داده‌های بیش‌تر می‌تواند ویژگی‌های ترکیب‌های گوناگون و تعاملات آن‌ها را با استفاده از روش‌های کوانتومی شیمیایی و مدل‌سازی مولکولی محاسبه کند.

چگونگی انجام دادن تغییرها با توجه به ویژگی‌های منابع و مواد اولیه می‌شود. با استفاده از نتیجه‌های شبیه‌سازی می‌توان گفت که زئولیت A در حذف یون‌های فلزی مس و روی موثرتر از زئولیت X است. شبیه‌سازی‌های فرایند به ما این امکان را می‌دهد که جاذب‌های خاکستر بادی به عنوان جایگزینی برای جاذب‌های گران مانند کربن فعال برای حذف فلزهای سنگین از پساب در نظر گرفته و با سرعت و دقت به طراحی پایه بپردازیم و گزینه‌های گوناگون را در این فرایند بدون نیاز به کار آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار دهیم. شبیه‌سازی‌ها در این کار برای بررسی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۱۲

مراجع

- [1] Ghasemi A., Asgarpour Khansary M., Marjani A., Shirazian S., [Using Quantum Chemical Modeling and Calculations for Evaluation of Cellulose Potential for Estrogen Micropollutants Removal from Water Effluents](#), *Chemosphere*, **178**: 411–423 (2017).
- [2] Asgarpour Khansary M., Shirazian S., Asadollahzadeh M., [Polymer-Water Partition Coefficients in Polymeric Passive Samplers](#), *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **24**(3): 2627–2631 (2017).
- [3] Khansary M.A., Mellat M., Saadat S.H., Fasihi-Ramandi M., Kamali M., Taheri R.A., [An Enquiry on Appropriate Selection of Polymers for Preparation of Polymeric Nanosorbents and Nanofiltration/Ultrafiltration Membranes for Hormone Micropollutants Removal from Water Effluents](#), *Chemosphere*, **168**: 91–99 (2017).
- [4] Babel S., Kurniawan T.A., [Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water](#), *J. Hazard. Mater.* **B 97**: 219–243 (2003).
- [5] Wang S., Peng Y., [Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment](#), *Chem. Eng. J.*, **156**: 11–24 (2010).
- [6] Kwon J.S., Yun S.T., Lee J.H., Kim S.O., Jo H.Y., [Removal of Divalent Heavy Metals \(Cd, Cu, Pb, and Zn\) and Arsenic \(III\) from Aqueous Solutions Using Scoria: Kinetics and Equilibria of Sorption](#), *J. Hazard. Mater.*, **174**: 307–313 (2010).

- [7] Hollman G.G., Steenbruggen G., Janssen-Jurkovicova M., [A Two-Step Process for the Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash](#), *Fuel*, **78**(10): 1225–1230 (1999).
- [8] Hui K.S., Chao C.Y.H., [Effects of Step-Change of Synthesis Temperature on Synthesis of Zeolite 4A from Coal Fly Ash](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **88**(1-3): 145–151 (2006).
- [9] Molina A., Poole C., [A Comparative Study Using Two Methods to Produce Zeolite from Fly Ash](#), *Miner. Eng.*, **17**(2): 167–173 (2004).
- [10] Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J., Heo N.H., [Molten-Salt Method for the Synthesis of Zeolitic Materials: I. Zeolite Formation in Alkaline Molten-Salt System](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**(1-2): 81–89 (2000).
- [11] Tanaka H., Sakai Y., Hino R., [Formation of Na-A and Na-X Zeolites from Waste Solutions in Conversion of Coal Fly Ash to Zeolites](#), *Mater. Res. Bull.*, **37** (11): 1873–1884 (2002).
- [12] Caputo D., Pepe F., [Experiments and Data Processing of Ion Exchange Equilibria Involving Italian Natural Zeolites](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **105**: 222–231 (2007).
- [13] Zhang Y.S., [“Development of Heavy Metal Adsorbed by Granulation of Natural Zeolite”](#), *18th World Congress of Soil Science*, Philadelphia (2006).
- [14] Neshat A.A., Ramazani A.A., Heidari M.R., Soleimani N., Ahmadi A., Sheikhi Z., [Investigation of Cadmium Removal Efficiency by Clinoptilolite from Aqueous Solutions](#), *Quarterly Journal of Zabol University of Medical Sciences and Health Services*, **5**(3): 32-38 (2013).
- [15] Wu J.Y., Liu Q.L., Xiong Y., Zhu A.M., Chen Y., [Molecular Simulation of Water/Alcohol Mixtures' Adsorption and Diffusion in Zeolite 4A Membranes](#), *J. Chem. Phys.*, **B 113**, 4267–4274 (2009).
- [16] Long Y.C., Qian M., Yang G.R., Wang Y.D., Hai Y., [Absorption and Separation of EtOH-H₂O on a Hydrophobic Siliceous Zeolite](#), *Petrochem. Techn.*, **23**: 356–358 (1994).
- [17] Chen X., Ping Z.Y., Fu S.K., Long Y.L., [Studies on Siliceous Zeolite ZSM- 5 Filled Silicone Rubber Membrane \(II\)](#), *Chemical Journal Chinese Universities*, **14**: 1190–1194 (1993).
- [18] Dong W.Y., Cheng X.W., Cheng Y.F., Long Y.C., [Permeabilities of Pure Gases and Separation Selectivities of Ethanol/Water Systems through Oriented B-Containing MFI-Type Zeolite Membranes](#), *Acta Chim. Sinica*, **62**: 1573–1577 (2004).
- [۱۹] کوثری، محمد حسین؛ ترابی، سید محمد؛ شبیه سازی دینامیک مولکولی مایع یونی ۱- بوتیل - ۳ - متیل - ایمییدازولیوم نیترات و رفتار دینامیکی مخلوط های دوتایی مایع یونی - آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۲)**: ۱۰۳ تا ۱۱۲ (۱۳۹۷).
- [20] Chunfeng W., Jiansheng L., Xia S., Lianjun W., Xiuyun S., [Evaluation of Zeolites Synthesized from Fly Ash as Potential Adsorbents for Wastewater Containing Heavy Metals](#), *Journal of Environ. Sci.*, **21**: 127-136 (2009).

- [21] Greñ W., Parker S.C., [Structure of Zeolite A \(LTA\) Surfaces and the Zeolite A/Water Interface](#), *J. Chem. Phys.*, **114**: 9739-9747 (2010).