

مطالعه جذب توریم از محلول آبی با گرافن اکسید عامل‌دار شده در ستون بستر ثابت

INC29-1077

فاضل ضحاک‌فر، فرشته خان‌رمکی

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران، ایران

چکیده:

در این پژوهش، توانایی جذب توریم توسط جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده درون ستون بستر ثابت بررسی شد. اثر پارامترهای دبی جریان (۱ تا ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه)، ارتفاع بستر جاذب (۲ تا ۸ سانتی‌متر) و غلظت اولیه محلول (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر منحنی شکست بررسی گردید. با افزایش دبی و کاهش ارتفاع بستر جاذب، زمان شکست منحنی کاهش یافته و ستون زودتر اشباع می‌گردد. کاهش در دبی جریان ورودی و افزایش ارتفاع بستر، از طریق افزایش زمان اقامت برای نفوذ یا برهم‌کنش بهتر و دسترسی بیشتر به جایگاه‌های اتصال برای جذب یون، موجب بهبود عملکرد ستون شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت از ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر موجب کاهش زمان شکست منحنی می‌گردد. برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل توماس نشان داد که این مدل تطابق خوبی با داده‌ها دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده گزینه‌ای مناسب برای جذب توریم از محلول‌های آبی در حالت پیوسته است.

کلیدواژه‌ها: جذب؛ توریم؛ ستون بستر ثابت؛ گرافن اکسید عامل‌دار شده.

Study thorium adsorption from aqueous solution with functionalized graphene oxide in fixed-bed column

F. Zahakifar, F. Khanramaki

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.
Box: 11365-8486 Tehran- Iran.

Abstract:

In this research, thorium adsorption ability was investigated by functionalized graphene oxide adsorbent in fixed-bed column. The effect of flow rate (1 to 10 mL/min), the height of the adsorbent bed (2 to 8 cm) and the initial concentration of solution (50 to 500 mg/L) parameters on the breakthrough curve was investigated. By increasing the flow rate and decreasing the height of the adsorbent bed, the breaking time of the curve decreases and the column becomes saturated sooner. The reduction in the inlet flow rate and the increase in the height of the bed, by increasing the residence time for better penetration or interaction and more access to the connection sites for ion adsorption, led to the improvement of the column performance. The results showed that increasing the concentration from 50 to 500 mg/L decreases the curve breaking time. Fitting the experimental data with the Thomas model showed that this model has a good match with the data. The results of this research showed that functionalized graphene oxide adsorbent is a suitable option for thorium adsorption from aqueous solutions in continuous mode.

Keywords: Adsorption; Thorium; Fixed bed column; Functionalized graphene oxide.

۱. مقدمه

یکی از نگرانی‌های محیط‌زیست در عصر حاضر حضور کاتیون‌های فلزات سنگین در آب‌های زیرزمینی، سطحی و پساب صنایع مختلف است. ورود این کاتیون‌ها به بدن انسان باعث ایجاد عوارض گوناگون شده و باید با استفاده از روش‌های متداول و مقرون‌به‌صرفه از پساب‌ها حذف شوند. در میان فلزات سنگین، فلزات سنگین پرتوزا دارای اهمیتی دوچندان بوده و در کانون توجه پژوهش‌گران قرار دارند. فلزاتی مانند اورانیم و توریم (IV) از این دسته‌اند. فرایندهای استخراج این فلزات از معادن، واحدهای کانه‌آرایی سنگ معدن و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی پساب ایجاد می‌کنند. غلظت نسبتاً بالای توریم و اورانیم در این پساب‌ها ضرورت تصفیه‌ی آن‌ها هم به جهت حفظ سلامت محیط‌زیست و هم به جهت ضرورت بازیابی توریم و اورانیم موجود در آن برای استفاده‌ی مجدد در چرخه‌ی سوخت هسته‌ای را روشن می‌سازد. روش‌های متداول برای حذف فلزات سنگین و پرتوزا شامل یکی و یا ترکیبی از روش‌های تبخیر، رسوب‌گذاری شیمیایی، جذب سطحی، تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، تبادل یون، استخراج حلالی، اسمز معکوس و فرایندهای غشایی هستند. هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند و با توجه به شرایط، هر یک از این روش‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها انتخاب می‌شود [۱]. در میان روش‌های ذکر شده، جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل احیاء بودن بیشتر مورد توجه واقع شده است که در این فرایند، بازده جذب یون‌ها، انتخاب‌پذیری، زمان تعادل و احیای دوباره جاذب، بستگی به ویژگی‌های جاذب دارد.

گرافن اکسید یک نوع جاذب است که قابلیت بسیار خوبی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها دارد. این جاذب فرم اکسید شده گرافن است [۲]. برای ساخت گرافن اکسید روش‌های مختلفی معرفی شده که روش شیمیایی به دلیل سادگی، قابلیت تکرارپذیری، قابلیت افزایش مقیاس، و بازده تولید بالا مورد توجه است [۳، ۴]. در این روش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند اپوکسی، هیدروکسیل و اسید کربوکسیلیک با افزودن عوامل اکسیدکننده قوی به گرافیت در محیط اسیدی بر روی سطح گرافیت ایجاد می‌شوند. گروه‌های عاملی تشکیل شده موجب افزایش فاصله بین صفحات گرافیت می‌گردند. همچنین در طی فرآیند اکسیداسیون، صفحات گرافیت دارای بار منفی شده و که این پدیده نیز ضمن افزایش فاصله صفحات، باعث تثبیت گرافن اکسید در محلول‌های آبی می‌شود. سایر گروه‌های عاملی را می‌توان به راحتی جایگزین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار گرافن اکسید نمود. گروه‌های آمینی آلیفاتیک و آروماتیک و اسیدهای آمینی با موفقیت بر روی گرافن اکسید نشانده شده‌اند [۵، ۶]. وجود یک گروه عاملی آمینی، عامل‌دار کردن گرافن اکسید را تسهیل می‌کند. در پژوهش حاضر از ماده آمینومتیل فسفونیک اسید برای عامل‌دار کردن گرافن اکسید استفاده شده است. در مطالعات قبلی، قابلیت استفاده از جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده برای جذب توریم در حالت ناپیوسته نشان داده شده است [۷]. با این حال، هدف نهایی از مطالعات جذب، استفاده از آن‌ها در سیستم پیوسته (ستون بستر ثابت) است. هدف از پژوهش حاضر بررسی اثرات دبی و ارتفاع بستر سیال و غلظت اولیه یون‌های توریم بر عملکرد ستون بستر ثابت حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده است. در این تحقیق، با استفاده از مدل توماس، تأثیر عوامل ذکر شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد آزمایشگاهی

پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، و آمینومتیل فسفونیک اسید از شرکت Scharlou و استرانسیم نیترات، نیتریک اسید، گرافیت، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، هیدروپدیک اسید، استیک اسید، هیدروژن پراکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت Merck تهیه گردیدند. همچنین محلول یون‌های توریم با حل مقدار مشخصی از توریم نیترات در آب

مقطر تهیه شده است. اسیدیته اولیه محلول توسط اسید نیتریک ۰/۱ مول بر لیتر یا سدیم هیدروکسید ۰/۱ مول بر لیتر تنظیم گردید. تمامی مواد آزمایشگاهی استفاده شده در این پژوهش با خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲. نحوه ساخت جاذب

در این پژوهش روش هامرز اصلاح شده برای تولید اکسید گرافن انتخاب شده است: در این روش ۲ گرم پودر گرافیت با ۲ گرم سدیم نیترات با ۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید در درون ظرف آزمایشگاهی حاوی همزن مغناطیسی ریخته و در دمای زیر ده درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه به آرامی طی مدت‌زمان ۲ ساعت ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات، به مخلوط اضافه گردید. سپس مخلوط از حمام آب یخ خارج شده و به حمام دیگری در دمای ۳۵°C منتقل گردیده و به مدت ۶۰ دقیقه در دما هم‌زده شد و در ادامه پس از رقیق‌سازی به مدت ۲۰ دقیقه در حمامی با دمای ۹۸ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا صفحات گرافیت اکسید تشکیل شود. سپس جهت تکمیل اکسیداسیون به آن آب‌اکسیژنه ۳۰٪ اضافه گردید. اکسید گرافن تهیه شده با هیدروکلریک اسید ۵٪ و آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت جامد باقی‌مانده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید [۸].

جهت عامل‌دار کردن گرافن اکسید، مقداری از آن در آب مقطر تحت آلتراسونیک و همزن حل گردید، سپس به محلول آمینو متیل فسفونیک اسید اضافه گردید، محلول به بالن سیکل تبرید منتقل شد در حمام روغن ۸۰°C به مدت ۴۰ ساعت با دور مناسب هم‌زده شد تا پیوند عامل به گرافن اکسید انجام شود. ر سوب حاصل شده پس از جدا کردن با سانتریفیوژ و چندین بار شستشو با آب مقطر در آون خشک گردید.

۳.۲. شیوه انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌ها در یک ستون بستر ثابت با قطر داخلی ۱/۲ و ارتفاع ۸ سانتی‌متری، که توسط مقدار مشخصی از جاذب پر شده بود انجام گرفت. محلول خوراک حاوی توریم توسط یک پمپ پریستالتیک از قسمت پایین ستون پمپاژ شد. نمونه خروجی از ستون در زمان‌های مشخصی گرفته شد و غلظت توریم با آنالیز طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت شدهی القایی (ICP-AES) (واریان لیبرتی ۲۲۰) اندازه‌گیری شد.

رفتار ستون موردنظر برای جذب توریم به صورت رسم C_t / C_0 بر اساس تابعی از زمان در شرایط موردنظر بیان می‌شود که در آن C_t و C_0 غلظت یون خروجی از ستون و غلظت اولیه یون فلزی است. زمان شکست و شکل منحنی شکست، نشان‌دهنده میزان کارآمدی ستون جذب است. سرعت و مکانیسم واقعی فرایند جذب سطحی، طبیعت تعادل در جذب سطحی، سرعت سیال و غلظت حل شونده در شکل منحنی یک ستون بستر ثابت، اثرگذار است. معمولاً زمان نقطه شکست با کاهش ارتفاع بستر، افزایش اندازه ذرات جاذب، افزایش شدت جریان سیال در بستر و افزایش غلظت اولیه حل شونده در خوراک کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که زمان شکست را زمانی در نظر می‌گیرند که نسبت غلظت خروجی به غلظت اولیه به ۵در صد رسیده باشد. زمانی که این نسبت به ۸۰در صد برسد نیز آن را زمان تخلیه ستون می‌نامند. مجموع مقدار یون‌های جذب شده $q_{tot}(mg)$ در مدت‌زمان t_{tot} با غلظت اولیه (ورودی) C_0 ، غلظت نهایی C_t و دبی جریان $Q(mL/min)$ با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

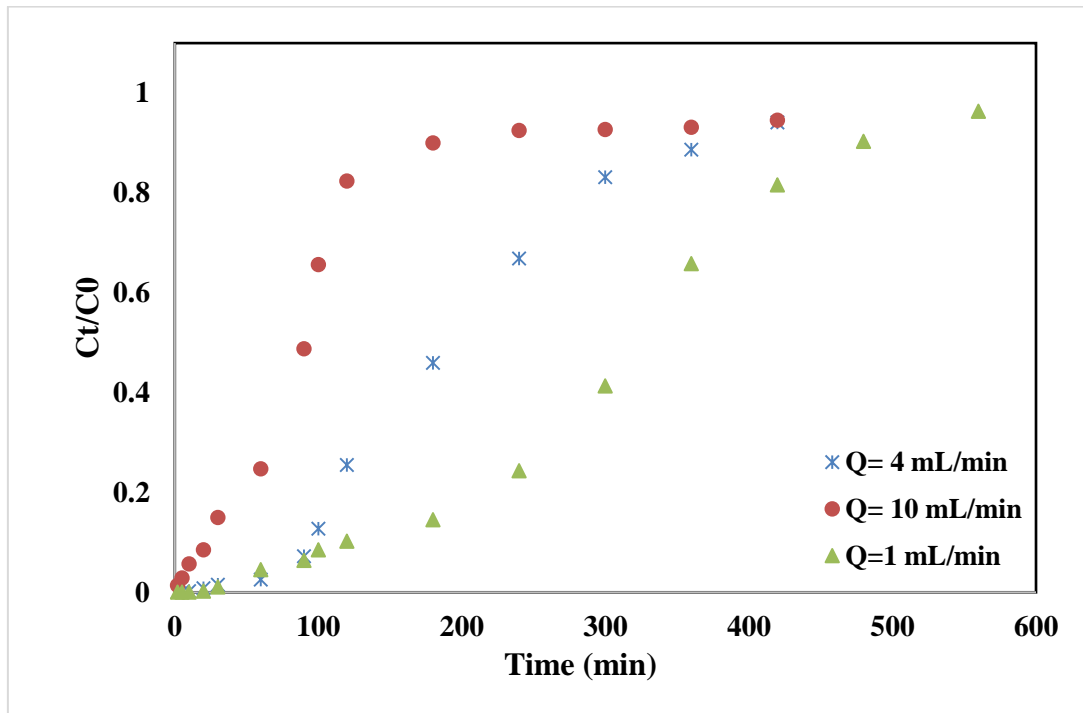
$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_{tot}} C_{ads} dt = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_{tot}} (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

همچنین ظرفیت جذب تعادلی از تقسیم این مقدار بر واحد گرم جاذب به دست می‌آید.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۱.۳. بررسی اثر دبی جریان خوراک

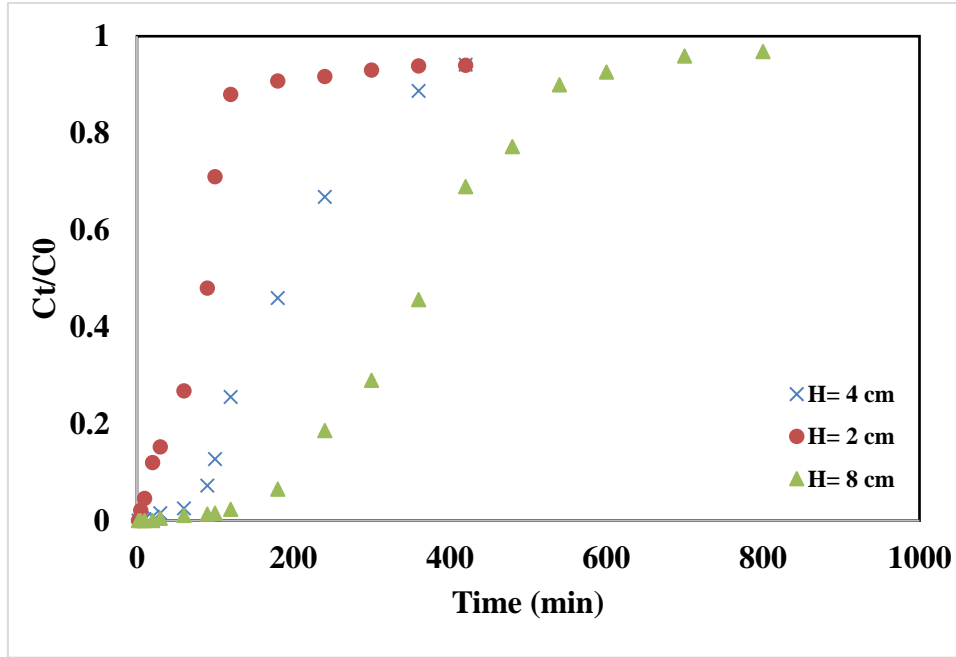
نتایج آزمایش‌های بررسی اثر دبی در شدت جریان‌های ۱، ۴ و ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. ارتفاع بستر ۴ سانتی‌متر بوده و غلظت توریم در جریان ورودی؛ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، با افزایش دبی خوراک ورودی، منحنی‌های شکست به سمت مبدأ حرکت کرده‌اند. با افزایش دبی از ۱ تا ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، شیب منحنی‌ها افزایش یافته و زمان شکست منحنی از ۶۰ دقیقه به کمتر از ۱۰ دقیقه کاهش یافته است. در نتیجه افزایش دبی، ظرفیت جذب کاهش یافته است. نتایج بالا نشان می‌دهد که ظرفیت جذب زمان ماند یون توریم در ستون به دلیل عدم وجود زمان کافی برای جذب کاهش یافته و محلول بدون اینکه به تعادل در حضور جاذب برسد ستون را ترک می‌کند؛ بنابراین در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست می‌رسد. جذب یون‌ها توسط مرحله انتقال جرم داخلی، کنترل و به مدت زمان برهمکنش و فرصت نفوذ به درون جایگاه‌های فعال وابسته است. با توجه به نازک بودن لایه‌های جاذب حاضر نسبت به سایر جاذب‌ها، به نظر می‌رسد نفوذ درون ذره‌ای نمی‌تواند عامل کنترل‌کننده سرعت باشد و دلیل این عامل را می‌توان در واکنش شیمیایی جذب یون جست. با توجه به نتایج، علاوه بر دبی اثر ارتفاع بستر نیز اهمیت دارد که در ادامه به آن پرداخته شده است.



شکل ۱. بررسی اثر دبی جریان ورودی به ستون بستر ثابت حاوی جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده (شرایط آزمایشگاهی: غلظت توریم: ۱۰۰ ppm، ارتفاع بستر: ۴ cm).

۲.۳. بررسی اثر ارتفاع بستر ستون

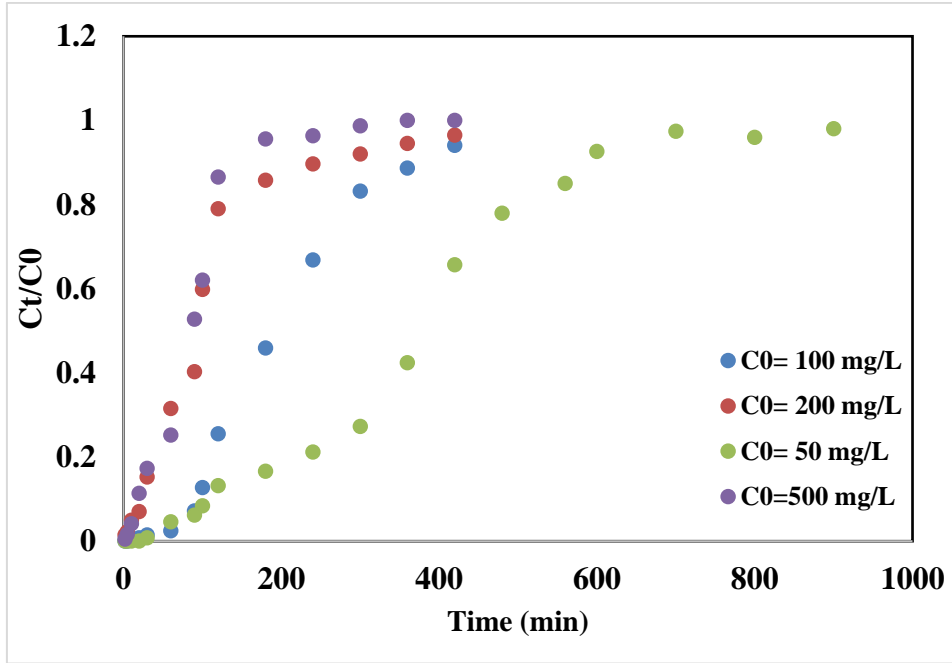
اثر ارتفاع بستر ستون جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده در مقادیر ۲، ۴ و ۸ سانتی‌متر بر جذب یون توریم از محلول با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در دبی ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی‌های شکست مشخص است، با افزایش ارتفاع بستر (جرم بیشتر جاذب درون ستون) شیب منحنی شکست، کاهش و زمان شکست، زمان اشباع و ظرفیت جذب ستون افزایش یافته است. در واقع می‌توان این‌گونه بیان کرد که این پارامتر عکس اثر دبی عمل می‌کند.



شکل ۲. بررسی اثر ارتفاع جاذب گرافن اکسید عاملدار شده در ستون بستر ثابت (شرایط آزمایشگاهی: غلظت توریم: 100 ppm، دبی: 4 mL/min).

۳.۳. بررسی اثر غلظت خوراک ورودی بر عملکرد ستون

با وجود محلول‌ها با غلظت‌های مختلف، لازم است که عملکرد و ظرفیت جذب ستون بررسی شود. در پژوهش قبلی اثرات غلظت‌های اولیه مختلف توریم در حالت ناپیوسته با جاذب حاضر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت، افزایش یافته و حداکثر جذب ۱۸۲ میلی‌گرم بر گرم حاصل می‌گردد [۷]. اثر غلظت یون توریم در مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بر جذب یون توریم با جاذب گرافن اکسید عاملدار شده با ارتفاع ۴ سانتی‌متر در ستون و شدت جریان ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی‌های شکست برای غلظت‌های مختلف توریم در خوراک ورودی به ستون در شکل ۳ نشان داده شده است. با بررسی منحنی‌های شکست مشخص شد که با افزایش غلظت جریان خوراک ورودی (افزایش اختلاف غلظتی یا انتقال جرمی)، زمان شکست و زمان اشباع زودتر رخ می‌دهد. به گونه‌ای که زمان شکست برای غلظت ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۶۰ و ۱۰ دقیقه برآورد می‌شود. با توجه به رویکرد حذف تا حد امکان کامل یون‌های پرتوزا از پساب‌ها، وجود غلظت بالا یون باعث نرسیدن به این رویکرد می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد همچون حالت ناپیوسته، در حالت پیوسته نیز ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون ورودی به دلیل کثرت حضور یون‌ها افزایش می‌یابد.



شکل ۳. بررسی اثر غلظت جریان ورودی به ستون بستر ثابت حاوی جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده (شرایط آزمایشگاهی: دبی: ۴ mL/min، ارتفاع بستر: ۴cm).

۴.۳. ارزیابی منحنی‌های شکست با مدل توماس

مدل توماس برای بررسی داده‌های سیستم ستونی مورد استفاده قرار گرفت. مدل توماس مدلی است که به‌طور گسترده جهت بررسی عملکرد ستون‌های جذب به کار می‌رود [۹]. این مدل از معادله بقای جرم در یک سیستم جریانی به‌دست آمده است. همچنین فرض مدل این است که تعادل جذب سطحی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند که این مهم در مطالعه قبلی نشان داده شده است [۱۰]. رابطه مربوط به مدل توماس به‌صورت زیر است:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq_0K_{Th} - C_0K_{Th}t}{1000}\right)} \quad (2)$$

C ، C_0 ، K_{Th} ، Q ، q_0 و M به ترتیب غلظت یون فلز در جریان خروجی و ورودی (mg/L)، ثابت سرعت توماس (L/mg.min)، دبی جریان (mL/min)، حداکثر ظرفیت جذب (mg/gr)، جرم جاذب خشک (gr) و مدت‌زمان (min) است. بر اساس این مدل K_{Th} و q_0 به ترتیب ثابت سرعت توماس و بیشینه ظرفیت جذب هستند که به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ از رابطه غیرخطی آن محاسبه می‌شوند. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. پارامترهای مدل توماس در شرایط مختلف ستون بستر ثابت حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده جهت جذب توریم.

R^2	q_0 (mg/gr)	K_{Th} (L/mg.min)	ارتفاع بستر (cm)	دبی (mL/min)	غلظت (mg/L)
۹۳٫۴۵	۸۳٫۱۵	۲٫۴۳	۴	۱	۱۰۰
۹۰٫۱۸	۸۵٫۶۲	۳٫۷۳	۴	۴	۱۰۰
۹۱٫۸۶	۶۰٫۰۹	۱۱٫۹۰	۴	۱۰	۱۰۰
۹۲٫۵۵	۸۱٫۱۸	۴٫۸۹	۲	۴	۱۰۰

۸۱٫۶۳	۸۹٫۶۳	۱٫۹۶	۸	۴	۱۰۰
۹۱٫۹۰	۷۳٫۸۱	۴٫۸۱	۴	۴	۵۰
۹۰٫۰۵	۹۱٫۹۳	۵٫۱۱	۴	۴	۲۰۰
۸۹٫۶۴	۹۸٫۸۴	۶٫۶۸	۴	۴	۵۰۰

نتایج نشان می‌دهد ضریب همبستگی (R^2) در محدوده مناسبی است و مدل توماس به خوبی نتایج تجربی را پوشش می‌دهد. مقادیر ثابت سرعت توماس با افزایش دبی جریان، از ۲٫۴۳ تا ۱۱٫۹۰ افزایش یافت. هنگامی که مقادیر q_0 با افزایش غلظت زیاد شود در این حالت فرایند جذب با نیروی محرکه بیشتری (پتانسیل شیمیایی) در اثر اختلاف غلظت یون توریم جذب شده روی جاذب گرافن اکسید و غلظت آن در محلول روبرو است. در نتیجه، فرایند جذب به دلیل افزایش پتانسیل مطلوب می‌گردد. با افزایش ارتفاع بستر جاذب گرافن اکسید مقادیر ثابت سرعت توماس کوچک‌تر می‌شود. در این حالت مطابق انتظار زمان شکست و زمان تخلیه ستون با افزایش ارتفاع بستر جاذب افزایش می‌یابد. افزایش غلظت نیز موجب افزایش ثابت توماس گردید.

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله، توانایی به کارگیری جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده درون ستون بستر ثابت جهت جذب توریم از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی دبی جریان ورودی به ستون (۱ تا ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه)، ارتفاع بستر جاذب (۲ تا ۸ سانتی‌متر) و غلظت محلول ورودی (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر منحنی شکست بررسی گردید. با افزایش دبی به دلیل کاهش زمان اقامت محلول درون ستون، زمان شکست منحنی کاهش یافت. افزایش ارتفاع بستر جاذب گرافن اکسید، موجب طولانی‌تر شدن زمان شکست و زمان تخلیه ستون شد. کاهش در دبی جریان ورودی و افزایش ارتفاع بستر، از طریق افزایش زمان اقامت برای نفوذ یا برهم‌کنش بهتر و دسترسی بیشتر به جایگاه‌های اتصال برای جذب یون، موجب بهبود عملکرد ستون شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت خوراک ورودی از ۵۰ تا ۵۰۰ موجب کاهش زمان شکست منحنی و زمان تخلیه ستون می‌گردد. برآزش داده‌های آزمایشگاهی با مدل توماس نشان داد که این مدل تطابق خوبی با داده‌ها دارد. با استفاده از مدل توماس، ثابت سرعت توماس و ظرفیت جذب یون به دست آمد.

۶. مراجع

- Gherasim, C., et al., *NEW POLYMER INCLUSION MEMBRANE. PREPARATION AND CHARACTERIZATION*. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 2011. **6**(۴)
- Peng, W., et al., *A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **230**: p. 496-504.
- Ramesha, G., et al., *Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes*. Journal of colloid and interface science, 2011. **361**(1): p. 270-277.
- Geng, Z., et al., *Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide-Fe 3 O 4 nanoparticles as an easily regenerative adsorbent*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(8): p. 3527-3535.
- Alzate-Carvajal, N., et al., *Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines*. RSC advances, 2016. **6**(114): p. 113596-113610.
- Xin, Q., et al., *Enhancing the CO 2 separation performance of composite membranes by the incorporation of amino acid-functionalized graphene oxide*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(12): p. 6629-6641.
- Doram, A., et al., *Synthesis of "(aminomethyl) phosphonic acid-functionalized graphene oxide", and comparison of its adsorption properties for thorium (IV) ion, with plain graphene oxide*. Radiochimica Acta, 2022. **110**(1): p. 37-49.
- Choudhuri, S., *BULK SYNTHESIS OF GRAPHENE NANOSHEETS*. BACHELOR OF TECHNOLOGY, 2012.



۹. Patel, H., *Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review*. Applied Water Science, 2019. **9**(3): p. 1-17.
۱۰. Ashbrook, A. and G. Ritcey. *The eldorado process for the separation of cobalt and nickel*. in *5th Conf. of Metallurgists, CIMM, Toronto*. 1966.