



دانشگاه شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و شناسایی زئولیت A و کامپوزیت‌های

زئولیت A / نانو  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و زئولیت A / نانو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و ارزیابی فعالیت آنها

در حذف آرسنیک از آبهای آلوده به آن

استاد راهنما

دکتر معصومه خاتمیان

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

نسیم افشارنو

نام خانوادگی دانشجو: افشارنو	نام: نسیم
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی زئولیت A و کامپوزیت‌های زئولیت A / نانو $Fe_3O_4$ و زئولیت A / نانو $Fe_2O_3$ و ارزیابی فعالیت آنها در حذف آرسنیک از آبهای آلوده به آن	
استاد راهنما: دکتر معصومه خاتمیان استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۹۲	تعداد صفحه: ۸۹
کلید واژه ها: کامپوزیت، نانو $Fe_3O_4$ ، نانو $Fe_2O_3$ ، زئولیت، حذف آرسنیک.	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>وجود منابع عظیم زئولیت، و به ویژه کلینوپتیلولیت، در ایران سبب شد تا زئولیت A با استفاده از آن سنتز گردد. در این کار پژوهشی زئولیت A با روش هیدروترمال از مواد معدنی محلی (کلینوپتیلولیت) برای اولین بار تهیه شد و بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین نانو اکسیدهای آهن (نانو <math>Fe_3O_4</math> و نانو <math>Fe_2O_3</math>) با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شدند و بوسیله آنالیزهای XRD و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفتند. کامپوزیت زئولیت A / نانو <math>Fe_3O_4</math> با در صد های متفاوتی از نانو <math>Fe_3O_4</math> بارگذاری شده و کامپوزیت زئولیت A / نانو <math>Fe_2O_3</math> تهیه شدند. آنالیز کامپوزیت های حاصل با استفاده از XRD, FT-IR, SEM انجام شد. در ادامه اکسیدهای آهن به تنهایی یا در فرم کامپوزیتی برای حذف آرسنیک مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام واکنش های حذف و فراهم آوردن شرایط تماس مطلوب بین آلاینده و جاذب از سیستم ناپیوسته (همزدن جاذب و آب آرسنیک دار) استفاده شد.</p> <p>میزان حذف آرسنیک با استفاده از تکنیک جذب اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت. راندمان حذف کامپوزیت های سنتزی، اکسیدهای آهن تنها و زئولیت A در حذف آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت. از میان کامپوزیت های سنتزی کامپوزیت زئولیت A / نانو <math>Fe_2O_3</math> (ظرفیت جذب <math>69 \text{ mg g}^{-1}</math>) جذب بهتری نسبت به سایر کامپوزیتها نشان داد. همچنین شرایط بهینه حذف از قبیل زمان تماس، درصد اکسید آهن بارگذاری شده، نوع اکسید آهن و مقدار جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت.</p>	

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: بررسی منابع</b>	
۱ مقدمه.....	۱
۱-۱ مقدمه‌ای بر زئولیت ها.....	۲
۲-۱ انواع زئولیت‌ها.....	۴
۱-۲-۱ زئولیت های طبیعی.....	۴
۲-۲-۱ زئولیت های مصنوعی.....	۵
۳-۱ خواص زئولیت‌ها.....	۷
۴-۱ سنتز زئولیت ها.....	۹
۵-۱ زئولیت کلینوپتیلولیت.....	۱۰
۶-۱ زئولیت A.....	۱۱
۱-۶-۱ ساختار زئولیت نوع A.....	۱۲
۷-۱ زئولیت‌های مغناطیسی.....	۱۴
۸-۱ سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن مغناطیسی.....	۱۴
۹-۱ حذف فلزات سنگین.....	۲۰
۱-۹-۱ آرسنیک.....	۲۱
۱۰-۱ اهداف پروژه حاضر.....	۲۵

## فصل دوم: مواد و روشها

۲ بخش تجربی.....	۲۶
۱-۲ مواد مورد استفاده.....	۲۶
۲-۲ تجهیزات مورد استفاده.....	۲۷

- ۲۸..... ۳-۲ آماده سازی پیش ماده ها
- ۲۸..... ۱-۳-۲ تهیه سدیم کلینوپتیلولیت
- ۲۸..... ۲-۳-۲ تهیه زئولیت A
- ۲۸..... ۳-۳-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن
- ۳۱..... ۴-۳-۲ تهیه کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  و کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$
- ۳۲..... ۵-۳-۲ حذف آرسنیک

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۳..... ۳ نتایج و بحث
- ۳۳..... ۱-۳ شناسایی زئولیت کلینوپتیلولیت تعویض یون شده با سدیم
- ۳۳..... ۱-۱-۳ بررسی طیف FT-IR کلینوپتیلولیت
- ۳۶..... ۲-۱-۳ بررسی الگوی XRD کلینوپتیلولیت تعویض یون شده با سدیم (Na-Clin.)
- ۳۸..... ۲-۳ شناسایی زئولیت A
- ۳۸..... ۱-۲-۳ بررسی طیف FT-IR زئولیت A
- ۳۹..... ۲-۲-۳ بررسی الگوی XRD زئولیت A
- ۴۳..... ۳-۲-۳ بررسی شکل ظاهری و اندازهی ذرات زئولیت A سنتزی
- ۴۵..... ۳-۳ شناسایی نانو ذرات مگنتیت  $Fe_3O_4$
- ۴۵..... ۱-۳-۳ بررسی الگوی XRD
- ۴۶..... ۲-۳-۳ بررسی طیف FT-IR نانو ذرات  $Fe_3O_4$
- ۴۸..... ۳-۳-۳ بررسی شکل ظاهری و اندازهی ذرات  $Fe_3O_4$  سنتزی
- ۵۰..... ۴-۳ شناسایی نانو ذرات مغناطیسی مگمیت  $\gamma-Fe_2O_3$
- ۵۰..... ۱-۴-۳ بررسی الگوی XRD نانو ذرات  $\gamma-Fe_2O_3$
- ۵۰..... ۲-۴-۳ بررسی طیف FT-IR نانو ذرات  $\gamma-Fe_2O_3$
- ۵۱..... ۳-۴-۳ بررسی شکل ظاهری و اندازهی نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی سنتزی
- ۵۳..... ۵-۳ بررسی کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  و زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$

- ۳-۵-۱ بررسی کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  ..... ۵۳
- ۳-۵-۲ بررسی کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$  ..... ۵۸
- ۳-۶ بررسی توانایی جاذبهای تهیه شده در حذف آرسنیک از آب آلوده به آن ..... ۶۱
- ۳-۶-۱ استفاده از کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  جهت حذف آرسنیک و بررسی راندمان جذب ..... ۶۱
- ۳-۶-۲ استفاده از کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$  جهت حذف آرسنیک و بررسی راندمان جذب ..... ۶۳
- ۳-۶-۳ مقایسه قدرت حذف کامپوزیت‌های سنتزی ، زئولیت تنها و اکسیدهای آهن تنها ..... ۶۵
- نتیجه گیری ..... ۶۸
- پیشنهادات ..... ۷۱
- منابع ..... ۷۲
- پیوست‌ها ..... ۷۷

## فهرست جداول

شماره	صفحه
جدول ۱-۲ مواد مورد استفاده.....	۲۶.....
جدول ۲-۲ تجهیزات مورد استفاده .....	۲۷.....
جدول ۱-۳ درصد عناصر موجود در Na Clin.....	۳۴.....
جدول ۲-۳ داده های XRD زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت .....	۳۷.....
جدول ۳-۳ داده های XRD زئولیت A تهیه شده. ....	۴۱.....
جدول ۳-۵ مقایسه درصدهای وزنی عناصر در زئولیت A و کامپوزیت زئولیت A / نانو Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ....	۵۵.....
جدول ۳-۸ ارزیابی کامپوزیت زئولیت A / نانو Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> در حذف آرسنیک .....	۶۲.....
جدول ۳-۹ ارزیابی کامپوزیت زئولیت A / نانو Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (۱٪) در حذف آرسنیک .....	۶۵.....
جدول ۳-۱۰ ارزیابی زئولیت تنها و اکسیدهای آهن تنها در حذف آرسنیک .....	۶۵.....

## فهرست اشکال

شماره	صفحه
شکل ۱-۱ ساختار پیوندی زئولیتها	۲
شکل ۲-۱ ساختار واحد ساختمانی اولیه، چند نمونه از واحدهای ساختاری ثانویه و یک نمونه از واحدهای بلوری سازنده زئولیت (قفس $\beta$ یا سودالیت).	۳
شکل ۳-۱ ساختارهای سه بعدی دارای قفسهای سودالیت	۴
شکل ۴-۱ شکل تقسیم بندی زئولیتها براساس اندازه حفرات بر اساس مدل اکسیژن پکینگ.	۶
شکل ۵-۱ سنتز هیدروترمال زئولیتها شکل	۱۰
شکل ۶-۱ ساختار کلینوپتیلولیت	۱۱
شکل ۷-۱ ساختار قفس $\beta$ (۱)، ساختار قفس $\alpha$ (۲) که واحد سازنده این نوع زئولیت می باشد	۱۲
شکل ۸-۱ قفس $\alpha$ ، قفس $\beta$ ، روزنه ورودی و سیستم سه بعدی کانالها در زئولیت نوع A.	۱۳
شکل ۹-۱ گونه های آرسنیک (III) و (V) در pH های مختلف	۲۲
شکل ۱-۳ نتایج آنالیز EDX کلینوپتیلولیت تعویض یون شده با سدیم	۳۳
شکل ۲-۳ طیف FT-IR کلینوپتیلولیت.	۳۵
شکل ۳-۳ الگوی XRD زئولیت Na-Clin.	۳۶
شکل ۴-۳ طیف IR زئولیت A تهیه شده.	۳۹
شکل ۵-۳ الگوی XRD زئولیت A تهیه شده.	۴۰
شکل ۶-۳ نتایج آنالیز EDX زئولیت	۴۲
شکل ۷-۳ تصاویر SEM، زئولیت A در بزرگنمایی های ۱۰۰۰۰(a)، ۲۵۰۰۰(b) و کلینوپتیلولیت (c)	۴۴
شکل ۸-۳ الگوی XRD نانو ذرات $Fe_3O_4$ سنتزی	۴۵
شکل ۹-۳ طیف FT-IR نانو ذرات $Fe_3O_4$	۴۶

- شکل ۳-۱۰ تصاویر SEM نانو ذرات  $Fe_3O_4$  با بزرگنمایی های (a) ۵۰۸۰، (b) ۱۰۱۶۱، (c) ۴۰۶۴۳. ۴۹.....
- شکل ۳-۱۱ مقایسه الگوی XRD نانو ذرات  $Fe_3O_4$  سنتزی (a)،  $Fe_2O_3$   $\gamma$ - سنتزی (b) و  $Fe_2O_3$   $\alpha$ - سنتزی (c). ۵۱.....
- شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR نانو ذرات  $Fe_3O_4$ . ۵۱.....
- شکل ۳-۱۳ تصاویر SEM ذرات  $Fe_2O_3$  با بزرگنمایی های (a) ۲۵۰۰، (b) ۱۰۰۰۰، (c) ۴۰۰۰۰. ۵۲..
- شکل ۳-۱۴ الگوی XRD زئولیت A (a)، زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (b) ۱ (% )، زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (c) ۳ (% )، زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (d) ۷ (% ). ۵۴.....
- شکل ۳-۱۵ نتایج آنالیز EDX کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (۳/). ۵۶.....
- شکل ۳-۱۶ تصاویر SEM کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (۳/ ) (a)، کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_3O_4$  (۱/). (b). ۵۷.....
- شکل ۳-۱۷ نتایج آنالیز EDX کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$  (۱/). ۵۸.....
- شکل ۳-۱۸ الگوی XRD زئولیت A (a)، زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$  (۳/). (b). ۵۹.....
- شکل ۳-۱۹ تصویر SEM کامپوزیت زئولیت A / نانو  $Fe_2O_3$  (۱/). ۶۰.....
- شکل ۳-۲۰ گونه آرسنیک (V) در pH های مختلف. ۶۱.....
- شکل ۳-۲۱ تاثیر درصد  $Fe_3O_4$  بارگذاری شده در میزان حذف آرسنیک (a) و در درصد حذف (b). ۶۴.....
- شکل ۳-۲۲ مقایسه درصد جذب جاذبه های مورد استفاده. ۶۶.....
- شکل ۳-۲۳ چگونگی جذب آرسنیک بر روی اکسید آهن. ۶۷.....



## فهرست اختصارات

Clinoptilolite	Clin.
Na exchange Clinoptilolite	NaClin.
X-ray Diffraction	XRD
Fourier transform infrared spectroscopy	FT-IR
Scanning electron microscope	SEM
Energy Dispersive X-ray spectroscopy	EDX

## ۱ مقدمه

نزدیک به شش دهه است که پیشرفت های تاریخی و سلسله وار در مواد غربال کننده ی مولکولی<sup>۱</sup> حاصل شده است. این پیشرفت ها از ژئولیت های آلومینوسیلیکاتی شروع شده و به مواد آمورف سیلیسی با تخلخل های میکرونی، پلی مورفی های برپایه ی آمینوفسفات، کامپوزیت های متالوسیلیکات و متالوفسفات، چارچوب های اکتاهدراال - تراهدراال، غربال های مولکولی مزوپورس و اخیراً به چارچوب های آلی فلزی - هیبریدی رسیده است [۱].

غربال های مولکولی دارای کانالهای متخلخل با تخلخل هایی در اندازه ی مولکولی هستند. مثال هایی از این غربال های مولکولی عبارتند از:

۱- ژئولیت ها (Zeolites)

۲- مواد کربنی (carbons)

۳- شیشه ها (glasses)

۴- اکسیدهای فلزات (Oxides)

برخی از این غربال های مولکولی حالت کریستالی داشته و اندازه ی تخلخل ها در آنها یکسان است. این اندازه یکنواخت تخلخل به خاطر ساختار کریستالی آنها پدید آمده است. ژئولیت ها مثالی از این گونه مواد هستند. اکثر غربال های مولکولی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند از جنس ژئولیت هستند [۱].

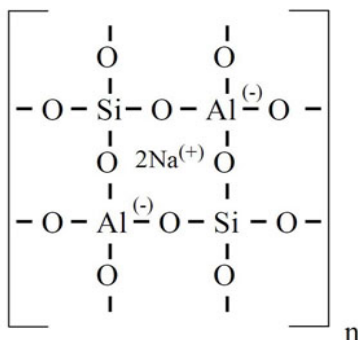
ژئولیت ها ترکیباتی عمدتاً طبیعی، ارزان و در دسترس برای استفاده های مختلف بشمار می آیند. ویژگی هایی نظیر قدرت جذب و دفع یونی و نیز قابلیت جذب آب باعث شده است تا این کانی ها بطور فزاینده ای در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد جدی تری پیدا نماید [۲ و ۳].

---

<sup>1</sup> Molecular Sieve

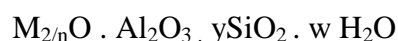
## ۱-۱ مقدمه‌ای بر ژئولیت‌ها

ژئولیت یک ماده معدنی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به عنوان جاذب سطحی است. واژه ژئولیت در اصل در سال ۱۷۵۶ توسط کانی شناس سوئدی اکسل فردریک کرونستد<sup>۱</sup> ابداع شد. نام ژئولیت از ترکیب دو واژه یونانی به معنی "جوش"<sup>۲</sup> و به معنای "سنگ"<sup>۳</sup> تشکیل شده است [۴]. از نظر شیمی‌دان‌ها ژئولیت، پلیمرهای معدنی دارای اندامی چهاروجهی است. ساختمان کلی این چهار وجهی به صورت  $TO_4$  است که در آنها ممکن است T یک عنصر سه ظرفیتی مانند Al و B و Ga و یا چهار ظرفیتی نظیر Si و Ge و یا پنج ظرفیتی مثل P باشد و کلیه این چهاروجهی‌ها از طریق پل اکسیژن به یکدیگر متصل می‌شوند [۵].



شکل ۱-۱ ساختار پیوندی ژئولیت‌ها

در واقع ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (عناصر گروه اول و دوم اصلی (IIA, IA)) بویژه سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریم هستند، که شبکه‌های سه بعدی متشکل از چهار وجهی‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  دارند. از لحاظ شیمیایی این مواد بوسیله فرمول تجربی زیر بیان می‌شوند.



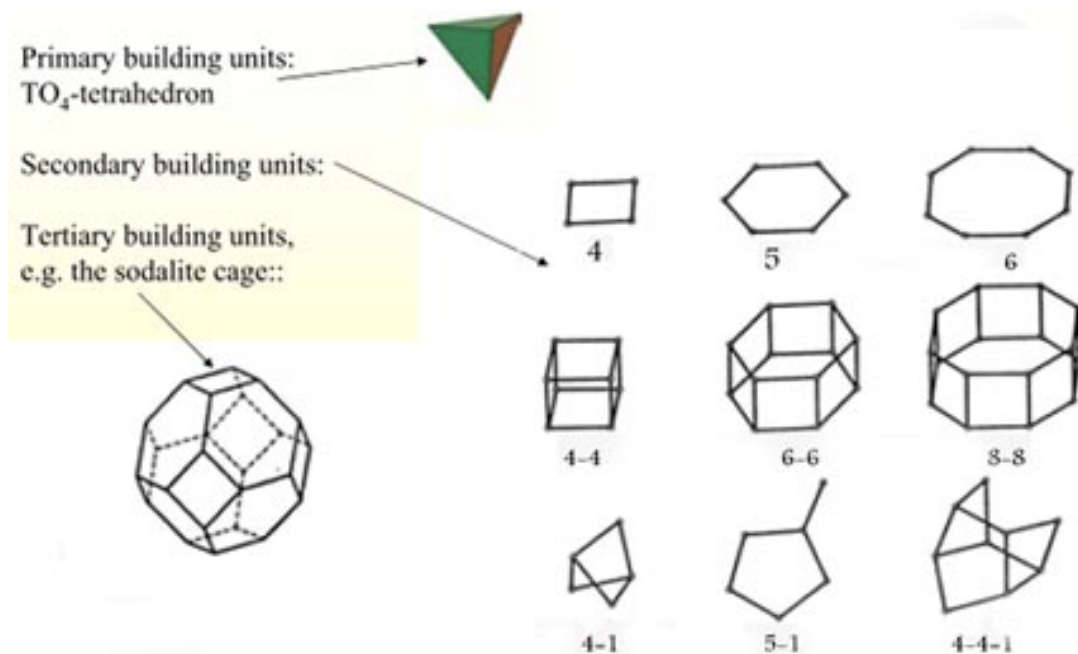
در این فرمول، y: بین ۲-۲۰۰ n: ظرفیت کاتیون w: آب موجود در تخلخل‌های ژئولیت است [۶].

<sup>۱</sup>: Axel Fredrik Cronstedt

<sup>۲</sup> (zéo, ζέω)

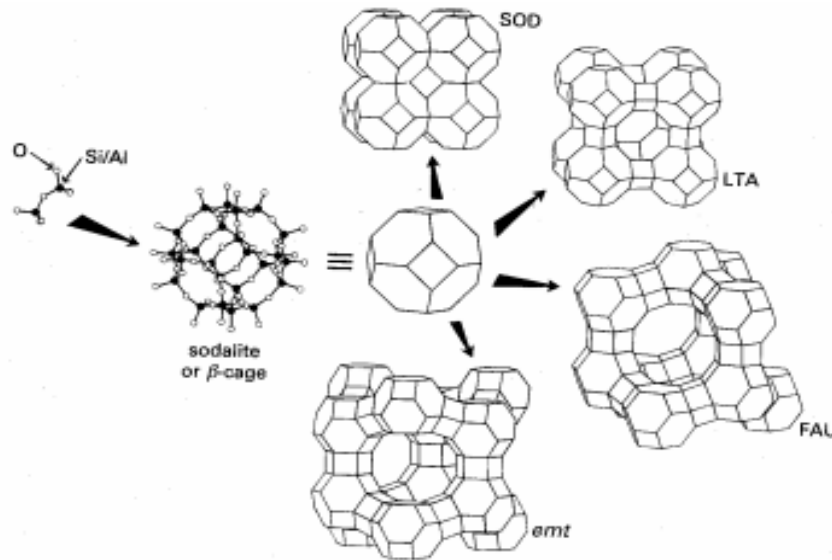
<sup>۳</sup> (lithos, λίθος)

هرتراهدرال  $\text{AlO}_4$  در شبکه دارای بار منفی است که این بار بوسیله کاتیون‌های وارد شده به شبکه خنثی می‌شوند. این ساختار شبکه‌ای دارای کانال‌ها یا تخلخل‌های متصل به هم است که بوسیله مولکول‌های آب و کاتیون اشغال می‌شود. این کاتیون‌ها قابلیت تحرک دارند. معمولاً قابلیت تبادل یونی نیز وجود دارد. آب موجود در این تخلخل‌ها نیز ممکن است به صورت خودبخود و یا معمولاً بوسیله استفاده از حرارت تبخیر و زدوده شود. نتیجه حاصل از زدایش آب این تخلخل‌ها پدید آمدن ساختاری با تخلخل‌ها و کانال‌های دست نخورده است که درصد آنها ممکن است به ۵۰٪ حجمی کریستال‌ها نیز برسد. کانال‌های داخل کریستالی و تخلخل‌ها می‌توانند یک، دو یا سه بعدی باشند. معمولاً نوع دو یا سه بعدی برای استفاده شدن در کاربردهای جاذب و کاتالیزورها ترجیح داده می‌شوند. در ساختارهای ژئولیتی واحدهای سازنده اولیه (تراهدرال‌های  $\text{TO}_4$ ) به هم متصل می‌شوند و واحدهای ساختاری ثانویه را ایجاد می‌کنند. این واحدهای ساختاری ثانویه می‌توانند بصورت چند ضلعی، مکعبی، هگزاگونال و یا مکعبی - هشت وجهی باشند. ساختار شبکه‌ای پایانی از تجمع واحدهای ساختاری ثانویه بدست می‌آید [۷۱].



شکل ۱-۲ ساختار واحد ساختمانی اولیه، چند نمونه از واحدهای ساختاری ثانویه و یک نمونه از واحدهای بلوری سازنده ژئولیت (قفس  $\beta$  یا سودالیت).

مثلاً واحد  $\beta$  (قفسه‌های سودالیت) از اتصال شش ضلعی های ۶-۶ که در بینشان چهار ضلعی های ۴-۴ قرار دارد حاصل می‌شود. شبکه‌های سه بعدی حاصل از این واحد بلوری در شکل ۱-۳ نشان داده شده است که عبارتند از  $SOD^1$ ,  $LTA^2$ ,  $FAU^3$ ,  $emt^4$  [۹ و ۱۰].



شکل ۱-۳ ساختارهای سه بعدی دارای قفسه‌های سودالیت

## ۲-۱ انواع زئولیت‌ها

زئولیت‌ها معمولاً به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند

### ۱-۲-۱ زئولیت‌های طبیعی

این مواد در ابتدا به صورت یک جزء فرعی اما به صورت گسترده در حفرة های بازالتی شناسایی شدند و استفاده از آنها به این صورت، در مقیاس‌های صنعتی عملی سخت و طاقت فرسا بوده است. تشکیل زئولیت‌ها تنها به ماتریس بازالتی محدود نشده است. بلکه رسوبات متنوعی در چند دهه گذشته شناسایی شده‌اند، زئولیت‌های طبیعی فراوان بوده و بعضی از رسوبات حاوی زئولیت دارای

<sup>1</sup>Sodalite

<sup>2</sup>Linde type A

<sup>3</sup>Faujasite

<sup>4</sup>EMC-2 (two)

یک فاز زئولیتی خاص با خلوص ۹۰٪ می‌باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌های طبیعی متفاوت بوده و در بین نمونه‌های مختلف یک نوع خاص از زئولیت نیز تفاوت‌هایی در خواص فیزیکی (اندازه منفذ، اندازه بلور، ظرفیت تبادل یونی و ظرفیت جذبی) و ترکیب شیمیایی وجود دارد. موارد استفاده زئولیت‌های مصنوعی و طبیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها نشأت می‌گیرد که خود آن‌ها به نوبه خود تابعی از ساختمان بلوری و ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها است [۴]. در بین زئولیت‌های طبیعی تنها ۸ نوع به وفور در رسوبات و به میزان اقتصادی یافت می‌شود که این ۸ نوع عبارتند از آنالیم، شابازیت، کلینوپتیلولیت، اریونیت، هولاندیت، لامونیت، موردنیت و فیلیپیست در این میان کلینوپتیلولیت فراوانترین زئولیت طبیعی است [۱۱]. چند نوع طبقه بندی برای زئولیت‌های طبیعی انجام گرفته است. یک طبقه بندی قدیمی بر اساس شکل بلور است. در این طبقه بندی زئولیت‌ها به بلورهای رشته‌ای، ستونی و مختلط تقسیم بندی می‌شوند [۴]. یک نوع طبقه بندی دیگر بر اساس منشا شکل گیری آنها است، که از این نظر زئولیت‌ها به دو نوع رسوبی و آتشفشانی تقسیم بندی می‌گردند. در زئولیت‌های رسوبی نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بزرگتر از زئولیت‌های آتشفشانی است. زئولیت‌های موجود در ایران از نوع رسوبی هستند، در حالی که اکثر گونه‌های طبیعی زئولیت‌های موجود در جهان از نوع آتشفشانی هستند. نوع سوم تقسیم بندی بر اساس خواص اسیدی یا بازی زئولیت‌ها بنا شده است [۱۲ و ۱۳].

### ۱-۲-۲ زئولیت های مصنوعی

زئولیت های مصنوعی مواد شیمیایی ویژه‌ای با خلوص بالا هستند که دامنه‌ی کاربرد وسیعی دارند. محققین پیش از سال ۱۹۵۰ جهت تولید زئولیت‌ها در صدد تشکیل طبیعی و ژئوشیمیایی کانی‌های شناخته شده بودند و تصور می‌کردند که تشکیل زئولیت‌ها مستلزم ایجاد درجه حرارتی در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و دهها اتمسفر فشار می‌باشد. اما در سال ۱۹۵۷ شیمیدان‌ها موفق شدند زئولیت‌هایی در دمای پایین (۱۰۰ درجه سانتیگراد) و در مقیاس صنعتی تهیه نمایند. زئولیت‌های مصنوعی مهم، زئولیت های نوع X، A، L، Y، موردنیت زئولن (Zeolon mordenite)، ZSM-5، بتا، MCM-22 و زئولیت های W، F می‌باشند [۱۴].

دسته بندی انواع زئولیت‌ها براساس اندازه ی تخلخل عبارت است از :

۱- زئولیت‌های با تخلخل های کوچک و به شکل حلقه هشت ضلعی با قطر آزاد  $0.30 - 0.45$  nm

مانند زئولیت A

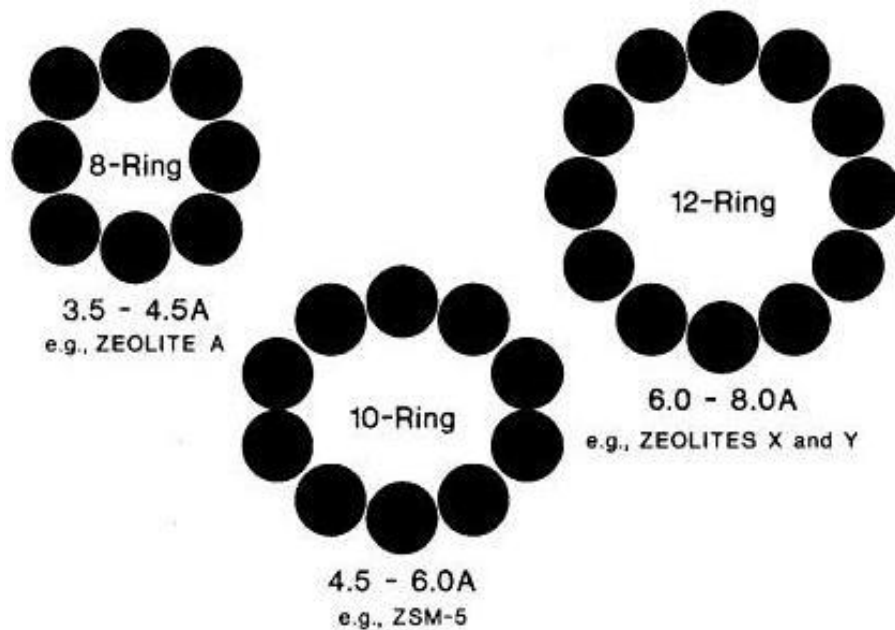
۲- زئولیت‌های با تخلخل های متوسط و به شکل حلقه ده ضلعی و قطر آزاد  $0.45 - 0.60$  nm

ZSM-5

۳- زئولیت‌های با تخلخل های بزرگ و به شکل حلقه دوازده ضلعی با قطر آزاد  $0.6 - 0.8$  nm

زئولیت های Y, X

۴- زئولیت‌های با تخلخل های بسیار بزرگ و حلقه چهارده ضلعی مانند UTD-1



شکل ۱-۴ تقسیم بندی زئولیت‌ها براساس اندازه حفرات بر اساس مدل اکسیژن پکینگ.

دسته بندی زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی و غربالهای مولکولی سیلیسی براساس نسبت  $Si/Al$  :

زئولیت‌ها با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم کم ( $1/5 - 1$ ): A و X

زئولیت‌ها با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم متوسط ( $5 - 2$ ) : Clinoptilolit, Y, L

زئولیت‌ها با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم بالا ( $100 - 10$ ) : ZSM-5

غربالهای مولکولی سیلیسی با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم بالاتر از ۱۰۰ : سیلیکالیت [۷ و ۱۳ و ۱۵].  
 خصوصیات اصلی فیزیکی و شیمیایی ژئولیت‌ها مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختمان بلورین آنها است به عبارت دیگر خواص آنها به طبیعت شیمی و فیزیکی آب موجود در ساختمان ژئولیت‌ها و همچنین به نحوه قرار گرفتن آب درون شبکه های مولکولی بستگی دارد. وجود فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و وجود فضاهای خالی و مواد معدنی متعدد به هم مرتبط در آنها از دیگر دلایل تنوع خواص ژئولیت‌ها است. همان طور که گفتیم کاربرد ژئولیت‌ها در صنایع مختلف بستگی به خواص فیزیکی و شیمیایی دارد. برخی از این خصوصیات عبارتند از: چگالی، اندازه، شکل، تخلخل و سختی، جذب سطحی و تبادل کاتیونی [۷ و ۸].

### ۳-۱. خواص ژئولیت‌ها

ژئولیت‌ها به وسیله اسیدها به ویژه اسید کلریدریک با جداشدن سیلیس، ژله مانند و تجزیه می شوند. مقاومت آنها در مقابل حرارت متغیر می باشد، با افزایش درصد سیلیسیم پایداری گرمایی ژئولیت‌ها افزایش می‌یابد، ژئولیت‌ها با نسبت  $Si/Al \geq 3/80$  در برابر حرارت بسیار مقاوم هستند در حالیکه ژئولیت‌های با نسبت  $Si/Al \leq 1/28$  در برابر حرارت کاملاً ناپایدار هستند [۱۶]. اکثر مواد ژئولیتی بی رنگ یا سفید هستند. با این حال بعضی از آنها که حاوی مقادیر جزئی یا کم آهن هستند، به رنگ زرد کم رنگ یا قهوه‌ای مایل به قرمز دیده می‌شوند. اغلب ژئولیت‌های حاوی Si کم یا متوسط (نسبت Si به Al به ترتیب برابر ۱/۵ به ۱ و ۲ به ۱/۵) در محلول‌های اسیدی با pH پایین‌تر از ۳ متلاشی می‌شوند، بعضی گونه‌های حاوی Si زیاد مثل کلینوپتیلولیت و ماردنیت در pH حدود ۲ نیز پایدار هستند. از لحاظ انتخاب پذیری سطحی ژئولیت‌ها با سیلیسیم کم آبدوست و غربالهای مولکولی سیلیسی آبدوست هستند. و نیز با افزایش نسبت سیلیسیم غلظت کاتیون کاهش یافته و در نتیجه ظرفیت تبادل یون کاهش می‌یابد. ژئولیت‌های با سیلیکای کم تمایل دارند که ساختارهایی با حلقه‌های ۴، ۶، ۸ عضوی را داشته باشند، در حالیکه ژئولیت‌های سیلیکونی شامل حلقه‌های ۵ ضلعی هستند [۱۷].



کاتیون‌های قابل تبادل یک زئولیت، کاتیون‌هایی هستند که به‌طور سستی با چهار چوب چهار وجهی پیوند شده و حفظ می‌گردند و به آسانی می‌توانند توسط شستن زئولیت با محلولی غلیظ از کاتیونی دیگر مبادله گردند. در هر حال، زئولیت‌های بلوری از جمله موثرترین و شناخته شده‌ترین مبادله کننده‌های کاتیونی بوده و ظرفیت آن‌ها به‌طور معمول ۴-۳ میلی‌اکی والان در گرم است [۷]. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)<sup>۱</sup> و کاتیونها در شبکه و به میزان قابل توجهی با نسبت سیلیسیم به آلومنیوم تغییر می‌کند و نقش مهمی را در فرایندهای جذب سطحی، کاتالیزوری و کاربردهای تبادل یونی به عهده دارد و هرچه نسبت سیلیسیم به آلومنیوم بیش‌تر باشد، غلظت سایتهای اسیدی کاهش می‌یابد اما قدرت اسیدی افزایش می‌یابد و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین‌تر خواهد بود و بالعکس. در عمل رفتار تبادل یونی یک زئولیت به عوامل دیگری نیز بستگی دارد که عوامل زیر از آن جمله هستند: - ناصاف بودن چهار چوب (شکل و ابعاد کانال‌ها) - اندازه و شکل یونها (قدرت قطبی بودن) - تراکم بار الکتریکی در کانال‌ها و حفره‌ها - ظرفیت بار منفی موجود و تراکم آن - ترکیب و غلظت الکترولیت در محلول خارجی [۱۸].

زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت به دلیل تعداد Al کم (نسبت Si به Al حدود ۴/۵ تا ۵) در ساختمان خود دارای ظرفیت تبادل یونی حدود ۲/۳ میلی‌اکی والان در گرم هستند [۱۹ و ۲۰].

زئولیت مصنوعی A با نسبت مساوی Si به Al، خاصیت انتخاب کاتیونی بسیار متفاوتی با زئولیت‌های طبیعی دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی معیاری برای تعیین تعداد بارهای موجود در واحد وزن یا حجم زئولیت است که برای تبادل قابل دسترس است [۲۱ و ۲۲].

زئولیت‌ها می‌توانند مانند غربال عمل کنند، همه زئولیت‌ها مخصوصاً کلینوپتیلولیت برای جدا کردن و یون‌های فلزات سنگین از آبها به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳]. چنانچه زئولیت‌ها در دمای ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای چند ساعت حرارت داده شوند، آب موجود در مجاری و فضای کانال مانند آنها آزاد می‌شود و زئولیت‌های بی‌آب بدست می‌آیند. قطر فضاهای کانال مانند، مشخص و تابع ترکیب شیمیایی، زئولیت‌ها است. قطر این فضاها در زئولیت‌های پتاسیم دار، سدیم

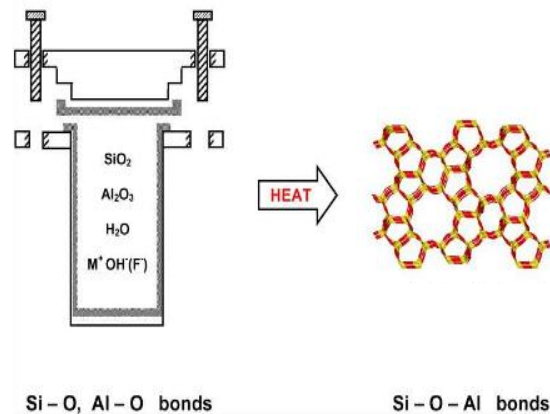
<sup>1</sup> Cation Exchange Capacity

دار و کلسیم دار به ترتیب ۳، ۴ و ۵ آنگستروم است. موادی که ابعاد مولکولی آنها کمتر از قطر فضای ژئولیت باشد، جذب می‌شوند و آنهایی که بزرگتر هستند، دفع خواهند شد. قابلیت جذب سطحی بعضی از ژئولیت‌ها تا ۳۰ درصد وزن آنها است. جانشینی کلسیم به جای سدیم به میزان ۳۰ درصد قطر کانال‌های ژئولیت را افزایش می‌دهد و جانشینی پتاسیم به جای سدیم موجب کاهش قطر کانال می‌شود [۲۲]. ظرفیت جذب و همچنین ثبات ژئولیت، با استخراج یون آلومینیوم از چارچوب آن افزایش می‌یابد. یون آلومینیوم خارج شده از این چارچوب جای خود را به یونهای هیدروژن می‌دهد. یونهای جذب شده را می‌توان با افزایش فشار یا حرارت بیرون کرد یا یونهای دیگر را جانشین آن کرد یا به آن افزود تا جایی که در اثر حرارت، تخریبی در این فعل و انفعال بوجود نیاید. جذب و جانشینی یونی در ژئولیت‌ها انتخابی است. ظرفیت جذب ژئولیت‌ها متأثر از چند عامل؛ ترکیب شیمیایی، pH آب و غلظت انواع آلودگی‌هاست [۲۴].

#### ۴-۱ سنتز ژئولیت‌ها

تولید ژئولیت‌ها تحت شرایط گرمایی (هیدروترمال) تحت دما و فشار بالا انجام می‌گیرد. اصطلاح گرمایی در اینجا به معنی تبلور ژئولیت‌ها از محلول آب دار حاوی اجزای شیمیایی لازم است. مراحل فرایند سنتز عبارت است از مخلوط کردن اجزاء، انتقال مخلوط به اتوکلاو<sup>۱</sup> تحت فشار برای بازه زمانی معین و دمای مشخص. فشار درون اتوکلاو، فشار خودبخودی معادل فشار بخار اشباع آب است که به ترکیب درصد مخلوط و دمای آن نیز وابسته است [۲۵]. این روش سنتز به طور شماتیک در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. در روش هیدروترمال با استفاده از واکنشگرهای آمورفی که دارای پیوندهای Si-O و Al-O هستند، ژئولیت‌های کریستالی دارای پیوندهای Si-O-Al تشکیل می‌شود و نوع ژئولیت بدست آمده، توسط غلظت مواد واکنشگر، pH، دما و فشار بخار آب تعیین می‌شود [۲۵ و ۲۶].

<sup>1</sup> Autoclave



شکل ۱-۵ سنتز هیدروترمال ژئولیت‌ها شکل

فاکتور های موثر بر فرایند تولید عبارتند از:

- ۱- طبیعت مواد شرکت کننده در واکنش و فرایند آماده سازی آن ها
- ۲- روشی که از طریق آن، مخلوط واکنش آماده می‌شود و ترکیب کلی اجزای مخلوط پس از آماده شدن
- ۳- همگن بودن یا غیر همگن بودن
- ۴- pH مخلوط
- ۵- زمان ماند در دمای پایین برای ژل ها
- ۶- نطفه بندی ( هسته زایی )
- ۷- اضافه کردن افزودنی های خاص [۲۵ و ۲۷].

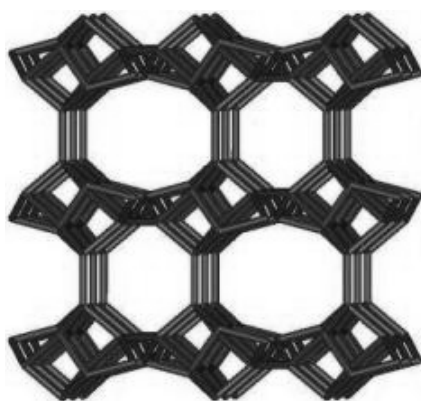
### ۱-۵ ژئولیت کلینوپتیلولیت

کلینوپتیلولیت یکی از فراوانترین ژئولیت‌های طبیعی شناخته شده است که در سراسر جهان به وفور یافت می‌شود. کلینوپتیلولیت هم ساختار با هولاندیت<sup>۱</sup> است، اما نسبت Si/Al آن در مقایسه با هولاندیت بیشتر است. تفاوت دیگر کلینوپتیلولیت با هولاندیت در پایداری حرارتی آنهاست. حرارت دادن هولاندیت تا دمای ۴۵۰°C موجب تخریب ساختار آن می‌شود، در حالی که کلینوپتیلولیت تا

<sup>۲</sup>Heulandite

دمای  $700^{\circ}\text{C}$  پایدار است. این اختلاف در پایداری حرارتی، ناشی از اختلاف در نسبت  $\text{Si}/\text{Al}$  و اختلاف در نوع و ظرفیت کاتیون‌های موجود در شبکه‌ی زئولیت می‌باشد [۲۸].

کلینوپتیلولیت در دماهای پایین و از واکنش جریان‌های آبی با آلومینوسیلیکات‌های ناپایدار نظیر اپال<sup>۱</sup> و فلدسپات<sup>۲</sup> تشکیل می‌شود. ترکیب شیمیایی کلینوپتیلولیت را می‌توان به صورت  $(\text{Na}, \text{K}, 1/2\text{Ca})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  نشان داد. کلینوپتیلولیت دارای ساختار صفحه‌مانند است و هر صفحه شامل حلقه‌های ۸ و ۱۰ عضوی است. این صفحات توسط پل‌های اکسیژنی به یکدیگر متصل شده و کانال‌های ۸ عضوی و ۱۰ عضوی را پدید می‌آورند. یک کانال ۸ عضوی دیگر عمود بر این کانال‌ها، آن‌ها را به یکدیگر وصل می‌کند و در محل تقاطع، قفس‌هایی با اندازه‌های متفاوت ایجاد می‌شود [۲۹]. حلقه‌های ۸ عضوی و ۱۰ عضوی متناوب در شکل ۶-۱ قابل مشاهده است.



شکل ۶-۱ ساختار کلینوپتیلولیت

## ۶-۱ زئولیت A

زئولیت سنتزی A یکی از پرکاربردترین گونه‌های زئولیتی است که در صنایع گوناگون از قبیل صنایع شوینده‌ها به عنوان مواد پرکننده، در سیستم‌های شیمیایی به عنوان خشک‌کننده و غربال‌های مولکولی و در صنایع هسته‌ای برای جداسازی برخی رادیو نوکلئوتیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد. زئولیت A اولین زئولیت سنتزی بود که در سال ۱۹۵۳ جهت حذف ناخالصی‌های اکسیژن از آرگون در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفت [۲۶].

<sup>۳</sup>Opal

<sup>۴</sup>Feldspar