





دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه

موضوع:

سنتز زئولیت و نانو زئولیت NaA با منبع سیلیکای حاصل از خاکستر جارو بدون استفاده

از ماده طاقساز آلی

استاد راهنما:

دکتر سید ناصر عزیزی

استاد مشاور:

دکتر عبدالرئوف صمدی میبدی

نام دانشجو:

نرجس بخشنده سرخکلایی

بهمن ۱۳۹۰

سپاسگزاری

در آغاز لازم می‌دانم مراتب قدردانی و سپاس خود را نسبت به خداوند متعال ابراز نمایم که اگر خواست او نبود، این کار نه آغاز می‌گرفت و نه پایان می‌پذیرفت.

از استاد راهنمای بزرگوار و عزیزم جناب آقای دکتر سید ناصر عزیزی به پاس رهنمودهای ارزنده و زحمتهای بی‌دریغشان در طول دوران تحصیل سپاسگزارم و برایشان آرزوی سلامتی از خداوند متعال خواستارم.

از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر صمدی که مشاوره پایان نامه اینجانب را تقبل نموده‌اند، سپاسگزارم.

از اساتید مدعو آقایان دکتر رئوف و دکتر فاطمی به خاطر مطالعه دقیق پیش‌نویس و پیشنهادهای ارزنده‌شان کمال تشکر را دارم.

از حضور جناب آقای دکتر حاج‌محمدی به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب صمیمانه تشکر می‌نمایم.

و در نهایت از تمامی دانشجویان آزمایشگاه تحقیقاتی اسپکتروسکوپی که در طی دوران تحصیل و انجام این پروژه مرا یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

نرجس بخشنده

۱۳۹۰/۱۱/۱۲

تقدیم به

مهربان پروردگاری که هر چه دارم از لطف و اراده‌ی اوست.

موهبت‌های زندگی،

مادرم، مهربان‌ترین فرشته روی زمین، زیباترین کلمه‌ی وجود دنیا، او که تار و پود روح بزرگش را از مهربانی بافته‌اند. کسی که در آغوشش، هر نوازشش و در هر لبخندش به سوی عطف‌الهی گام بر می‌دارد.

پدرم، وجودش افتخار و در رهگذر عمر آرامش لحظه‌هایم

همسرم که سایه مهربانیش سایه‌سار زندگی‌م می‌باشد، او که وجودش لحظه‌ها را برایم به نغمه‌ها مبدل می‌سازد.

و درخشان‌ترین گوهران آسمان زندگی‌م، برادرانم

به خاطر همه چیز

چکیده

در این تحقیق، از ساقه‌ی جارو (سورگوم) که ضایعات کشاورزی است، به عنوان منبع سیلیس برای سنتز نانو زئولیت NaA استفاده گردید. سیلیس از خاکستر ساقه‌ی جارو با درجه خلوص حدود ۸۰ درصد استخراج شد. سود (NaOH) بدون طاق‌ساز آلی در سنتز نانو زئولیت NaA استفاده شد. اثر زمان تبلور، درجه حرارت واکنش، فراصوت و ریزموج در تبلور نانوذرات زئولیت NaA مورد مطالعه قرار گرفتند. خواص فیزیکی نانو زئولیت سنتز شده با تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز پخش کننده انرژی اشعه ایکس (EDX) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FT-IR) مشخص شد.

سپس، کاربرد نانوزئولیت NaA سنتز شده از سیلیس خاکستر ساقه‌ی جارو برای حذف رنگ کاتیونی لاجورد B از محلول‌های آبی با استفاده از جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای تاثیرگذار بر فرآیند جذب مانند مقدار جاذب (۰/۰۳ تا ۰/۰۵ گرم)، سرعت بهم خوردن محلول و جاذب (۱۵۰-۱۹۰ rpm)، pH محلول (۳-۱۱)، زمان تماس (۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه) و غلظت‌های اولیه رنگ (mg/L) (۱۰-۳۰) بررسی شده و مقادیر بهینه هر یک از آنها جهت جذب حداکثری تعیین گردید. بیشترین حذف رنگ، در شرایط pH=۹، سرعت بهم خوردن محلول و جاذب ۱۵۰ rpm، مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم و زمان تماس ۸۰ دقیقه مشاهده شد.

به منظور تعیین مکانیسم واکنش، دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بکار گرفته شد که سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرده و مکانیسم برهمکنش شیمیایی، محدودکننده سرعت است. همدماهای تعادلی توسط مدل‌های جذب سطحی لانگمیر و فروندلیچ بررسی گردیده و نتایج نشان داد که مدل لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ، سازگاری بهتری با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب یک فرآیند گرماگیر است.

واژه های کلیدی:

نانوزئولیت NaA، نانوزئولیت LTA، ساقه‌ی جارو، سیلیکا، رنگ کاتیونی، لاجورد B

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۱
فصل دوم: تئوری	
۱-۲- نام گذاری ترکیبات متخلخل.....	۶
۲-۲- ساختمان مولکولی زئولیت‌ها.....	۶
۳-۲- ترکیب زئولیت‌ها.....	۱۱
۴-۲- شرایط عمومی سنتز زئولیت‌ها.....	۱۱
۵-۲- خواص فیزیکی زئولیت‌ها.....	۱۲
۶-۲- کاربردهای زئولیت‌ها.....	۱۳
۱-۶-۲- کاربرد کاتالیزوری زئولیت‌ها.....	۱۴
۲-۶-۲- زئولیت‌ها بعنوان جاذب‌های گزینشی.....	۱۴
۳-۶-۲- زئولیت‌ها و تبادل یون.....	۱۵
۱-۳-۶-۲- روش‌های مختلف تبادل یون در زئولیت‌ها.....	۱۶
۲-۳-۶-۲- ظرفیت تبادل.....	۱۷
۴-۶-۲- سایر کاربردهای زئولیت‌ها.....	۱۸
۷-۲- زئولیت A.....	۱۹
۸-۲- زئولیت‌های کلئیدی.....	۲۰
۹-۲- سنتز نانوبلورهای زئولیت.....	۲۰
۱-۹-۲- سنتز نانو بلورهای زئولیت با استفاده از ژل و محلول شفاف.....	۲۱

۲-۹-۲- سنتز نانو بلورهای زئولیت در فضای بسته.....	۲۳
۲-۱۰-۲- فنون فیزیکی- شیمیایی شناسایی و تعیین ساختار زئولیت.....	۲۴
۲-۱۰-۲- پراش پرتو ایکس (XRD).....	۲۴
۲-۱۰-۲- فلوئورسانس پرتو ایکس.....	۲۶
۲-۱۰-۲- طیف سنجی مادون قرمز.....	۲۷
۲-۱۰-۲- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته.....	۲۸
۲-۱۰-۲- پراش الکترونی میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۲۸
۲-۱۱-۲- رنگ ها.....	۳۰
۲-۱۲-۲- لاجورد B.....	۳۰
۲-۱۳-۲- روش های رنگ زدایی.....	۳۲
۲-۱۴-۲- جذب سطحی.....	۳۲
۲-۱۵-۲- همدمای جذب سطحی.....	۳۵
۲-۱۵-۲- همدمای لانگمیر.....	۳۵
۲-۱۵-۲- همدمای فروندلیچ.....	۳۷
۲-۱۶-۲- سینتیک جذب.....	۳۹
۲-۱۶-۲- مدل سینتیک شبه مرتبه اول.....	۴۰
۲-۱۶-۲- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم.....	۴۱
۲-۱۷-۲- ارتباط پایان نامه با کارهای دیگران و هدف از انجام این تحقیق.....	۴۲
فصل سوم: بخش تجربی	
۳-۱-۱- مواد شیمیایی مصرفی.....	۴۴
۳-۲-۲- دستگاهها.....	۴۵

۳-۳-۳- شناسایی.....	۴۶
۳-۳-۱- طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس.....	۴۶
۳-۳-۲- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۴۶
۳-۳-۳- طیف‌سنجی FT-IR.....	۴۶
۳-۳-۴- طیف‌سنجی UV-Vis.....	۴۷
۳-۴- استخراج سیلیس از ساقه‌ی جارو.....	۴۷
۳-۵- تهیه زئولیت NaA بدون استفاده از طاق‌ساز آلی.....	۴۸
۳-۶- تهیه نانوزئولیت NaA بدون استفاده از طاق‌ساز آلی.....	۴۸
۳-۶-۱- روش سنتز نانوزئولیت NaA با استفاده از امواج ریز موج.....	۴۹
۳-۷- حذف رنگ AB از محلول‌های آبی.....	۵۰
۳-۷-۱- تهیه نمونه‌های رنگ.....	۵۰
۳-۷-۲- روش آزمایشگاهی.....	۵۰
۳-۷-۳- رسم نمودار معیارگیری.....	۵۱
۳-۷-۴- بررسی پارامترهای تاثیر گذار بر فرایند جذب.....	۵۲
۳-۷-۴-۱- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ.....	۵۲
۳-۷-۴-۲- اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ.....	۵۲
۳-۷-۴-۳- اثر pH.....	۵۲
۳-۷-۴-۴- اثر دما.....	۵۳
۳-۷-۴-۵- اثر سرعت بهم خوردن محلول و جاذب.....	۵۳
۳-۷-۴-۶- بررسی همدماهای جذبی.....	۵۴

۷۴	۷-۴-۷-۳- بررسی سینتیک جذب.....
	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۵۵	۱-۴- آنالیز کیفی سیلیس استخراج شده از ساقه‌ی جارو.....
۵۵	۱-۱-۴- آنالیز کیفی توسط XRD.....
۵۶	۲-۱-۴- آنالیز کیفی توسط FT-IR.....
۵۷	۲-۴- آنالیز کمی سیلیس استخراج شده از ساقه‌ی جارو بوسیله XRF.....
۵۷	۳-۴- شناسایی ساختاری ژئولیت و نانوزئولیت سنتز شده.....
۵۷	۱-۳-۴- طیف مادون قرمز نانوزئولیت NaA سنتز شده.....
۵۸	۲-۳-۴- طیف XRD نمونه ژئولیت و نانوزئولیت NaA سنتز شده.....
۵۹	۳-۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۶۰	۴-۴- اثر زمان و دمای تبلور در سنتز نانوزئولیت NaA.....
۶۲	۵-۴- بررسی اثر پرتو دهی امواج ریز موج بر سنتز نانوزئولیت NaA.....
۶۴	۶-۴- بررسی اثر تابش فراصوت بر سنتز نانو ژئولیت NaA.....
۶۶	۷-۴- آنالیز عنصری نانوزئولیت NaA بوسیله EDX.....
۶۶	۸-۴- بررسی خواص حذف رنگ توسط نانوزئولیت.....
۶۷	۱-۸-۴- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ.....
۶۹	۲-۸-۴- اثر زمان تماس و غلظت اولیه محلول‌ها.....
۷۱	۳-۸-۴- اثر pH.....
۷۳	۴-۸-۴- اثر دما.....
۷۶	۵-۸-۴- اثر سرعت بهم خوردن محلول و جاذب.....

۷۸.....	۴-۸-۶- مقایسه زئولیت و نانو زئولیت NaA از نظر توانایی ظرفیت جذب.....
۷۸.....	۴-۸-۷- همدماهای تعادلی جذب سطحی.....
۸۱.....	۴-۸-۸- سینتیک جذب و تعیین مکانیسم.....
۸۵.....	۴-۹- نتیجه گیری.....
۸۶.....	پیشنهاد برای کارهای آینده.....
۸۷.....	منابع.....
۹۲.....	چکیده انگلیسی.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲- نمایش واحدهای ساختمانی در ساختار مولکولی زئولیت.....	۷
شکل ۲-۲- نمایش اشکال متعدد واحدهای ساختمانی ثانویه زئولیت‌ها.....	۹
شکل ۳-۲- ساختار درونی زئولیت A.....	۲۰
شکل ۴-۲- الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت A.....	۲۵
شکل ۵-۲- شمای دستگاه فلئورسانس پرتوی X.....	۲۶
شکل ۶-۲- ساختار شیمیایی Azure B.....	۳۲
شکل ۷-۲- نمودار پوشش سطح بر حسب غلظت یا فشار جزئی جذب شونده.....	۳۷
شکل ۸-۲- نمودار میزان جذب بر حسب غلظت جذب شونده.....	۳۸
شکل ۱-۳- نمودار معیارگیری لاجورد B دردمای 25°C	۵۱
شکل ۱-۴- طیف XRD سیلیس ساقه جارو.....	۵۵
شکل ۲-۴- طیف IR سیلیس بدست آمده از ساقه جارو.....	۵۶
شکل ۳-۴- طیف مادون قرمز نمونه ی نانو زئولیت NaA سنتز شده.....	۵۸
شکل ۴-۴- طیف XRD نمونه زئولیت (a) NaA و (b) نانوزئولیت NaA سنتز شده.....	۵۹
شکل ۵-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه زئولیت NaA سنتز شده.....	۶۰
شکل ۶-۴- الگوی پراش اشعه X نمونه های a (زمان ۱۸ ساعت و دمای 30°C)، b (زمان ۱۸ ساعت و دمای 40°C)، c (زمان ۱۸ ساعت و دمای 50°C)، d (زمان ۱۶ ساعت و دمای 40°C)، e، (زمان ۱۶ ساعت و دمای 50°C)، f، (زمان ۲۰ ساعت و دمای 40°C) و g (زمان ۲۰ ساعت و دمای 50°C).....	۶۱
شکل ۷-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه زئولیت NaA سنتز شده با زمان هیدروترمال ۱۸ ساعت در دمای 40°C	۶۲

- شکل ۴-۸- الگوی پراش اشعه X نمونه های ژئولیت NaA سنتز شده پس از ۱ ساعت تابش پرتو ریز موج و سپس گرمادهی معمولی در دمای 40°C در زمان های مختلف، (a) بدون حرارت دهی، (b) ۲، (c) ۳ و (d) ۴ ساعت..... ۶۳
- شکل ۴-۹- تصاویر SEM ژئولیت سنتز شده به روش: (a) هیدروترمال، (b) تابش ریز موج..... ۶۴
- شکل ۴-۱۰- الگوی پراش اشعه X ژئولیت سنتز شده: (a) با ۱۵ دقیقه تابش فراصوت و ۶ ساعت هیدروترمال، (b) با ۱۵ دقیقه تابش فراصوت و ۱۲ ساعت هیدروترمال، (c) با ۳۰ دقیقه تابش فراصوت و ۶ ساعت هیدروترمال، (d) با ۳۰ دقیقه تابش فراصوت و ۱۲ ساعت هیدروترمال و (e) با ۶۰ دقیقه تابش فراصوت و ۶ ساعت هیدروترمال..... ۶۵
- شکل ۴-۱۱- تصاویر SEM ژئولیت سنتز شده به روش: (a) هیدروترمال، (b) ۶۰ دقیقه تابش فراصوت..... ۶۵
- شکل ۴-۱۲- آنالیز EDX حاصل از نانو ژئولیت NaA..... ۶۶
- شکل ۴-۱۳- تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ. شرایط: 20 mg/l = غلظت محلول رنگ، 46 nm = اندازه ذرات جاذب، 80 دقیقه = زمان تماس، $\text{pH} = 5/5$ ، 150 rpm = سرعت بهم خوردن محلول، 25°C = دما..... ۶۸
- شکل ۴-۱۴- تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه محلول AB بر جذب رنگ بوسیله ژئولیت سنتز شده در $\text{pH}=5/5$ با سرعت همزدن 150 دور بر دقیقه..... ۶۹
- شکل ۴-۱۵- تاثیر میزان غلظت اولیه رنگ AB بر درصد حذف آن بوسیله ژئولیت..... ۷۱
- شکل ۴-۱۶- تاثیر pH بر جذب AB بوسیله ژئولیت سنتز شده NaA، در دمای 25°C با غلظت اولیه 30 mg/L از AB..... ۷۳
- شکل ۴-۱۷- تاثیر دما بر جذب AB بوسیله ژئولیت سنتز شده NaA، در دمای 25°C با غلظت اولیه 30 mg/L از AB..... ۷۵
- شکل ۴-۱۸- نمودار رابطه بین ثابت تعادل و دما برای جذب AB بوسیله ژئولیت..... ۷۵
- شکل ۴-۱۹- تاثیر سرعت بهم خوردن بر جذب AB بوسیله ژئولیت سنتز شده NaA، در دمای 25°C با غلظت اولیه 30 mg/L از AB..... ۷۷
- شکل ۴-۲۰- نمودار همدمای جذب سطحی لانگمیر در جذب AB بوسیله ژئولیت سنتز شده. شرایط: $0/01$ گرم ژئولیت، 46 nm = اندازه ذرات جاذب، $\text{pH} = 5/5$ ، 150 rpm = سرعت بهم خوردن محلول، 25°C = دما..... ۷۹

شکل ۴-۲۱- نمودار همدمای جذب سطحی فرندلیچ در جذب AB بوسیله زئولیت سنتز شده. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت،

۴۶ nm = اندازه ذرات جذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، °C = ۲۵ = دما..... ۸۰

شکل ۴-۲۲- نمودار سرعت شبه مرتبه اول جذب AB بوسیله زئولیت. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت، ۴۶ nm = اندازه ذرات

جذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، °C = ۲۵ = دما، به منظور مطالعه سینتیک جذب..... ۸۲

شکل ۴-۲۳- نمودار سرعت شبه مرتبه دوم جذب AB بوسیله زئولیت. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت، ۴۶ nm = اندازه ذرات

جذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، °C = ۲۵ = دما، به منظور مطالعه سینتیک جذب..... ۸۴

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۱۰.....	جدول ۱-۲- انواع واحدهای ساختمانی ثانویه زئولیت‌ها.....
۱۷.....	جدول ۲-۲- ظرفیت تبادل (K _d) زئولیت‌های گوناگون.....
۳۱.....	جدول ۳-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی AB.....
۴۴.....	جدول ۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده.....
۵۷.....	جدول ۴-۱- درصد وزنی اکسیدهای موجود در خاکستر ساقه جارو.....
۶۱.....	جدول ۴-۲- اثر زمان و دمای تبلور در سنتز نانو زئولیت NaA و محصول بدست آمده.....
۶۸.....	جدول ۴-۳- تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ و مقدار غلظت تعادلی رنگ AB. شرایط: ۲۰ mg/L = غلظت محلول رنگ، ۴۶ nm = اندازه ذرات جاذب، ۸۰ دقیقه = زمان تماس، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، ۲۵ °C = دما.....
۷۰.....	جدول ۴-۴- نتایج مربوط به اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ AB بر میزان جذب آن بوسیله زئولیت. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت، ۴۶ nm = اندازه ذرات جاذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، ۲۵ °C = دما.....
۷۲.....	جدول ۴-۵- نتایج مربوط به تاثیر pH محلول بر میزان جذب و معرفی C _e و q _e رنگ AB.....
۷۴.....	جدول ۴-۶- نتایج مربوط به اثر زمان تماس و دما بر میزان جذب AB بوسیله زئولیت. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت، ۴۶ nm = اندازه ذرات جاذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول.....
۷۶.....	جدول ۴-۷- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ بوسیله زئولیت.....
۷۷.....	جدول ۴-۸- نتایج مربوط به اثر زمان تماس و سرعت بهم خوردن محلول بر میزان جذب AB بوسیله زئولیت. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت، ۴۶ nm = اندازه ذرات جاذب، pH = ۵/۵، دما (۲۵ °C).....
۷۸.....	جدول ۴-۹- نتایج مربوط به جذب AB بوسیله زئولیت و نانو زئولیت NaA.....
۷۹.....	جدول ۴-۱۰- پارامترهای جذب سطحی لانگمیر برای AB روی جاذب نانو زئولیت NaA.....

- جدول ۴-۱۱- پارامترهای جذب سطحی فروندلیچ برای AB روی جاذب نانو زئولیت NaA..... ۸۰
- جدول ۴-۱۲- پارامترهای سرعت شبه مرتبه اول و دوم در غلظت های مختلف اولیه AB. شرایط: ۰/۰۱ گرم زئولیت،
۴۶ nm = اندازه ذرات جاذب، pH = ۵/۵، rpm = ۱۵۰ = سرعت بهم خوردن محلول، °C = ۲۵ = دما..... ۸۳
- جدول ۴-۱۳- درصد خطای نسبی $q_{e,cal}$ بر اساس $q_{e,exp}$ در سرعت شبه مرتبه اول..... ۸۳
- جدول ۴-۱۴- درصد خطای نسبی $q_{e,cal}$ بر اساس $q_{e,exp}$ در سرعت شبه مرتبه دوم..... ۸۴

لیست علائم و اختصارات

معادل فارسی	علامت اختصاری	معادل انگلیسی
آنگستروم	°A	Angstrom
لاجورد B	AB	Azure B
عدد شاخص رنگ	C. I. No	Color Index Number
دو حلقه ای	DR	Duble Ring
پخش کننده انرژی اشعه ایکس	EDX	Energy-dispersive X-ray
تبدیل فوریه مادون قرمز	FT-IR	Fourier Transform Infra-Red
مادون قرمز	IR	Infrared
انجمن بین المللی شیمی محض و کاربردی	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
وزن از دست رفته در اثر احتراق	LOI	Loss on Ignition
نوع ساختمانی A	LTA	Lined Type A
نانومتر	nm	Nanometer
واحد اولیه	Pu	Primary unit
سرعت بر دقیقه	rpm	Rate Per minute
میکروسکوپ الکترونی روبشی	SEM	Scanning electron microscope
مربع ضریب همبستگی	R ²	Square of correlation coefficient
خاکستر ساقه‌ی جارو	SSA	Sweep Stem Ash
میکروسکوپ الکترونی عبوری	TEM	Transmission electron microscopy
دو برابر زاویه پراش در طیف سنجی پرتو ایکس	2θ	2-Teta
فرابنفش-مرئی	UV-Vis	Ultraviolet- Visible
طول موج	λ	Wavelength
عدد موج	cm ⁻¹	Wavenumber
پراش اشعه ایکس	XRD	X-ray Diffraction
فلوئورسانس پرتو ایکس	XRF	X-ray Fluorescence

فصل اول

مقدمه

فصل اول:

مقدمه

اگر چه تاریخ استفاده از زئولیت^۱ها به هزاران سال قبل بر می گردد، ولی تاریخچه مکتوب زئولیتها از سال ۱۷۵۶، زمانی که کرونستد^۲، معدن شناس سوئدی اولین زئولیت (استیلبیت^۳) را کشف کرد، شروع می-شود [۱]. او در بررسی های خود متوجه شد که گروهی از مواد معدنی که آلومینوسیلیکات های هیدراته عناصر قلیائی و قلیائی خاکی بوده اند، در هنگام حرارت دادن، بخار آب آزاد کرده و جوشان به نظر می رسند، لذا آن ها را زئولیت نامید که این نام از دو کلمه یونانی زئو^۴ به معنی جوشیدن و لیتوس^۵ به معنی سنگ، گرفته شده است. تجزیه های ساختاری و شیمیایی نشان دادند که زئولیتها عمدتاً حاوی سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن هستند و یون های عناصر دیگر نیز به مقدار کمتر در ساختار آنها وجود دارند [۲]. زئولیتها از نظر ترکیب شیمیایی، تا سال ۱۹۸۲ به آلومینوسیلیکاتها محدود بوده اند، اما با گسترش مطالعات و پژوهش های انجام شده، دامنه این ترکیبات شامل آلومینوفسفاتها هم شده است. علاوه بر عناصر شناخته شده Si و Al، عناصر سازنده دیگری همانند Ga، Ge، Fe و حدود ۱۰ عنصر دیگر شامل P، Li، Be، B، Mg، Co، Mn، Zn، As و Ti در ساختار زئولیتها جای گرفته اند [۳]. قرار گرفتن این عناصر در ساختار زئولیت، باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت از جمله تغییر در اندازه حفرات، تغییر در میزان خاصیت اسیدی و بازی، تغییر در ظرفیت تبادل یون و تغییر در خاصیت کاتالیزوری زئولیتها می شود.

زئولیتها جامداتی بلورین و آبدار با روزنه هایی متحدالشکل و به ابعاد ۳ تا ۱۰ آنگستروم^۶ می-باشند. که ابعاد مزبور در حد اندازه های مولکولی است، لذا به زئولیتها غربال های مولکولی^۷ نیز می گویند.

¹Zeolite

²Cronstedt

³Stilbite

⁴Zeo

⁵Lithos

⁶Angstrom

⁷ Molecular sieve

این نام گذاری اولین بار توسط مک باین^۱ ارائه شد زیرا او متوجه شد که چابازیت^۲ می تواند مولکول های با اندازه کوچکتر از ۰/۵ نانومتر^۳ را به طور انتخابی جذب کند [۴]. می توان گفت زئولیت ها صافی های معکوس هستند و بر عکس صافی های متداول مولکولی، مولکول های کوچک را در خود نگه می دارند و مولکول های بزرگتر را بدون ممانعت از خود عبور می دهند.

کشف خاصیت آبگیری بدون تخریب ساختمان بلوری زئولیت ها، توسط دامور^۴ در سال ۱۸۵۷ و عدم عبور برخی از مایعات مانند بنزین، الکل، کلروفرم و جیوه از زئولیت های بدون آب توسط فریدل^۵ در سال ۱۸۹۶، شیمیدان ها را به مطالعه این نوع کانی ها ترغیب نمود. جذب سطحی^۶ گازهای هیدروژن، آمونیاک، هیدروژن سولفید و هوا بر روی چابازیت توسط گرادجین^۷ در سال ۱۹۰۹ و خاصیت جذب سطحی مولکول های کوچک و دفع مواد آلی بزرگتر توسط زئولیت های بدون آب بوسیله ویگل^۸ و استنهف^۹ در سال ۱۹۲۵، گزارش شد [۵]. زئولیت ها به مقدار زیاد در سنگ های آتشفشانی یافت می شوند، اما به دلیل عدم دستیابی به روش های اقتصادی جهت استخراج آن ها، تولیدشان بسیار اندک می باشد. از این رو شیمیدان ها به سمت تولید نمونه های ترکیبی و مصنوعی آن ها روی آوردند [۶]. در بین زئولیت های طبیعی تنها ۸ نوع به مقدار زیاد و به میزان اقتصادی در رسوبات یافت می شود که این ۸ نوع عبارتند از: آنالیم^{۱۰}، چابازیت، کلینوپتیلولیت^{۱۱}، اریونیت^{۱۲}، هولاندیت^{۱۳}، لامونیت^{۱۴}، موردنیت^{۱۵} و فیلیپیست^{۱۶}، که در این میان زئولیت کلینوپتیلولیت یکی از پرکاربردترین و ارزشمندترین گونه زئولیت طبیعی است که میلیون ها تن از این زئولیت در ایران وجود دارد. زئولیت های طبیعی کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله پتروشیمی دارند [۷].

¹McBain

²Chabazite

³Nanometer

⁴Damour

⁵Friedel

⁶Adsorption

⁷Gradjean

⁸Weigle

⁹Stenhoff

¹⁰Analcime

¹¹Clinoptilolite

¹²Aryunyt

¹³Heulandite

¹⁴Laumonite

¹⁵Mordenite

¹⁶Philipsite

زئولیت‌های مصنوعی به دلایلی چون درجه خلوص بالا، تشکیل نوع خاصی از زئولیت (نه مخلوطی از چند نوع)، آسانی دسترسی به آن‌ها در مقیاس صنعتی و تجاری و مهم‌تر از همه داشتن اندازه حفره‌های ثابت و قابل کنترل، برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به انواع طبیعی خود یافته‌اند [۸]. به دلیل کمبود ذخایر طبیعی، تلاش‌های بسیار زیادی برای جایگزین نمودن گونه‌های مصنوعی به جای زئولیت‌های طبیعی به عمل آمده که در این راستا بیش از ۱۵۰ گونه مصنوعی ساخته شده است.

استکلایردویل^۱ در سال ۱۸۲۶، اولین زئولیت مصنوعی را سنتز کرد. بارر^۲ و همکاران [۹،۱۰]، موردنیت و برخی دیگر از گونه‌های زئولیتی با منشأ بازالتی را تحت شرایط گرمادهی^۳ سنتز نموده‌اند. برک^۴ و همکاران [۹]، زئولیت A، گزارش کرده‌اند که این زئولیت اولین نوعی است که مشابه آن در انواع طبیعی شناخته نشده است. بین سال‌های ۱۹۴۹ تا ۱۹۵۴، میلتون^۵ در تحقیقات خود، ۲۰ نوع زئولیت بلوری بلوری نظیر زئولیت‌های X, A, Y را با ارزش تجاری سنتز نمود [۱۱]. در سال ۱۹۵۴ شرکت یونیون کارباید^۶، زئولیت‌های سنتزی موجود را به عنوان گروه جدیدی از مواد صنعتی جهت جداسازی و تصفیه، به بازار عرضه نمود. کاربردهای فراوان زئولیت‌های طبیعی و سنتزی برگرفته از خواص شیمیایی و فیزیکی بنیادی آن‌هاست که به ترتیب به ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری آن‌ها مربوط می‌شود [۱۲].

روش‌های مختلف سنتز زئولیت‌ها را می‌توان به صورت‌های زیر ارائه نمود [۱۳]:

- تهیه زئولیت‌ها به صورت پودرهای بلورین خالص و یا به صورت ساچمه و قرص از ژل‌ها یا هیدروژل‌های آلومینو سیلیکاتی واکنش پذیر.
- تبدیل خاک‌های معدنی به زئولیت.
- استفاده از مواد خام طبیعی در تهیه زئولیت‌ها.

زئولیت‌ها، بلورهای متخلخل با شبکه‌ای از کانال‌های ریزی هستند که این کانال‌ها حاوی آب می‌باشند و باعث ایجاد حباب در دماهای بالاتر می‌گردند. ساختار مناسب، پایداری و فعالیت آن‌ها سبب ایجاد

¹Steklierdouil

²Barrer

³Hydrothermal

⁴Breck

⁵Milton

⁶Union carbid