بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه آزاد اسلامي
واحد شاهرود
دانشكده فنی و مهندسی-گروه مهندسی شیمی
پايان نامه براي دريافت درجه كارشناسي ارشد(M.Sc)
گرايش: مهندسی محیط زیست

عنوان:
حذف آمونياك از پساب صنايع پتروشيمي با استفاده از جاذب ارزان قيمت

استاد راهنما:
دكتر زهرا بيگم مختاري حسيني

استاد مشاور:
دكتر رضا طيبي

نگارش:
احسان كاظميان
تابستان ۱۳۹۲

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Shahrood Branch

Faculty of Engineering

(M.Se.)Thesis On Chemical Engineering

Subject:

Ammonia removal from petrochemical wastewater using cheap adsorbents

Thesis Advisor:

Dr.Zahra Beygom Mokhtari Hoseini (Ph.D)

Consulting Advisor:

Dr.Reza Tayebi (Ph.D)

By:

Ehsan Kazemian

Summer 2013

سپـاس‌گزاری

نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش آشکار نمایم.

بدین وسیله بر خود لازم میدانم از زحمات و راهنمایی های اساتید ارجمند سرکار خانم دکتر زهـرا مختـاري حسيني به عنوان استاد راهنما و جناب آقای دکتر رضا طيبي به عنوان استاد مشاور و همینطور سرکار خانم مهندس شنوایی زارع مسئول آزمایشگاه دانشگاه تربیت معلم سبزوار کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

تقدیم بـه

پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم ، پدر و مادری فداکار نسبیم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار ، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند .

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده ۱
مقدمه ۲
فصل اول – کلیات تحقیق
۱-۱- زئولیت چیست ؟ ۵
۱-۲- ساختمان زئولیت ها ٦
۱-۲-۱- ساختمان كانال هاي داخلي در زئولیت ها ۹
۱-۳- انواع زئولیت ۱۲
۱-۳-۱- دسته بندي بر اساس ساختمان ثانوي ۱۲
۱-۳-۱-۱- گروه يك (S^4R) ۱۲
۱-۳-۱-۲- گروه دو(S_6R) ۱۳
۱-۳-۱-۳ - گروه سه (D_4R) ۱۳
۱-۳-۱-۴- گروه چهار(D_6R) ۱۳
۱-۳-۱-۵- گروه پنجم T_5O_{10} ۱۳
۱-۳-۱-۶- گروه ششم T_8O_{16} ۱۴
۱-۳-۱-۷- گروه هفت $T_{10}O_{20}$ ۱۴
۱-۳-۲-دسته بندی بر اساس منشاء ۱۴
۱-۳-۲-۱-زئولیت های طبیعی ۱۴
۱-۳-۲-۲- زئولیت هاي مصنوعي ۱۵
۱-۳-۲-۳-مقایسه زئولیت طبیعی و مصنوعی ۱۶
۱-۴-کاربرد و موارد مصرف زئولیت های طبیعی ۱۶
۱-۴-۱-مصالح ساختمانی ۱۶
۱-۴-۲- سیمانهای پوزولنی و بتن ۱۶
۱-۴-۳- به عنوان پر کننده کاغذ ۱۷
۱-۴-۴- پرورش آبزیان ۱۷
۱-۴-۵- مورد استفاده کشاورزی ۱۷
۱-۴-۶- مصرف در شوینده ها ۱۸
۱-۴-۷- تصفیه و پالایش آب ۱۸
۱-۴-۸- جذب کانی های سنگین ۱۸
۱-۴-۹- پالایش زباله های اتمی ۱۸
۱-۴-۱۰- خشک کننده ها ۱۸
۱-۴-۱۱- خنک کننده های انرژی خورشیدی ۱۹
۱-۴-۱۲- جدا سازی و تصفیه گازهای صنعتی ۱۹
۱-۴-۱۳- کنترل بو (خوش بو کننده) ۱۹
۱-۴-۱۴- کاتالیست ها ۱۹
۱-۴-۱۵- خوراک دام و طیور ۱۹
۱-۴-۱۶-پزشکی و داروسازی ۲۰
۱-۵-تولید زئولیت ها ۲۰

۱-۶-خواص زئولیت ها ۲۲
۱-۶-۱-خواص فیزیکی زئولیت ها ۲۲
۱-۶-۱-۱-اندازه ذرات ۲۲
۱-۶-۱-۲-دانسیته ۲۳
۱-۶-۱-۳-رنگ ۲۳
۱-۶-۱-۴-هدایت الکتریکی ۲۳
۱-۶-۲-خواص شیمیایی زئولیت ها ۲۴
۱-۶-۲-۱-از دست دادن آب زئولیت ها ۲۴
۱-۶-۲-۲-پایداری حرارتی زئولیت ها ۲۴
۱-۶-۲-۳-واکنش با اسیدهای قوی ۲۴
۱-۷- آمونیاک چیست؟ ۲۵
۱-۸-طرز تهیه آمونیاک ۲۵
۱-۸-۱-تقطیر زغال سنگ برای تهیه آمونیاک ۲۶
۱-۸-۲-سنتز آمونیاک(روش هابر) ۲۷
۱-۹-آنالیز و شناسایی آمونیاک ۲۸
۱-۱۰-خواص فیزیکی و شیمیایی آمونیاک ۲۹
۱-۱۱-موارد مصرف ۲۹
۱-۱۲-ایمنی و بهداشت ۳۰
۱-۱۲-۱-خطرات آتش سوزی و انفجار ۳۰
۱-۱۲-۲-خطرات بهداشتی ۳۱
۱-۱۲-۳-طریقه اطفا حریق ۳۱
۱-۱۲-۴-طریقه نگهداری و حمل و نقل ۳۱
۱-۱۳-کلیات پتروشیمی ۳۱
۱-۱۴-اثرات زیست محیطی یک واحد پتروشیمی ۳۲
۱-۱۵-انواع پساب ها در صنایع پتروشیمی ۳۲
۱-۱۵-۱-پساب خنک کننده ها ۳۲
۱-۱۵-۲-پساب سوداش ۳۳
۱-۱۵-۳-پساب واحد کلرآلکالی ۳۳
۱-۱۵-۴-پساب واحد آمونیاک ۳۳
۱-۱۵-۵-پساب واحد تصفیه آب ۳۳
۱-۱۵-۶-پساب کارخانه اوره ۳۳
۱-۱۵-۷-پساب بخش جذب گاز co , گوگردگیری و کراکینگ ۳۴
۱-۱۵-۸-پساب واحد اسید نیتریک ۳۴
۱-۱۵-۹-پساب واحد نیترات آمونیوم ۳۴
۱-۱۵-۱۰-پساب های نشتی ۳۴
۱-۱۵-۱۱-فاضلاب بهداشتی ۳۴
۱-15-۱۲-پساب ناحیه پلیمری در واحدهای پلی اتیلن سبک و سنگین ۳۴
۱-۱۵-۱۳-پساب واحد پلی بوتادین رابر PBR ۳۴
۱-۱۵-۱۴-پساب واحد بوتن ۳۴
۱-۱۵-۱۵-پساب واحد استالدئید ۳۴

۱-۱۶-حدود مجاز مواد موجود در پساب تصفیه شده ۳۵
۱-۱۷-جداسازی آمونیاک از پساب ۳۵
۱-۱۷-۱-نیتریفیکاسیون ۳۶
۱-۱۷-۲-عریان سازی ۳۷
۱-۱۷-۳-کلرزنی ۳۷
۱-۱۷-۴-تبادل یون ۳۷
۱-۱۸-روش های طراحی آزمایش ۳۷
۱-۱۸-۱-طراحی آزمایشها چیست؟ ۳۸
۱-۱۸-۲-کاربرد ها و فواید طراحی آزمایش ۳۹
۱-۱۸-۲-۱-انتخاب بین گزینه ها(آزمایشهای مقایسه ای) ۳۹
۱-۱۸-۲-۲-تعیین پارامترهاي كليدي طراحي محصول كه بر عملكرد آن اثر گذارند.(طرحهاي غربالي) ۳۹
۱-۱۸-۳-مدل نمودن فرآیند با استفاده از روش سطح پاسخ ۳۹
۱-۱۸-۳-۱- به هدف معيني رسيدن ۳۹
۱-۱۸-۳-۲-ماكزيمم يا مينيمم نمودن يك پاسخ ۳۹
۱-۱۸-۳-۳-کاهش تغییرات در پاسخ ۴۰
۱-۱۸-۳-۴- مقاوم نمودن فرآیند در برابر تغییرات ۴۰
۱-۱۸-۳-۵- بهينه سازي چند هدف ۴۰
۱-۱۹-مروری بر تحقیقات گذشته ۴۰
فصل دوم – مواد و روشها
۲-۱-مواد و وسایل ۴۳
۲-۱-۱-مواد ۴۳
۲-۱-۲-وسایل و دستگاه ها ۴۳
۲-۲-آماده سازی ۴۵
۲-۳-اصلاح زئولیت ۴۵
۲-۴-بهینه سازی فرآیند ۴۶
۲-۴-۱-غربال گری متغیرها ۴۶
۲-۴-۲-بهینه سازی متغیرهای موثر ۴۶
۲-۵-ایزوترم جذب ۴۷
۲-۶-فعال سازی مجدد زئولیت ۴۸
۲-۷-جذب آمونیاک از پساب صنایع پتروشیمی ۴۸
۲-۸-روش های آنالیز ۴۸
۲-۸-۱-آنالیز زئولیت ۴۸
۲-۸-۲-اندازه گیری آمونیاک ۴۹
۲-۸-۳-آنالیز آماری ۴۹
فصل سوم – نتایج و بحث
۳-۱-شناسایی زئولیت ۵۱
۳-۲-بررسی اثر نحوه اصلاح زئولیت بر جذب آمونیاک ۵۱
۳-۲-بهینه سازی فرآیند ۵۲
۳-۲-۱-غربالگری متغیرها ۵۲

۳-۲-۲-بهینه سازی متغیرهای موثر ۵۴
۳-۷-ایزوترم جذب..... ۵۹
۳-۸-فعال سازی مجدد زئولیت..... ۶۱
۳-۹-جذب آمونیاک از پساب صنایع پتروشیمی..... ۶۲
فصل چهارم – نتیجه گیري و ارائه پیشنهادات
۴-۱-نتیجه گیری ۶۴
۴-۲-سهم پژوهش در تولید علم ۶۴
۴-۳-پیشنهادات برای تحقیقات آینده ۶۵
منابع و مراجع فارسی..... ۶۶
منابع و مراجع غیرفارسی..... ۶۷
چکیده انگلیسي ۶۹

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- رويدادهاي مهم در سير تكاملي زئوليت ها ۶
جدول ۱-۲- خواص فيزيكي و شيميايي آمونياک ۲۹
جدول۱-۳-محصولات تولیدی از آمونیاک ۳۰
جدول ۱-۴-محدوده مجاز مواد موجود در پساب تصفیه شده ۳۵
جدول ۲-۱- اصلاح زئوليت ۴۵
جدول ۲ -۲ متغیرهای مورد مطالعه و سطوح آن ها در روش آماری پلاکت – بورمن ۴۷
جدول ۲-۳-متغیرهای مورد مطالعه و سطوح آنها در روش آماری باکس – بنکن ۴۷
جدول۳-۱-شناسایی درصد عناصر(XRF)زئولیت منطقه سبزوار ۵۱
جدول ۳-۲- ميزان جذب آمونياك ۵۲
جدول۳-۳-طراحی پلاکت-برمن(PBD) و نتایج حاصل برای غربالگری فرآیند جذب آمونیاک توسط زئولیت برحسب درصد جذب و ظرفیت جذب ۵۲
جدول۳-۴-تجزیه و تحلیل نتایج PBD برای فرآیند جذب آمونیاک توسط زئولیت طبیعی اصلاح شده منطقه سبزوار بر حسب درصد جذب ۵۳
جدول۳-۵-تجزیه و تحلیل نتایج PBD برای فرآیند جذب آمونیاک توسط زئولیت طبیعی اصلاح شده منطقه سبزوار بر حسب ظرفیت جذب ۵۳
جدول۳-۶-طراحی باکس-بنکن(BBD) و نتایج حاصل برای بهینه سازی متغیرهای موثر فرآیند جذب آمونیاک توسط زئولیت برحسب درصد جذب و ظرفیت جذب ۵۵
جدول۳-۷-آنالیز نتایج BBD برای بهینه سازی متغیرهای موثر فرآیندجذب آمونیاک توسط زئولیت... ۵۶
جدول ۳-۸-داده های ce بر حسب Q ۵۹
جدول ۳-۹-ثابت های ایزوترم جذب ۶۱

فهرست اشکـال

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- ساختمان زلویت ها ۸
شکل ۱-۲-شمايي از ساختمان كانال هاي تك بعدي در آنااليسم ۱۰
شکل ۱-۳- شمايي از ساختمان كانال هاي دو بعدي در مردنيت ۱۰
شکل ۱-۴- شمايي از ساختمان كانال هاي سه بعدي ۱۱
شکل۱-۵-سیستم متبلور شدن زئولیت ها ۲۱
شکل ۲-۱- دستگاه اسپکترو فتومتر ۴۳
شکل ۲-۲- دستگاه شیکر ۴۴
شکل ۲-۳- دستگاه PHمتر ۴۴
شکل ۳-۱-نمودار پارتو Pareto ۵۴
شکل۳-۲-کانتور متناظر برای سه متغیر بر حسب ظرفیت جذب ۵۷
شکل۳-۳-کانتور متناظر برای سه متغیر بر حسب درصد جذب ۵۸
شکل۳-۴-نمودار Ce بر حسب Q ۵۹
شکل۳-۵-نمودار Ce/Qبر حسب Ce ۶۰
شکل۳-۶-نمودار log Q بر حسب log Ce ۶۰

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی حذف آمونیاک بوسیله زئولیت طبیعی منطقه سبزوار از پساب صنایع پتروشیمی می باشد . ابعاد زئولیت، مقدار زئولیت مصرفی ، pH ، زمان تماس ، دمای فرآیند، غلظت آمونیاک ،سایر ترکیبات موجود و اختلاط فرآیند از پارامترهای مورد بررسی در فرآیند جذب می باشند . با استفاده از طراحی پلاکت-برمن میزان تاثیر هر یک از متغیرهای فوق مطالعه شد. پس از تعیین متغیرهای موثر،شرایط بهینه آنها با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) مشخص شد.در این مطالعه به دلیل ناپیوسته بودن یکی از متغیرهای موثر(اندازه زئولیت)از طراحی باکس-بنکن استفاده گردید.

کلمات کلیدی : آمونیاک ، زئولیت طبیعی منطقه سبزوار ، فرآیند جذب ، طراحی پلاکت – بورمن ، روش سطح پاسخ(RSM) ، طراحی باکس – بنکن ، پارامترهای موثر

مقدمه

حضور آمونیوم در محیط های آبی اثرات زیان آوری را همچون کاهش غلظت اکسیژن محلول در آب ، رشد جلبک ها و نهایتاً پوشیده شدن سطح منابع آبی و در نتیجه تغییر طعم ، مزه و رنگ آب ، افزایش میزان مصرف کلر جهت ضدعفونی کردن آب و مسمومیت شدید در بعضی از انواع آبزیان حتی در غلظت های کم را بهمراه دارد.نیتریت نیز در آب بر اثر فرایند نیتریفیکاسیون از آمونیاک تولید می شود و سبب بروز مشکلاتی از قبیل بیماری خون قهوه ای در ماهی و سرطان معده و روده در انسان می شود. آمونیاک یکی از آلاینده‌های مهم در محیط زیست که به مقدار قابل توجهی در پساب برخی مجتمع های پتروشیمی کشور وجود دارد . حذف آمونیاک از پساب های صنعتی به دلیل آسیب های شدیدی که این ماده سمی به محیط زیست و موجودات زنده بالاخص انسان می رساند بسیار حائز اهمیت است . برای تصفیه پساب‌های آمونیاکی روش های مختلف بیولوژیکی و فیزیکی –شیمیایی بکار گرفته شده است . روش های جداسازی آمونیوم عموماً چهار روش نیتریفیکاسیون ، ستون دفع گاز ، کلرزنی تا نقطه شکست و جذب توسط رزین‌های طبیعی (زئولیت) و دیگر جاذب های ارزان قیمت نظیر کاه ، خاک رس ، سبوس گندم و... تقسیم می شوند که در میان آنها کاربرد روش جذب به دلیل دارا بودن راندمان بالا در جذف آمونیوم ، عدم وابستگی راندمان حذف به شرایط محیطی مانند pH ، درجه حرارت و مواد سمی ، سهولت در عملیات ، استفاده بهینه از آمونیوم در تولید کودهای مرغوب و ارزان قیمت بودن جاذب‌های مصرفی در بسیاری از موارد انتخاب مناسبی محسوب می شود.

زئولیت ها کانی های آلومینو سیلیکات آبداری هستند که دارای عناصر فلزی قلیایی و یا قلیایی خاکی بویژه سدیم ، پتاسیم ، منیزیم ، کلسیم ، استرانسیوم و باریم می باشند . سختی زئولیت ها از ۳/۵ تا ۵/۵ و جرم حجمی آنها از ۲ تا ۲/۴گرم برسانی متر مکعب متغیر است .

توانایی زئولیت ها در جذب ترکیبات و عناصر مختلف توسط محققین بسیاری مطالعه و تایید شده است از جمله

فریدل[1] نشان داد که مایعات گوناگون مانند بنزن ، الکل ، کلروفرم و جیوه بوسیله زئولیت هایی که آب خود را از دست داده اند ، جذب می شوند. در سال ۱۹۰۹ گراند جین[2] نشان داد که بعضی از زئولیت ها نظیر شابازیت دارای خاصیت جذب بعضی از گازها مانند هیدروژن ، اسید سولفوریک ، آمونیاک و... می باشند .

[1] Feridel
[2] Grand jean

خانم مالکیان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ حذف و آزاد کردن آمونیاک با روش تبادل یونی با استفاده از زئولیت طبیعی ایرانی را مورد بررسی قرار دادند.

در این تحقیق، برای اولین بار توانایی زئولیت منطقه سبزوار در جذب امونیاک از محلول های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است و متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش ها مطالعه شد.

فصل اول

کلیات تحقیق

۱-۱-زئولیت چیست؟

زئوليت آلومينو سيليكاتي است بلورين با شبكه ساختماني چهاروجهي و محاط بر حفره‌هايي اشغال شده توسط كاتيونها و مولكولهاي آب كه هر دو آزادي كافي براي تحرك جهت تعويض يون و از دست دادن آب به صورت برگشت‌پذير را دارند [۱] .

همه زئولیت ها به میزان ۱۰ تا ۲۰ درصد آب در ترکیب خود دارندکه همه یا بخشی از این آب در ۳۵ درجه سانتی گراد از آنها بیرون می رود.پیوند مولکول های آب در شبکه این کانی ها ضعیف است.در اثر حرارت بدون آنکه ساختمان شبکه فرو ریزد آب خود را از دست می دهد.این عمل بصورت برگشت پذیر انجام می گیرد [۲,۳] .

اين مواد براي اولين بار در سال ۱۷۵۶ توسط يك معدن‌شناس سوئدي به نام بارون كرانستد كشف و شناسايي شدند. كلمة زئوليت تركيبي از دو كلمة يوناني زين به معني جوشيدن و ليتوس به معني سنگ مي‌باشد و اين نام مبتني بر اين واقعيت است كه در هنگام حرارت دادن زئوليت، مقدار زيادي آب از آن به صورت بخار خارج مي‌شود [۴] .

تاكنون تعداد ۳۴ نوع زئوليت طبيعي و در حدود ۱۰۰ نوع زئوليت مصنوعي شناسايي شده است از اين تعداد بسيار زياد تنها تعداد كمي از زئوليتهاي مصنوعي كاربردهاي تجاري يافته‌اند از هنگامي كه زئوليتها براي اولين بار در سال ۱۹۶۰ در فرايندهاي پتروشيمي به كار رفتند، اهميت كاتاليستهاي زئوليتي گسترش زيادي داشته است. تعداد آثار ثبت شده در پتنتهاي آمريكا تنها تا سال ۱۹۸۱ شامل ۵۰۰۰ عنوان و تعداد نوشته‌هاي علمي و فني در مورد زئوليتها شامل ۲۵۰۰۰ عنوان مقاله بوده است. رویدادهای مهم در سیر تکاملی زئولیتها بصورت خلاصه در جدول شماره ۱-۱ آمده است . [۱].

جدول ۱-۱- رویدادهای مهم در سیر تکاملی زئولیتها [۱]

رویداد	سال
کشف ونامگذاری اولین زئولیت طبیعی به نام استیلبیت توسط کرانستد	۱۷۵٦
اولین سنتز زئولیت	۱۸۲٥
کشف مردنیت طبیعی	۱۸٦٤
اولین مطالعات بر روی پدیده تعویض یونی زئولیت ها	۱۸۸۸-۱۸۷۰
زئولیت‌ها به عنوان غربال مولکولي (Molecule sieve) معرفي شدند	۱۹۳۲
جداسازی بوسیله غربال کردن مولکول ها	۱۹٤۲-۱۹٤٥
اولین زئولیت مصنوعی خالص تهیه شد	۱۹٤۸
تهیه مردنیت مصنوعی	۱۹٤۸
تهیه زئولیت‌هاي مصنوعي $A_{\prime}X_{\prime}Y$ (Union carbide)	۱۹٤۹
سرآغاز تهیه کاتالیست های کراکینگ بر پایه زئولیت ها	۱۹٦٤
سنتز زئولیت‌ها با سیلیکاي بالا (ZSM-5,ZSM-8)	۱۹۷۱-۱۹۷۲
در تولید بنزنZSM-5بکارگیری کاتالیست	۱۹۷٥
بکارگیری کاتالیست MSZ-۵ در واکس زدایی	۱۹۷۸
تعیین ساختمان MSZ-۱۱ و MSZ-٥	۱۹۷۸
تهیه زئولیت ها در زمان های بسیار کوتاه	۱۹۸۸
تهیه زئولیت های از نوع گالوفسفات	۱۹۹۱
تهیه زئولیت ها با حفرههای غیر هم اندازه مانند ZSS/-۲٦-ZSS/-۳۳ TIC-۱	۱۹۹۱-۱۹۹٥

۱-۲- ساختمان زئولیت ها

ساختمان اوليه يك زئوليت، يك چهار وجهي متشكل از چهار آنيون اكسيژن مي‌باشد كه يك يون كوچك سيليس يا آلومينيوم را احاطه نموده‌اند. (شكل ۱-۱- الف) اين چهار وجهي به گونه‌اي نظم مي‌يابد كه هر يك از چهار آنيون اكسيژن به ترتيب با چهار وجهي ديگر از سيليس يا آلومينيوم مشترك مي‌باشد. از اشتراك اين چهاروجهي‌ها واحدهاي كوچك ساختماني ثانويه بوجود مي‌آيند. (شكل ۱-۱- ب) اين واحدهاي ثانويه نيز به يكديگر متصل مي‌گردند تا محدودة وسيعي از چندوجهي ها را بوجود آورند و در نهايت اين چند وجهي ها به يكديگر مي‌پيوندند تا شبكه‌هاي بي‌نهايت گسترده‌اي از ساختمان گونه‌هاي مختلف زئوليت ها را بوجود آورند [۱,۴] .

برخي از ساختمانها ممكن است تنها با يك واحد ثانويه ساخته شوند و برخي ديگر با تعداد زيادي از آنها، به عنوان مثال كاني پائولينگيت با در اختيار داشتن پنج نوع چند وجهي، ركورددار زئوليت ها در داشتن واحدهاي ثانويه است. بنابراين تعداد زيادي از ساختمان هاي ممكن با تركيب كردن واحدهاي ساختماني ثانويه به وجودمي‌آيد با جايگزيني اتم سيليسيم با تعداد زيادي عنصر ديگر كه مي‌توانند در مركز چهار وجهي قرار گيرند، پيچيدگي بيشتر را مي‌توان براي ساختمانهاي زئوليتي پديد آورد.

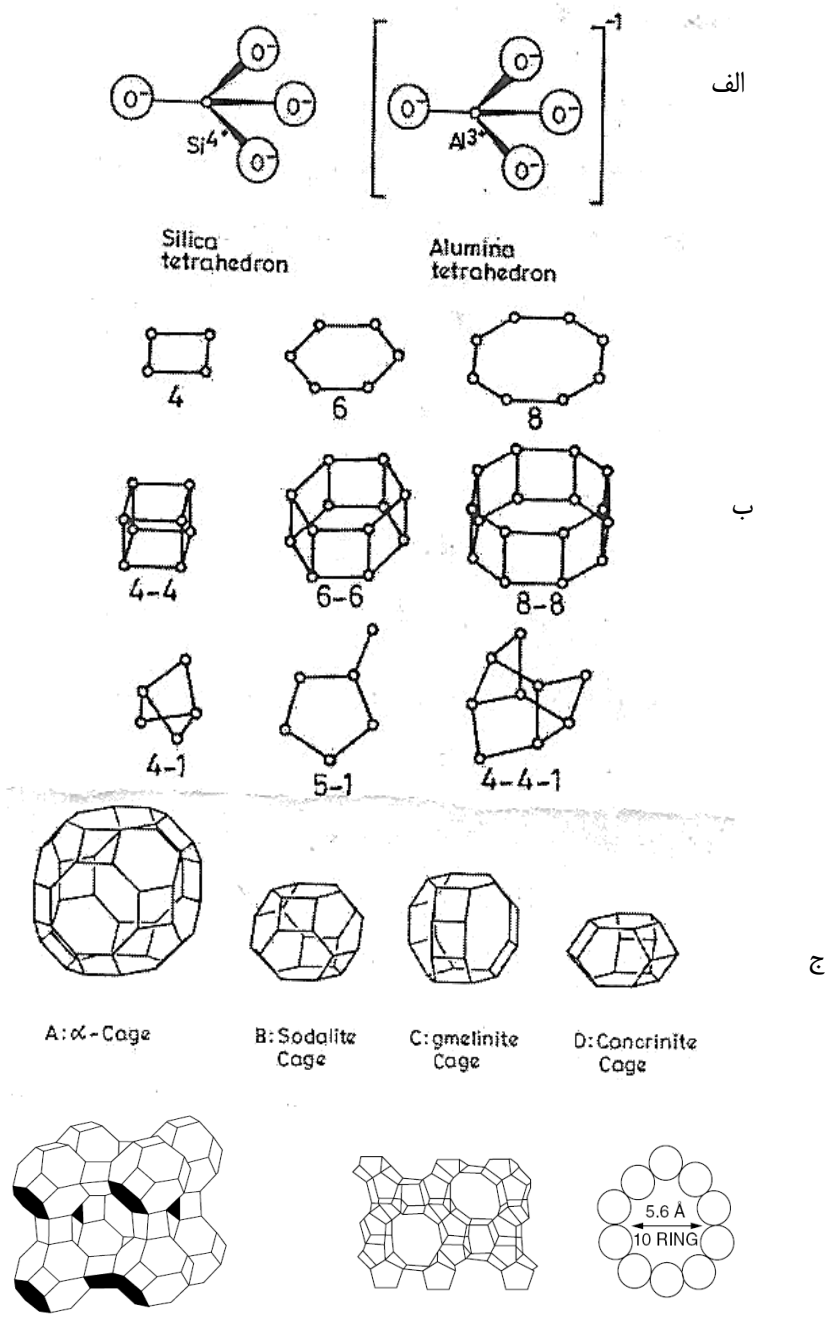
در شبكة ساختماني زئوليتها هر يون سيليس توسط چهار آنيون اكسيژن از نظر بار (۴+) خنثي شده است و چهار وجهي سيليس بدون بار مي‌باشد. ولي چهار وجهي آلومينيوم داراي يك بار منفي خالص مي‌باشد زيرا آلومينيوم سه ظرفيتي است و با يك اتم اكسيژن چهارم پيوند برقرار كرده است. بنابراين هر چهار وجهي آلومينيوم نياز به يك بار مثبت از يك كاتيون دارد تا از لحاظ بار خنثي گردد. اين كاتيونها در ابتدا سديم مي‌باشند، ولي مي‌توانند با كاتيونهاي ديگري تعويض گردند. پديدة تعويض يون يك روش مستقيم و مفيد براي تغيير دادن خواص زئوليت ها است [۱] .

فرمول سلول واحد زئوليتها معمولاً به صورت زير نوشته مي‌شود :

$$M^{n+}x/n[(AlO_2^-)_x(SiO_2)_y]W.H_2O$$

كه در آن M كاتيوني با ظرفيت n و w تعداد مولكولهاي آب بر سلول واحد و x و y تعداد كل چهاروجهي‌ها بر سلول واحد مي‌باشد. نسبت y/x معمولاً مقادير ۱ تا ۵ را به خود اختصاص مي‌دهد. ليكن زئوليت هايي نيز قابل تهيه هستند كه نسبت y/x در آنها مي‌تواند به ۱۰۰ يا بيشتر برسد [۵] .

مقدار (x+y) نشان دهندة مجموع چهار وجهي‌ها در سلول واحد است و قسمتي از فرمول كه در كروشه قرار گرفته است، تركيب اصلی شبكه رانشان می دهد.



شكل١ -١ساختمان زئوليت ها الف) چهار وجهي سيليسيم و آلومينيوم ب) واحدهاي ساختماني ثانوينه ج) انواع چهار وجهي‌ها د) دو نمونه از انواع ساختمانهاي زئوليتي[٦,٧,٨]

كاتيون هاي فلزي كه بار آنيوني اضافي موجود در شبكة آلومينو سيليكاتي را خنثي مي‌سازند، معمولاً از فلزات قليائي و قليائي خاكي هستند وبرخي از آنها مي‌توانند به طور برگشت‌پذير تعويض گردند. باقيماندة فضاي خالي موجود در زئوليت را، مولكول هاي آب پر مي‌نمايند.

در ساختمان زئوليت ها، چهاروجهي ها به گونه‌اي در كنار يكديگر قرار مي‌گيرند كه يك ساختمان شبكه‌اي باز با منافذ و سطوح بسيار زياد پديد مي‌آورند. شبكه سه‌بعدي بوجود آمده شامل كانال ها و حفره‌ها يا قفس هاي به هم پيوسته مي‌باشد كه كاتيون ها و مولكول هاي آب فضاي بين حفره‌ها را اشغال مي‌نمايند. معمولاً آب موجود در شبكه بلورين زئوليت، مي‌تواند توسط عمليات حرارتي به طور برگشت‌پذير برطرف گردد [۱] .

ساختمان منافذ به مقدار زيادي از يك زئوليت به زئوليت ديگر فرق مي‌كند. در تمام زئوليت ها قطر منافذ توسط روزنه آزادي كه از حلقه‌هاي ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ عضوي از اتمهاي اكسيژن تشكيل مي‌شود تعيين مي‌گردد و مقادير ماكزيمم محاسبه شده براي آنها به ترتيب عبارتند از ۲/۶، ۳/۴، ۴/۲ ، ۶/۳، ۷/۴ آنگستروم. البته امروزه زئوليتهائي با قطر منافذ ۱۲ آنگستروم نيز ساخته شده است. اندازه واقعي منفذ بستگي به نوع كاتيون موجود در ساختمان نيز دارد. مولكولهائي نظير آمونياك، هيدروژن، اكسيژن و آرگون عملاً مي‌توانند در داخل منافذ غربالهاي مولكولي نفوذ نمايند [۱] .

۱-۲-۱- ساختمان كانال هاي داخلي در زئوليت ها

ماهيت فضاهاي خالي و كانال هاي بهم پيوسته در زئوليت هاي بدون آب جهت تعيين خواص فيزيكي و شيميايي آنها ضروري مي‌باشد. سه نوع سيستم كانال در شبكه زئوليتها شناخته شده است:

الف- سيستم تك بعدي كه كانال ها در آن يكديگر را قطع نمي‌كنند. اين سيستم را مي توان در آناليسم(شكل۱-۲) مشاهده كرد.

ب- سيستم دوبعدي اين سيستم را مي‌توان در زئوليت ZSM-5 و مردنيت(شكل۱-۳) مشاهده نمود.

ج- سيستم سه بعدي كه دو نوع است، در نوع اول كانال ها ابعاد يكسان دارند و قطر آزاد تمام كانال ها، صرفنظر از جهتشان يكسان مي‌باشد در نوع دوم كانال ها برحسب جهات مختلف كريستالوگرافي داراي قطر آزاد متفاوتي هستند. (شكل۱-۴)