

Synthesis and characterization of zeolite A, using fly ash of the Iran Ferrosilice Company and investigating its ion-exchange properties

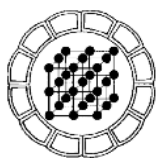
H. Kazemian, T. Ghaffari Kashani, S. M. Noorian

*Jaber Ibn Hayan Research Laboratory, AEOI, North Karegar Ave., P.O. Box:
11365-8486, Tehran, Iran.
Email: hkazemian@yahoo.com*

(Received: 15/2/2005, received in revised form: 22/9/2005)

Abstract: In this research fly ash (FA) from Iran Ferrosilice Company was converted to zeolite A by hydrothermal procedure. The type and quality of produced zeolite depends on the composition of used FA, concentration of sodium hydroxide solution, and parameters such as temperature, reaction time and liquid/solid ratio. The fly ash was fused with sodium hydroxide at 550°C for 1 hour followed by dissolution in water and hydrothermal treatment. It was found that the solutions of fused powders can be occurred at 90°C under hydrothermal condition to precipitate zeolite A. In order to evaluate its ion exchange properties, cation exchange capacity (CEC) of the synthesized zeolite A were also measured.

Keywords: *fly ash, zeolite A, synthesis, ion exchange*



سنتز و شناسایی زئولیت A با استفاده از خاکستر فرار تولیدی کارخانه فروسیلیس ایران و بررسی خواص تبادل یونی آن

حسین کاظمیان، طناز غفاری کاشانی، سیدمهدی نوریان

تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاههای تحقیقاتی جابرین حیان
پست الکترونیکی: hkazemian@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۳/۱۱/۲۶ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۶/۳۱)

چکیده: در این پژوهش، خاکستر فرار (fly ash) کارخانه فروسیلیس ایران (که به عنوان ضایعات و یک ماده تقریباً بی ارزش و از پسماندهای جامد صنعتی محسوب می شود) با فرایند هیدروترمال به زئولیت A تبدیل شده است. نوع و کیفیت زئولیت سنتز شده به ترکیب شیمیایی خاکستر فرار (FA)، غلظت محلول سدیم هیدروکسید، و پارامترهای مختلفی نظیر دما، زمان واکنش، و نسبت مایع به جامد بستگی دارد. خاکستر فرار با سدیم هیدروکسید در دمای 550°C به مدت یک ساعت ذوب می شود و پس از حل کردن آن در آب و در شرایط گرمایی ایجاد شده در دمای 90°C ، به زئولیت A تبدیل می شود. ظرفیت تبادل یونی (CEC) زئولیت سنتز شده نیز به منظور ارزیابی خواص تبادل یون آن، اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی: خاکستر فرار، زئولیت A، سنتز، تبادل یونی.

مقدمه

خاکستر فرار (fly ash) در صنایع گوناگون به روشهای مختلفی ایجاد می‌شود که از آن جمله می‌توان به سوختن پسماندهای جامد و یا سوختن ذغال سنگ در نیروگاههای فسیلی برق و یا سایر صنایع اشاره کرد، که هر کدام از این روشها، منجر به تشکیل خاکستر فرار با سرشتیهایی ویژه می‌شود. هر ساله، مقادیر زیادی ذغال سنگ در تأسیسات نیروگاههای برق جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. حجم زیاد خاکستر فرار تولیدی ناشی از سوختن ذغال سنگ یکی از مشکلات جدی زیست محیطی صنایع مصرف کننده است، بنابراین یافتن روشهایی برای برطرف کردن این مشکل و استفاده بهینه از این خاکستر ضروری است که در این راستا، داشتن اطلاعاتی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها حائز اهمیت است. خصوصیات خاکستر فرار به چند فاکتور مانند نحوه خاکستر شدن ذغال، میزان ساییدگی، نوع سوزاندن و دما، حجم و فشار هوای وارد شده به کوره هنگام سوزاندن، و روش ته نشین کردن آن بستگی دارد. خاکستر فرار معمولاً شامل مخلوطی ناهمگن از فازهای مختلف معدنی است که مهمترین آنها عبارتند از: آلومینوسیلیکات شیشه‌ای، مولیت، کوارتز، اکسید آهن شامل مگنتیت، هماتیت، و نمک اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی.

بیشترین کاربردی که تاکنون برای خاکسترهای فرار گزارش شده، استفاده از آنها به عنوان مواد پرکننده در تهیه سیمان و بتن بوده است. اما یکی از موارد مهم استفاده از این پسماند صنعتی که در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته و موضوع تحقیقاتی دانشمندان بی-شماری واقع شده است، چگونگی تبدیل آنها به مواد با ارزش افزوده بیشتر بخصوص گروه خاصی از مواد به نام ژئولیتهاست [۱].

ژئولیتها، آلومینوسیلیکاتهایی هستند که ساختار پیکربندی آنها به صورت چهاروجهی‌هایی است که مرکز آن غالباً با اتم سیلیسیم یا آلومینیم اشغال شده است و اتمهای اکسیژن در چهار رأس آن قرار گرفته‌اند و با اتصال آنها به یکدیگر، کانالها و حفره‌هایی تشکیل می‌شوند که به وسیله یونها و مولکولهای آب، پر شده و می‌توانند در آنها توانایی ویژه تبادل یونی و جذب را القاء کنند [۲]. در حالیکه تاکنون متجاوز از ۶۰ گونه ژئولیت طبیعی گزارش شده ولی، تعداد گونه‌های مصنوعی این مواد از ۱۵۰ نوع فراتر رفته است. ژئولیت سنتزی A یکی از پرکاربردترین گونه‌های ژئولیتی است که در صنایع گوناگون از قبیل صنایع شوینده به عنوان مواد پرکننده، در سیستم‌های شیمیایی به عنوان خشک کننده و غربال‌های مولکولی، و در صنایع هسته‌ای برای جداسازی بعضی رادیونوکلئیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این کار پژوهشی، نخست ترکیب شیمیایی خاکستر فرار به روش فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF)، (مدل Oxford-ED2000) تعیین شد و براساس نتایج آنالیز شیمیایی ژئولیت A با نسبت Si/Al معین در شرایط مختلف دما، زمان، نسبت جامد به محلول سدیم هیدروکسید، و غلظت محلول سدیم هیدروکسید، سنتز شد. شناسایی نمونه‌های سنتزی با استفاده از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) (مدل Philips-PW1800, $\text{CuK}\alpha$)، فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) و تجزیه-

گری حرارتی (TA) (مدل Rheometric-STA 1500) صورت گرفت و با تغییر شرایط، ترکیبات دیگری از جمله سودالیت نیز مشاهده شد. استفاده از نسبت Si/Al کوچکتر از یک، منجر به تولید همزمان هر دو فاز سودالیت و زئولیت A شده است.

روشهای تجربی

۱- سنتز و تعیین ساختار

خاکستر فرار مورد استفاده در این کار پژوهشی، از کارخانه فروسیلیس ایران بوده است. برای تعیین درصد عنصرهای تشکیل دهنده نمونه مورد نظر، عنصرسنجی آن به روش فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) انجام شد. به منظور سنتز زئولیت مورد نظر، واکنش پودر خاکستر فرار و محلول سدیم هیدروکسید به نسبت ۱:۱/۲ طبق مقالات مورد مطالعه [۴۳] در نظر گرفته شد. همچنین این مخلوط در غلظتهای مختلف از ۰/۲ تا ۹ نرمال و دماهای مختلف از 95°C - 110°C و زمان ۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. بنابر آزمایشهای انجام شده که خلاصه آنها در جدول ۱ ارائه شده است، مناسبترین شرایط برای سنتز زئولیت A غلظت سود ۰/۲ نرمال، دمای 90°C و زمان ۴ ساعت است. به ته نشست حاصل پس از خرد و مخلوط کردن آن، آلومینیم هیدروکسید یا سدیم آلومینات اضافه شد و در کوره با دمای 550°C درجه سانتیگراد (سرعت گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) به مدت یک ساعت گرما داده شد. سپس ۱۰۰ ml محلول سود ۰/۲N که ۵۰ ml آن با ته نشست حاصل به خوبی مخلوط و در ۵۰ ml باقیمانده، بنابر محاسبات، ۱۳/۵۶ سدیم آلومینات اضافه شد. سپس مخلوط این دو به یکدیگر اضافه شد و به خوبی هم زده شد و به مدت ۴ ساعت در اجاق چرخان با دمای 90°C قرار گرفت. در آخرین مرحله، ته نشست به دست آمده از محلول با کاغذ صافی جدا شد و پس از شستشو در اجاق با دمای 50°C خشک گردید و با روشهای XRF و XRD شناسایی شد [۳ و ۴].

جدول ۱ نتایج حاصل از تعدادی از آزمایشهای انجام شده برای بهینه سازی عوامل و شرایط واکنش سنتز زئولیت A.

مدت زمان هم زدن در دمای محیط (h)	دمای آون $^{\circ}\text{C}$	مدت زمان بهم زدن (h)	حجم کل محلول (ml)	غلظت سدیم هیدروکسید (نرمال)	مقدار سدیم آلومینات (g)	مقدار آلومینیم هیدروکسید (g)	دمای کوره $^{\circ}\text{C}$	زمان واکنش در کوره (h)	مقدار سدیم هیدروکسید (g)	مقدار خاکستر فرار (g)	فاز غالب مشاهده شده بر اساس XRD	کد نمونه
-	۹۵	۴	۱۴۰	۹/۳	-	۲۱/۰۳	۵۰۰	۲	۲۳/۹۵	۲۰/۰۳	Sodalite	۱-۱
۷/۵	۱۱۰	۴	۱۴۰	۲	-	۲۱	۵۰۰	۲	۲۳/۹۴	۲۰	Sodalite	۲-۱
۸	۱۰۰	۴	۱۴۰	۳	-	۲۱/۰۴	۵۰۰	۲	۲۳/۹۶	۲۰	Sodalite	۳-۱
۸	۱۰۰	۴	۱۴۰	۵	-	۲۱	۵۰۰	۲	۲۳/۹۱	۲۰/۰۳	Sodalite	۴-۱
-	۹۰	۴	۱۰۰	۰/۲	۱۱	-	۵۵۰	۱	۱۲	۱۰	Zeolite A	۷-۱
-	۹۰	۴	۱۰۰	۰/۲	۱۳/۵۶	-	۵۵۰	۱	۱۲	۱۰	Zeolite A	۹-۱
-	۹۰	۴	۱۰۰	۰/۲	۱۳/۵۷	-	۵۵۰	۱	۱۲	۱۰	Zeolite A	۱۰-۱

۲- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی ژئولیت سنتز شده

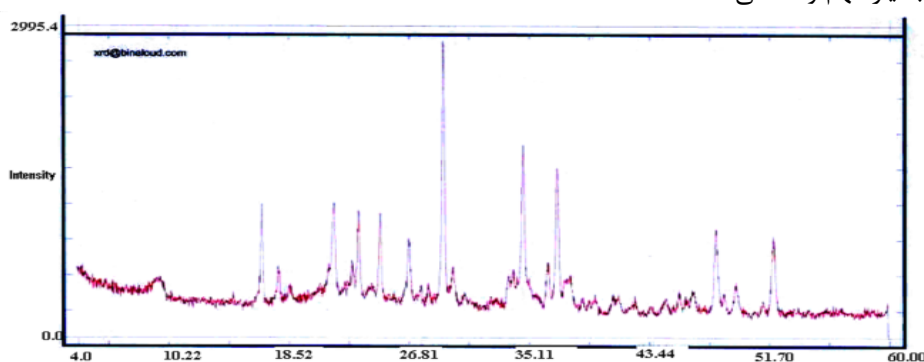
یکی از سرشتهای مبادله کننده‌های ژئولیتی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) آنهاست که برای هر ژئولیت مقدار مشخصی است و از نظر کاربردی، بسیار با اهمیت است. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی ژئولیت سنتز شده در حدود ۳ گرم از ژئولیت A سنتز شده (کد ۱-۷) همراه با ۱۰۰ ml آمونیم استات ۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس، مخلوط صاف و شستشو و در دمای 50°C خشک شد. مقدار آمونیم جذب شده روی پودر ژئولیت به روش کج‌دال مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۵]. براساس نتایج بدست آمده، مقدار عددی ظرفیت تبادل یونی ژئولیت سنتز شده برابر با 355 (meq/100 g) بوده است.

بحث و برداشت

نتایج عنصر سنجی شیمیایی خاکستر فرار مورد استفاده که به روش فلوئورسانی پرتو ایکس تهیه شد، در جدول ۲ ارائه شده‌اند. بنابر نتایج عنصرسنجی، مقدار سیلیس نمونه $(97/7\%)$ بسیار بالاست، این موضوع نشان می‌دهد که مرحله گرمادهی با کوره در دمای 550°C در سانتیگراد در جداسازی سیلیس و تسهیل واکنش تشکیل ژئولیت بسیار مهم و اساسی است.

در نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه خاکستر فرار پس از گرمادهی در کوره (شکل ۱) نشان می‌دهد که سیلیس با NaOH واکنش داده و به صورت سدیم سیلیکات از نمونه اولیه خارج می‌شود. نتایج حاصل از بررسی تأثیر شرایط و فاکتورهای گوناگون بر روی تعدادی از آزمایش‌های انجام شده برای بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز ژئولیت A، که در جدول ۱ آمده است، نشان می‌دهد که با تغییر مقدار نمونه خاکستر فرار، غلظت و مقدار سود مصرفی، نوع و مقدار منبع آلومینیمی مورد استفاده و دیگر پارامترها، می‌توان به ساختار ژئولیت A و یا ساختار سودالیت دست یافت.

در جمله عوامل بررسی شده، نقش نسبت FlyAsh/NaOH، دمای کوره در مرحله ذوب قلیایی و در نهایت، دمای اجاق در مرحله بلوری شدن، در شکل‌گیری انواع مختلف ژئولیت بسیار مهم و اساسی است [۲].



شکل ۱ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه خاکستر فرار پس از گرمادهی در کوره. نتایج تجزیه شیمیایی ژئولیت A سنتز شده (کد ۷-۱) که به روش فلئوئورسانی پرتو ایکس تهیه شد در جدول ۳ ارائه شده است. چنانکه مشاهده می شود، نسبت Si/Al و نیز مقادیر کاتیونهای ناساختاری همراه، در گستره قابل قبول ارائه شده در مراجع برای این خانواده از ژئولیتهاست. با مشاهده الگوی پراش پودری پرتو ایکس (XRD) برخی از ژئولیتهای سنتز شده (کد ۷-۱، ۹-۱، ۱۰-۱) که در جدول ۴ ذکر شده، مطابقت ساختار ژئولیت سنتز شده با ژئولیت A کاملاً تأیید می گردد [۶]. براساس نتایج حاصل از آزمایشهای انجام شده، ملاحظه می شود که با تغییر شرایط سنتز، ترکیبات متفاوتی بدست می آید. نتایج پراش پودری پرتو ایکس (XRD) نمونه ۱-۱ نشان دهنده تشکیل ماده سودالیت می باشد (جدول ۵).

جدول ۲ نتایج آنالیز شیمیایی نمونه خاکستر فرار به روش فلئوئورسانی پرتو ایکس (XRF)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
%۰/۲۰	%۰/۶۰	%۰/۹۰	%۹۷/۷۰	%۰/۴۰	%۱/۳۰	%۱/۱۰
CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Cl	-
%۰/۶۰	۱۵۰ppm	۱۹ppm	۱۳ppm	۵۰۰ppm	۲۶۰ppm	-

جدول ۳ آنالیز شیمیایی ژئولیت سنتزی A (کد ۷-۱) بدست آمده به روش فلئوئورسانی پرتو ایکس (XRF).

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	Na ₂ O %
۳۴/۳۴	۲۶/۸۷	۰/۰۵	۰/۲۸	۱۷/۴۲
K ₂ O %	MgO %	MnO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %
۰/۳۲	۰/۵۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱

Ref		No:1-7		No:1-9		No:1-10	
d	I	d	I	d	I	d	I
۱۲/۳۰۵	۱۰۰	۱۲/۲۹۳	۱۰۰	۱۲/۲۵۰	۸۵	۱۲/۱۶۶	۶۶
۸/۷۰۱	۵۱/۳	۸/۶۹۹	۸۲	۸/۶۶۵	۶۱	۸/۶۳۶	۵۲
۳/۷۱۰	۴۴/۳	۳/۷۰۸	۹۸	۳/۷۰۳	۸۹	۳/۶۹۷	۸۷
۳/۲۸۹	۴۱	۳/۲۸۷	۸۷	۳/۲۸۴	۷۹	۳/۲۷۹	۷۸

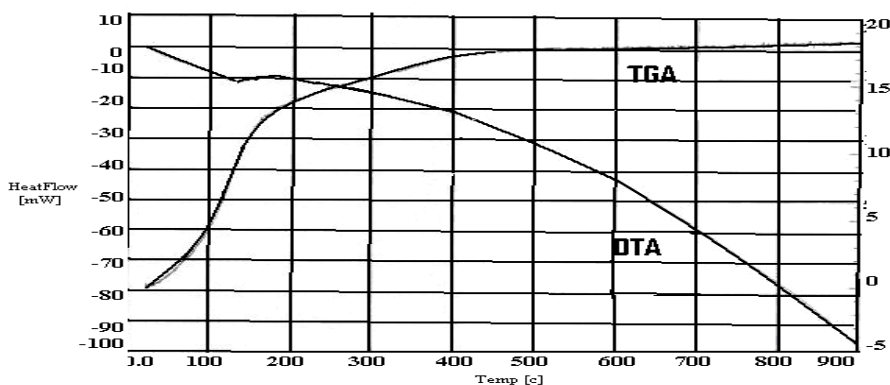
جدول ۴ جدول مقایسه ای نتایج پراش پرتو ایکس ژئولیتهای سنتز شده [۶].

جدول ۵ نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) سودالیت سنتز شده (کد ۱-۱) از خاکستر فرار [۶].

d_{exp}	d_{ref}	I_{exp}	I_{ref}
۳/۶۶۱	۳/۶۱۲	۱۰۰	۱۰۰
۲/۵۸۸	۲/۷۹۸	۴۶	۹۴/۶
۶/۳۳۰	۶/۲۵۶	۹۹	۶۱/۸
۲/۱۱۲	۲/۰۸۵	۳۹	۱۹/۶

منحنی‌های تجزیه گرمایی (DTA و TGA)، (مدل Rheometric-STA1500) مربوط به نمونه زئولیت (کد ۷-۱) سنتز شده از خاکستر فرار در شکل ۲ آمده است، قله گرماگیر موجود در منحنی DTA و شیب موجود در منحنی TGA نشان دهنده حداکثر سرعت از دست دادن آب در دمای 140°C بوده و تا حدود دمای 200°C ، ساختار زئولیت پایدار است. با بالا رفتن دما از 200°C به تدریج قله پهن گرماگیر در منحنی DTA (در حالیکه کاهش وزن محسوسی در منحنی TGA مشاهده نشده است) ظاهر می‌شود که مربوط به در هم ریختن ساختار زئولیت است. عدم ظهور تغییرات محسوس وزنی پس از این دما در منحنی TGA نشان می‌دهد که هیچ گونه ماده فراری تا دمای 900°C از ساختار زئولیت خارج نمی‌شود.

بررسی نتایج حاصل از روش‌های TA, XRD, XRF و مطابقت آنها با مراجع موجود، نشان دهنده سنتز زئولیت A با درجه خلوص بالاست. با توجه به منابع عظیم ذغال سنگ در کشور و نیز استفاده حجیم این ماده در نیروگاه‌های سوخت فسیلی در سطح دنیا، و ایجاد مقادیر زیادی خاکستر فرار به عنوان پسماند صنعتی، تبدیل خاکستر فرار به زئولیت می‌تواند به عنوان یک روش و فناوری کاملاً سبز و هماهنگ با محیط زیست، برای رفع مشکل حجم عظیم خاکسترهای فرار در صنایع گوناگون معرفی شود. همچنین ظرفیت بالای تبادل یونی زئولیت سنتز شده ($355\text{meq}/100\text{g}$) در مقایسه با زئولیت‌های طبیعی (حدود $100\text{meq}/100\text{g}$) -۲۰۰ نشان دهنده پتانسیل بالای این ماده برای کاربرد در صنایع مختلف مخصوصاً به عنوان یک جاذب برای کاتیون‌های مضر موجود در پساب‌های صنعتی است.



شکل ۲ نمودار آنالیز گرمایی وزنی زئولیت A (کد ۷-۱) سنتز شده از خاکستر فرار.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای دکتر قنادی، معاونت محترم تولید سوخت هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران که امکان انجام این پژوهش را فراهم کردند و نیز همکاران آزمایشگاه جابر بن حیان تشکر می‌شود. همچنین از جناب آقای مهندس محمد حسن ملاح و سرکار خانم مهندس فاطمه محمدی ثابت که ما را در تدوین این مقاله یاری رساندند، نیز سپاسگزاریم.

مراجع

- [1] Steenbruggen G., Hollman G.G., *"The synthesis of zeolite from fly ash and the properties of the zeolite products"*, Journal of Geochemical Exploration 62 (1998) pp. 305-309.
- [2] Breck D. W., *"Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1974)
- [3] Chang H. L., Shin W. H., *"A general method for the conversion of fly ash into zeolite as ion exchanges for cesium"*, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) pp. 71-78.
- [4] Rayalu S., Labhasetwar N. K., Khanna P., *"Process for the synthesis of fly ash based zeolite A"*, United States Patent. No. 5, 965, 105 (1999).
- [5] Archibald R. M., *"Standard methods of clinical chemistry"*. (ed. D. Seligson), Academic Press, New York, (1958) pp. 91.
- [6] Treacy M. M. J., Higgins J. B., *"Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites"*, (2001) pp. 212-213