

## تعیین فرمول و ساختار یک زئولیت طبیعی

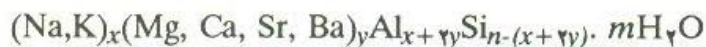
حسین فقیهیان

دانشکده علوم دانشگاه اصفهان

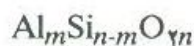
چکیده: زئولیت‌ها آلومینو سیلیکاتهای آبدار و بلورین فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند که در ساختمان آنها حفره‌ها و کانالهایی وجود دارند که بوسیله مولکولهای آب و کاتیون‌ها اشغال شده‌اند. خاصیت جابه‌جایی یونی و آبدگیری برگشت پذیر، که از بارزترین ویژگیهای زئولیت‌هاست سبب گردیده است تا این گروه از کانیها در زمینه‌های مختلف علمی کاربرد فراگیری یافته و پژوهشهای گسترده‌ای روی آنها انجام گیرد. برای تعیین نوع کاربرد و بررسی خواص آنها اولین گام، تعیین ساختار و فرمول شیمیایی زئولیت است. در این کار پژوهشی یک زئولیت طبیعی (ناثروولیت) با استفاده از روشهای تجزیه شیمیایی و پراش‌سنجی پرتو X و تجزیه گرمایی مورد بررسی قرار گرفت و فرمول شیمیایی و ساختاری آن تعیین شد.

### مقدمه

انواع گوناگون زئولیت‌ها به صورت طبیعی و در نقاط مختلف جهان یافت می‌شوند و بعضی از گونه‌های طبیعی آن را نیز میتوان به صورت مصنوعی تهیه کرد. زئولیت‌های طبیعی در مقایسه با نوع مصنوعی آن به این دلیل حایز اهمیتند که در بسیاری از موارد خواص جالبتری دارند و نیز با بررسی نوع طبیعی دستابی به نوع مصنوعی امکان پذیر می‌شود. زئولیت‌های طبیعی دارای گستردگی فراوانی بوده و در محیطهای مختلف زمین‌شناسی یافت می‌شوند [۱]. تاکنون بیش از چهار نوع مختلف از این کانیها شناسایی شده‌اند و فرمول عمومی شیمیایی آنها به صورت زیر است،



ساختار اولیه زئولیت‌ها (PBU) به صورت چهار وجهی ( $\text{TO}_4$ ) است که در آن T اتم سیلیسیم یا آلومینیم را نشان می‌دهد. چهار وجهی‌های تشکیل دهنده ساختار اولیه از گوشه‌ها به نحوی به یکدیگر متصل می‌شوند که هر اتم اکسیژن با دو چهار وجهی به اشتراک درآید و ساختارهای ثانویه (SBU) را به وجود می‌آورند، چنانچه همه اتمهای مرکزی Si باشند فرمول عمومی  $\text{Si}_n\text{O}_{2n}$  حاصل می‌شود. اما در زئولیت‌ها بعضی از اتمهای Si بوسیله Al جایگزین و فرمول عمومی زیر را دارند.



بار منفی  $m$  با حضور کاتیونهایی نظیر Na, K, Ca, Li, Mg, Ba جبران می‌شود. زئولیت‌ها را بر اساس ساختار ثانویه آنها به ۸ گروه مطابق «جدول ۱» تقسیم می‌کنند [۲ و ۳]. بسیاری از ویژگیهای زئولیت‌ها از جمله چگالی کم، پایداری ساختار بلورین هنگام آبگیری، خاصیت جابه جایی یونی، خاصیت جذب گازها، خواص کاتالیزوری و دارا بودن آب تبلور زیاد با توجه به ساختار خاص آن قابل توجه است.

جدول ۱ تقسیم بندی زئولیت‌ها بر اساس ساختار ثانویه

شماره گروه	علامت گروه	واحدهای تشکیل دهنده
۱	S4R	چهار حلقه‌ای منفرد
۲	S6R	شش حلقه‌ای منفرد
۳	S8R	هشت حلقه‌ای منفرد
۴	D4R	چهار حلقه‌ای دوگانه
۵	D6R	شش حلقه‌ای دوگانه
۶	Complex 4-1	حلقه چهارویک پیچیده
۷	Complex 5-1	حلقه پنج و یک پیچیده
۸	Complex 4-4-1	دو حلقه چهارویک پیچیده

## روش کار

(الف) خالص سازی نمونه

نخست نمونه زئولیت طبیعی مورد آزمایش با هاون چینی به صورت پودر در آورده سپس

پودرهای الک شده با مشخصات (BSS) mesh ۱۵۰ مورد استفاده قرار گرفت. به علت طبیعی بودن نمونه، وجود ناخالصیهایی در آن پیش بینی می شد. برای جداسازی ناخالصیهای محلول در آب، نمونه پودر شده به مدت ۲۴ ساعت در یک دستگاه تقطیر با آب مقطر که هر هشت ساعت آب مقطر تازه به آن افزوده می شد گرما داده شد. ناخالصیهای نامحلول با ته نشین شدن در ستون حاوی یدید متیل ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) از نمونه، که به صورت شناور باقی مانده بود، جدا شدند. سپس نمونه در کوره و در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک گردید. پیش از انجام هر نوع آزمایش نمونه حداقل یک هفته در دیسکاتوری حاوی محلول اشباع شده سدیم کلرید ( $\text{NaCl}$ ) قرار گرفت تا میزان آب موجود در آن در طول آزمایش به مقدار ثابت باقی بماند.

#### (ب) تجزیه شیمیایی نمونه

انحلال نمونه بوسیله ذوب قلیایی و با استفاده از کربنات سدیم و پراکسید سدیم در بوتله پلاتینی انجام گرفت. سپس نمونه ذوب شده پس از حل کردن آن در مخلوط آب و اسید از صافی عبور داده شد. نمونه روی صافی را که حاوی  $\text{SiO}_2$  بود با استفاده از اسید فلئوئدریک تبخیر کرده و با محاسبه کاهش وزن مقدار  $\text{SiO}_2$  بدست آمد. محلول از صافی گذشته برای تعیین AL و Fe و Ti مورد استفاده قرار گرفت. این محلول از نظر  $\text{SiO}_2$  باقیمانده نیز بررسی شد. برای تعیین آلومینیوم از روش گرانی سنجی، Ti از روش طیف - نور سنجی و Fe از روش جذب اتمی، استفاده شد. برای اندازه گیری میزان کاتیونهای موجود در زئولیت، نمونه دیگری را با استفاده از HF و  $\text{HNO}_3$  حل کرده و در محلول صاف شده مقدار Na و K و Ca و Mg بر روش جذب اتمی اندازه گیری شد.

برای تعیین میزان آب، نخست وزن معینی از نمونه به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  در کوره الکتریکی گرما داده شد و توزین تا رسیدن به وزن ثابت ادامه یافت. کاهش وزن، مقدار مواد فرار، که در زئولیت به عنوان آب تبلور به حساب می آید، را به دست می دهد.

#### (ج) پراش سنجی پرتو X و تجزیه گرمایی نمونه

پراش سنجی پرتو X که به عنوان ابزاری در تعیین ساختار بلورین مواد شناخته شده است در

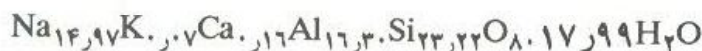
این آزمایشها نیز مورد استفاده قرار گرفت. موقعیت خطوط بر حسب (d) و شدت آنان با توجه به بلندترین خط که مقیاس ۱۰۰ به آن داده شده بود اندازه گیری و الگوی حاصل با الگوی سایر نمونه ها مقایسه شد. منحنی های تجزیه گرمایی (DSC و DTG و TG) زئولیت نیز ترسیم شد. برای این منظور نمونه ای با وزن معلوم را با سرعت  $10^{\circ}\text{C}$  در دقیقه و تا  $800^{\circ}\text{C}$  گرما داده و منحنی های تغییر وزن در اثر گرما (DTG و TG) به طور خودکار ثبت شد. در روش DSC تغییر دمای نمونه با افزایش دما در شرایط بالا مورد بررسی قرار گرفت.

### نتایج

مقایسه نتایج تجزیه شیمیایی نمونه با نمونه های گوناگونی که از مکانهای مختلف برداشت شده بود نزدیک بودن فرمول شیمیایی نمونه مورد آزمایش را به زئولیت طبیعی ناترولیت (Natrolite) تأیید می نماید (جدول ۲). فرمول ساختاری ایده آل ناترولیت بر اساس ۸۰ اکسیژن به صورت زیر است.



بر اساس تجزیه شیمیایی، فرمول یاخته یکه نمونه مورد آزمایش چنین است:



با توجه به امکان جابه جایی بعضی از کاتیونها در طول فرآیندهای مختلف زمین شناسی نزدیکی این دو فرمول جالب توجه است. تغییر درصد کاتیونها طبیعتاً بر مقدار آب موجود در زئولیتها تأثیر خواهد گذاشت. که با توجه به ناچیز بودن جابه جایی کاتیونی میزان آب نمونه به فرمول ایده آل بسیار نزدیک است. برای اطمینان کامل، پراش پرتو X نمونه با سایر نمونه ها مقایسه شد (جدول ۳). XRD این نمونه در موقعیتهای  $6.54^{\circ}\text{A}$ ،  $4.66^{\circ}\text{A}$ ،  $4.15^{\circ}\text{A}$  و  $2.86^{\circ}\text{A}$  دارای حداقل پنج قله مشابه و سرشتی با سایر نمونه های ناترولیت است که با توجه به اینکه تحلیل شیمیایی هر نمونه با نمونه دیگر کمی تفاوت دارد، و طبیعتاً این تغییرات در ابعاد بلورین اثر میگذارد، میتوان نتایج تحلیل شیمیایی و تعلق فرمول بدست آمده به ناترولیت را تأیید کرد.

جدول ۲ تجزیه شیمیایی نمونه‌های ناترولیت  
متعلق به نقاط مختلف و مقایسه آن با نمونه مورد آزمایش

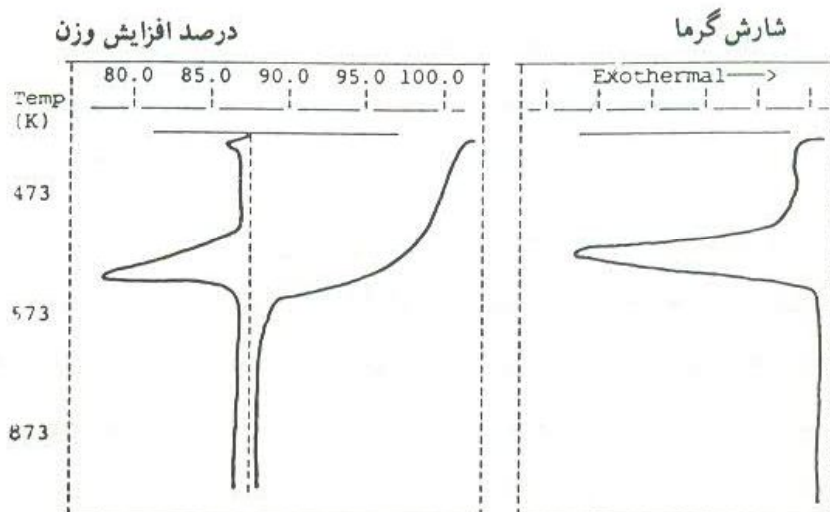
Component	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
SiO <sub>2</sub>	46.44	47.06	46.51	47.40	46.29	47.1	47.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.53	26.66	26.84	26.88	26.85	27.8	26.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.27	nd	nd	nd	nd	0.03
MnO	nd	nd	nd	no	no	no	no
CaO	0.13	0.27	0.01	0.05	no	1.3	0.10
Na <sub>2</sub> O	16.05	15.36	16.41	16.25	16.22	15.9	17.18
K <sub>2</sub> O	0.06	-	0.03	0.11	0.02	-	0.01
H <sub>2</sub> O	10.71	9.76	10.68	9.92	9.58	9.35	9.42
Total	100.23	99.38	100.48	100.61	99.96	101.40	99.97

(1) =Ref [۴]  
(2) =Ref [۵]  
(3) =Ref [۶]  
(4) =Ref [۷]

(5) =Ref [۷]  
(6) =Ref [۷]  
(7) =Ref [۶]

no= not observed  
nd= not determined

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که بی‌آب شدن ناترولیت در یک مرحله بین دماهای ۲۳۰°C تا ۳۴۵°C رخ می‌دهد و میزان آب از دست داده بین ۸۵ تا ۱۱ درصد تغییر می‌کند. نتیجه تحلیل گرمایی (DSC، DTG و TG) این نمونه که در (شکل ۱) آمده است نشان دهنده وجود تنها یک منحنی کاهش وزن در ۲۳۵°C بوده و میزان آب از دست داده نیز ۱۰٫۷ درصد است. منحنی DSC نمایشگر گرماگیر بودن واکنش انجام شده در ۲۳۵°C است که از دست دادن آب پدیدار شده است.



شکل ۱ منحنی‌های تحلیل گرمایی (DSC، DTG و TG) نمونه.

جدول ۳ داده‌های پرتو X ناترولیت

(1)		(2)		(3)		(4)	
d(A)	I/I <sub>0</sub>	d(A)	I/I <sub>0</sub>	d(A)	I/I <sub>0</sub>	d(A)	I/I <sub>0</sub>
6.53	74	6.52	62	6.52	100	6.54	100
5.88	36	6.12	1	5.88	22	5.89	22.2
4.66	35	5.89	100	4.66	25	4.64	28.3
4.59	30	4.65	26	4.57	16	4.56	14.0
4.39	58	4.57	16	4.37	41	4.37	20.7
4.35	70	4.39	40	4.34	39	4.15	40.3
4.15	42	4.35	47	4.15	32	3.98	0.9
4.11	31	4.15	25	4.09	18	3.85	1.0
3.62	2	4.10	15	3.63	1	3.62	1.4
3.26	12	3.63	1.6	3.26	11	3.50	2.1
3.19	42	3.26	3.4	3.19	19	3.26	8.3
3.15	52	3.19	34	3.15	24	3.10	11.3
3.09	29	3.15	40	3.08	12	2.85	44.7
2.93	36	3.11	12	2.94	16	2.67	2.0
2.89	9	3.10	14	2.907	2.57	6.7	
2.86	80	2.94	35	2.86	42	2.44	11.7
2.84	74	2.89	4	2.84	34	2.32	6.
2.58	43	2.86	65	2.57	6	2.12	1.2
2.57	71	2.84	58	2.44	10	2.05	3.9
2.55	16	2.58	7.9	2.40	10	2.02	1.1
2.44	88	2.57	12.9	2.32	5		
2.42	1.0	2.56	0.7	2.29	6		
2.41	86	2.56	0.7	2.28	10		
2.33	15	2.55	1.3	2.55	4		
2.31	37	2.44	16.5	2.23	2		
2.28	18	2.41	16	2.21	2		
2.26	36	2.32	6	2.19	5		
2.23	7	2.28	2.3	2.17	12		
2.22	7	2.26	5.6	2.05	3		
2.19	58	2.24	3.2	1.96	2		
2.17	100	2.19	13.2	1.91	3		
2.05	11	2.17	11	1.87	3		
1.99	23	2.061	2.2	1.82	5		
1.88	21	1.96	3.3	1.805			
		1.88	4.6				

(1) = [۸]

(2) = [۹]

(3) = [۴]

(4) = نمونه مورد آزمایش

## مراجع

- 1- Gottardi G, 1978, "*Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*" Pergamon Press.
- 2- Meier W.M, 1963' "*Molecular Sieves*" *Society of Chemical Industry*, London.
- 3- Breck D.W, 1974' "*Zeolite Molecular Sieves*" John Wiley, NewYork.
- 4- Yamazaki A.and Otsuka R., 1985, *Thermochimia Acta*, **109**.
- 5- Van Reeowijk L.P., 1972, *Am, Min.* **57**.
- 6- Pechar F., 1985, *Zeolites*, **5**.
- 7- Kirfel A., Ortten M., and Will G., 1984, *Zeolites*.
- 8- Gottardi G. and Gall E., 1985, "*Mineral and Rocks, Natural Zeolites*" Springer, verlag, Berlin Heidelberg.
- 9- Von Ballmoss R., 1984, Int Zeolite structure commission "*Collection of simulated XRD Powder Pattern for Zeolites*" Butter Worths.