

Ion exchange of natural natrolite in melted salts

H. Faghihian, P. Nekuei

Department of Chemistry, University of Isfahan-IRAN
Email: h.faghih@sci.ui.ac.ir

(Received: 9/4/2006, received in revised form: 12/3/2007)

Abstract: In this research the ion exchange potential of natrolite towards K^+ , Tl^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Co^{2+} in their melted salts was investigated. The effect of temperature, reaction time and zeolite to salt ratio on the exchange relation was studied. The exchange of Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Co^{2+} was negligible and was equal to 2.59, 6.29, 3.14 and 5.04 percent respectively whereas the exchange of K^+ , Tl^+ , Cs^+ was relatively high and equal to 82.36, 66.67 and 42.98 percent respectively.

Keywords: Natrolite, Ion exchange, fused salts.



بررسی قابلیت تبادل یونی ناترولیت طبیعی در نمک‌های مذاب

حسین فقیهیان، پریسا نکوئی

دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم، گروه شیمی

پست الکترونیکی: h.faghih@sci.ui.ac.ir

(دریافت مقاله ۱۳۸۵/۱/۲۰، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۵/۱۲/۲۱)

چکیده: در این کار پژوهشی قابلیت تبادل یونی ناترولیت نسبت به کاتیونهای پتاسیم، تالیم، سزیم، کلسیم، نیکل، مس، و کبالت از سه خانواده قلیایی، قلیایی خاکی، و عناصر واسطه در محیط مذاب بررسی شد. در ادامه با تغییر شرایط مختلف از جمله دما، زمان، و نسبت زئولیت به نمک، میزان تغییر در درصد تبادل یون مورد بررسی قرار گرفت. تلاش برای جایگزین کردن کاتیونهای کلسیم، نیکل، مس، و کبالت در ناترولیت به نتیجه مطلوب نرسید و درصد تبادل این کاتیونها به ترتیب برابر ۲/۵۱، ۶/۲۹، ۳/۱۴، و ۵/۰۳ به دست آمد در حالی که کاتیونهای پتاسیم، تالیم، و سزیم به ترتیب درصد تبادل ۸۲/۳۸، ۶۶/۶۷، و ۴۲/۹۸ را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: ناترولیت، تعویض یون، نمک مذاب.

مقدمه

ژئولیت‌ها گروهی از آلومینوسیلیکاتهای متخلخل و بلورین هستند که قابلیت تبادل کاتیونهای مختلف را دارا هستند [۳-۱]. ناترولیت یک ژئولیت طبیعی متراکم است که ورود آب و کاتیونها در آن به سختی صورت می‌گیرد [۴]. تاکنون بیشتر مطالعات انجام شده برای بررسی قابلیت تبادل یونی ناترولیت در محلولها صورت گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که فرایند تبادل یونی در محلولها در این ژئولیت بسیار محدود است. به همین دلیل در این کار پژوهشی تلاش شد تا فرایند تبادل یون در نمکهای مذاب مورد بررسی قرار گیرد. از آنجا که ناترولیت بین ژئولیت‌های هم‌خانواده خود بیشترین پایداری گرمایی را داراست و تا دمای 940°C پایدار است، لذا می‌توان از نمکهای مذاب برای بررسی فرایند تبادل یون در این ژئولیت استفاده کرد [۷-۵].

بخش تجربی

به منظور تهیه ناترولیت‌های حاوی کاتیونهای مختلف، از نمکهای مذاب کاتیونهای مورد نظر استفاده شد. نخست وزن مشخصی از نمک نیترات کاتیون مورد نظر در بوتله پلاتینی و در دمای معین در کوره الکتریکی ذوب شد. سپس با افزایش دو گرم ژئولیت برداشت شده از منطقه حسن آباد واقع در ۳۰ کیلومتری جنوب تهران، به صورت پودر و با اندازه مش ۴۰۰-۲۰۰ به نمک مذاب، و به مدت معینی در کوره الکتریکی قرار داده شد. دمای مورد استفاده، با توجه به نقطه ذوب و دمای تجزیه شدن نمک نیترات تعیین شد. (جدول ۱)، دمای ذوب، دمای تجزیه شدن و برخی دیگر از ویژگیهای فیزیکی نمکهای نیترات مورد استفاده را نشان می‌دهد [۸]. پس از تنظیم دما به نمونه که در کاتیونهای مختلف متفاوت بود، به مدت معینی گرما داده شد، و آنگاه پس از خروج از کوره الکتریکی و شستشو با حجم معینی از آب نایونیده، با ارلن خلأ صاف شد. سپس نمونه را ۲ ساعت در دمای 110°C در کوره قرار دادیم و پس از خشک شدن، به منظور تثبیت میزان آب موجود در آن، یک هفته در دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع نگهداری شد. برای تعیین میزان سدیم و کاتیونهای مبادله شده با استفاده از روشهای AAS و AES، با قرار دادن آن در مخلوط اسیدی حاوی اسیدنیتریک و اسیدپرکلریک در دمای 60°C به مدت دو ساعت، نمونه مورد نظر هضم شد. شرایط آزمایشگاهی تهیه فرمهای کاتیونی و نیز درصد تعویض در جدولهای ۲ تا ۸ آمده است.

هنگام بررسی تعویض به روش نمک مذاب با استفاده از اطلاعات جدولهای ۲ تا ۸، سه عامل مختلف دما، زمان واکنش، و نسبت‌های نمک به ژئولیت که متفاوت انتخاب شده بودند مورد بررسی قرار گرفتند. دمای مورد استفاده همواره بالاتر از دمای ذوب و پایین‌تر از دمای تجزیه شدن نمک انتخاب شد، و زمان واکنش بین ۱۲ تا ۲۴۰ ساعت متغیر بوده است.

جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی نمک‌های نیترات مورد استفاده در مراحل انجام طرح [۸].

نمک مورد استفاده	جرم مولکولی	دمای ذوب (°C)	دمای تجزیه شدن (°C)	دانسیته (g/ml)	انحلال پذیری در ۱۰۰ قسمت آب
KNO ₃	۱۰۱/۱۰	۳۳۴/۳	۴۰۰	۲/۱۰۹	۳۲
CsNO ₃	۱۹۴/۹۱	۴۱۴	۸۴۹	۳/۶۸۵	۲۳
TlNO ₃	۲۶۶/۴۰	۲۰۶	۴۳۰	۵/۵۵۶	۹/۵۵
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	۲۳۶/۱۵	۴۲/۷	۱۳۲	۱/۸۹۶	۱۲۹
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	۲۴۱/۶۰	۱۱۴	۱۷۰	۲/۳۲	۱۳۸
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	۲۹۰/۸۱	۵۶/۷	۱۳۶/۷	۲/۰۵	۱۵۰
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	۲۹۱/۰۴	۵۷	۱۰۰	۱/۸۷	۱۵۵

جدول ۲ شرایط عملی تهیه فرم پتاسیم و درصد تعویض با استفاده از نمک KNO₃.

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت ژئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۳۵۰	۶	۱:۱۰	۷۹/۴۵±۰/۰۶
۲	۳۷۵	۶	۱:۱۰	۸۲/۳۸±۰/۰۷
۳	۳۷۵	۶	۱:۵	۷۰/۲۵±۰/۰۷
۴	۳۷۵	۶	۱:۲۰	۸۲/۳۸±۰/۰۷
۵	۳۷۵	۱۲	۱:۱۰	۸۲/۳۸±۰/۰۸
۶	۳۷۵	۲۴	۱:۱۰	۸۲/۳۸±۰/۰۷

جدول ۳ شرایط عملی تهیه فرم تالیم و درصد تعویض با استفاده از نمک TlNO₃.

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت ژئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۲۵۰	۶	۱:۵	۵۲/۴۱±۰/۰۶
۲	۲۵۰	۶	۱:۱۰	۵۹/۷۵±۰/۰۷
۳	۲۵۰	۶	۱:۲۰	۵۹/۷۵±۰/۰۶
۴	۳۰۰	۶	۱:۱۰	۶۳/۱۰±۰/۰۷
۵	۳۵۰	۶	۱:۱۰	۶۶/۶۷±۰/۰۷
۶	۳۵۰	۱۲	۱:۱۰	۶۶/۶۷±۰/۰۶
۷	۳۵۰	۲۴	۱:۱۰	۶۶/۶۷±۰/۰۷

جدول ۴ شرایط عملی تهیه فرم سزیم و درصد تعویض با استفاده از نمک CsNO₃.

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت ژئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۴۵۰	۶	۱:۵	۳۶/۴۸±۰/۰۶
۲	۴۵۰	۶	۱:۱۰	۳۸/۷۸±۰/۰۷
۳	۴۵۰	۶	۱:۲۰	۳۸/۷۸±۰/۰۷
۴	۵۰۰	۶	۱:۱۰	۴۲/۹۸±۰/۰۷
۵	۵۰۰	۱۲	۱:۱۰	۴۲/۹۸±۰/۰۶
۶	۵۰۰	۲۴	۱:۱۰	۴۲/۹۸±۰/۰۸

جدول ۵ شرایط عملی تهیه فرم کلسیم و درصد تعویض با استفاده از نمک $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت زئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۷۵	۱۲	۱:۵	$۲۰۹ \pm ۰/۰۱$
۲	۱۰۰	۱۲	۱:۱۰	$۲۳۱ \pm ۰/۰۱$
۳	۱۲۰	۱۲	۱:۱۰	$۲۵۱ \pm ۰/۰۱$
۴	۱۲۰	۱۲	۱:۲۰	$۲۰۹ \pm ۰/۰۱$
۵	۱۲۰	۲۴	۱:۱۰	$۲۷۳ \pm ۰/۰۱$
۶	۱۲۰	۴۸	۱:۱۰	$۲۳۱ \pm ۰/۰۱$
۷	۱۲۰	۷۲	۱:۱۰	$۲۷۳ \pm ۰/۰۱$
۸	۱۲۰	۱۶۸	۱:۱۰	$۲۰۹ \pm ۰/۰۱$
۹	۱۲۰	۲۴۰	۱:۱۰	$۲۵۱ \pm ۰/۰۱$

جدول ۶ شرایط عملی تهیه فرم مس و درصد تعویض با استفاده از نمک $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت زئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۱۲۰	۱۲	۱:۵	$۲/۱۴ \pm ۰/۰۱$
۲	۱۲۰	۱۲	۱:۱۰	$۲/۹۳ \pm ۰/۰۱$
۳	۱۲۰	۱۲	۱:۲۰	$۳/۱۴ \pm ۰/۰۱$
۴	۱۶۰	۱۲	۱:۱۰	$۳/۱۴ \pm ۰/۰۱$
۵	۱۶۰	۴۸	۱:۱۰	$۲/۹۳ \pm ۰/۰۱$
۶	۱۶۰	۷۲	۱:۱۰	$۲/۹۳ \pm ۰/۰۱$
۷	۱۶۰	۱۶۸	۱:۱۰	$۳/۱۴ \pm ۰/۰۱$
۸	۱۲۰	۲۴۰	۱:۱۰	$۲/۹۳ \pm ۰/۰۱$

جدول ۷ شرایط عملی تهیه فرم کبالت و درصد تعویض با استفاده از نمک $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت زئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۷۵	۱۲	۱:۵	$۵/۰۳ \pm ۰/۰۱$
۲	۷۵	۱۲	۱:۱۰	$۵/۲۴ \pm ۰/۰۱$
۳	۷۵	۱۲	۱:۲۰	$۵/۰۳ \pm ۰/۰۱$
۴	۹۵	۱۲	۱:۱۰	$۴/۸۲ \pm ۰/۰۱$
۵	۹۵	۴۸	۱:۱۰	$۵/۲۴ \pm ۰/۰۱$
۶	۹۵	۷۲	۱:۱۰	$۵/۰۳ \pm ۰/۰۱$
۷	۹۵	۱۶۸	۱:۱۰	$۴/۸۲ \pm ۰/۰۱$
۸	۹۵	۲۴۰	۱:۱۰	$۵/۰۳ \pm ۰/۰۱$

جدول ۸ شرایط عملی تهیه فرم نیکل و درصد تعویض با استفاده از نمک $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

شماره نمونه	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نسبت زئولیت به نمک	درصد تعویض
۱	۷۵	۱۲	۱:۵	$۶/۲۹ \pm ۰/۰۱$
۲	۷۵	۱۲	۱:۱۰	$۶/۰۸ \pm ۰/۰۱$
۳	۷۵	۱۲	۱:۲۰	$۶/۰۸ \pm ۰/۰۱$
۴	۱۳۰	۱۲	۱:۱۰	$۵/۸۷ \pm ۰/۰۱$
۵	۱۳۰	۴۸	۱:۱۰	$۶/۲۹ \pm ۰/۰۱$
۶	۱۳۰	۷۲	۱:۱۰	$۶/۰۸ \pm ۰/۰۱$
۷	۱۳۰	۱۶۸	۱:۱۰	$۶/۲۹ \pm ۰/۰۱$
۸	۱۳۰	۲۴۰	۱:۱۰	$۵/۸۷ \pm ۰/۰۱$

بحث و بررسی

نتایج نشان می‌دهد که تبادل کاتیونهای پتاسیم، سزیم، و تالیم با درصد زیاد، و کاتیونهای کلسیم، مس، کبالت، و نیکل با درصد بسیار کم صورت می‌پذیرد. فرایند تبادل یون در محیطهای آبی به پارامترهای متعددی از جمله شعاع هیدراته کاتیون‌های ورودی و خروجی، غلظت کاتیونها، قدرت یونی، و وشکسانی [چسبندگی] محلول بستگی دارد. گرچه در محیط مذاب همه این عوامل در میزان تبادل نمی‌توانند مؤثر باشند، ولی به نظر می‌رسد نسبت بار به شعاع کاتیون ورودی تأثیر زیادی در میزان تبادل داشته باشد. چنانکه از داده‌های جدول ۹ پیداست، کاتیونهای با نسبت بار به شعاع بیشتر، درصد تبادل کمتری دارند. کاتیونهای کلسیم، کبالت، نیکل، و مس که درصد تعویض کمتری دارند، دارای نمکهای هیدراته‌ای هستند که نقطه ذوب آنها نسبت به نمکهای مورد استفاده دیگر پایین‌تر است. از آنجا که شرایط تبادل کاتیونهای مختلف یکسان نیست، این تفاوت را نیز می‌توان معلول نابرابری شرایط دانست. نتایج نشان می‌دهد در مواردی که دما و زمان تماس ثابت بوده‌اند کمترین درصد تبادل یونی به دست آمده است که نسبت زئولیت به نمک برابر با ۱/۵ است و زمانی که این نسبت به ۱/۱۰ می‌رسد میزان تبادل به بیشینه خود رسید، و افزایش بیشتر سبب افزایش درصد تبادل نشده است.

تأثیر دما بر میزان تعویض نیز مورد بررسی قرار گرفت. چنانکه جدول‌های ۳ تا ۹ نشان می‌دهند، فرمهای کاتیونی در شرایط دمایی متفاوتی تشکیل شده‌اند. فرمهای پتاسیم، تالیم، و سزیم در دمای بالاتر از 200°C و فرمهای کاتیونی دیگر در دمای کمتر از 200°C تهیه شده‌اند. آن فرمهای کاتیونی که در دمای بالاتر از 200°C تهیه شدند، درصد تعویض بیشتری دارند (جدول ۱۰). بنا به جدول ۱۱، بین فرمهای کاتیونی که در دمای بالاتر از 200°C تهیه شدند، کاتیونهای دارای نسبت بار به شعاع بیشتر، درصد تعویض بالاتری دارند، به این دلیل که کوچکتر بودن شعاع آنها از نظر اندازه کاتیون ممانعتی در تبادل آنها ندارد و به محض تأمین انرژی لازم برای شکستن پیوند به راحتی و بدون مانعی وارد کانالهای زئولیت می‌شوند. این موضوع در مورد فرمهای کاتیونی که در دمای کمتر از 200°C تهیه شده‌اند، نیز صادق است (جدول ۱۲). با توجه به اینکه تبادل در محیط مذاب انجام شده است، با در نظر گرفتن شعاع یونها به تنهایی همین نتیجه‌گیری حاصل می‌شود.

جدول ۹ اندازه بار و شعاع یون‌های مورد مطالعه.

یون	سزیم	پتاسیم	تالیم	کلسیم	کبالت	نیکل	مس
بار	+۱	+۱	+۱	+۲	+۲	+۲	+۲
شعاع (A0)	۱٫۶۹	۱٫۳۳	۱٫۴۴	۰٫۹۹	۰٫۷۴	۰٫۷۲	۰٫۹۶
شعاع / بار	۰٫۵۹	۰٫۷۵	۰٫۶۹	۲٫۰۲	۲٫۷۰	۲٫۷۸	۲٫۰۸
حداکثر درصد	۴۲٫۹۸	۸۲٫۳۸	۶۶٫۶۷	۲٫۷۳	۵٫۰۳	۶٫۲۹	۴٫۴۰

جدول ۱۰ تاثیر دما بر درصد تعویض.

نمک نیترات	سزیم	پتاسیم	تالیم	کلسیم	کبالت	نیکل	مس
حداکثر دما (oC)	۵۰۰	۳۷۵	۳۵۰	۱۲۰	۹۵	۱۳۰	۱۶۰
حداکثر درصد	۴۲٫۹۸	۸۲٫۳۸	۶۶٫۶۷	۲٫۷۳	۵٫۰۳	۶٫۲۹	۴٫۴۰

جدول ۱۱ فرم‌های کاتیونی تهیه شده در دمای بیش از ۲۰۰ °C.

کاتیون تعویض شده	شعاع / بار	حداکثر دما (°C)	حداکثر درصد تعویض
پتاسیم	۰٫۷۵	۳۷۵	۸۲٫۳۸
تالیم	۰٫۶۹	۳۵۰	۶۶٫۶۷
سزیم	۰٫۵۹	۵۰۰	۴۲٫۹۸

جدول ۱۲ فرم‌های کاتیونی تهیه شده در دمای کمتر از ۲۰۰ °C.

کاتیون تعویض شده	شعاع / بار	حداکثر دما (°C)	میانگین درصد تعویض
نیکل	۲٫۷۸	۱۳۰	۶٫۱۱
کبالت	۲٫۷۰	۹۵	۵٫۰۳
مس	۲٫۰۸	۱۶۰	۳٫۰۳
کلسیم	۲٫۰۲	۱۲۰	۲٫۳۷

برداشت

نتایج این کار پژوهشی نشان می‌دهد که امکان تهیه فرمهای تعویض شده از زئولیت طبیعی ناترولیت برای کاتیونهای سزیم، پتاسیم، و تالیم در محیط مذاب وجود دارد. در حالی که تعویض این کاتیونها در محیط آبی همواره ناچیز بوده است [۹]. در فرایند تعویض در محیطهای مذاب، افزایش دما، درصد تعویض را افزایش می‌دهد و بین گونه‌هایی که در شرایط دمایی نسبتاً یکسانی تهیه شده‌اند، گونه‌هایی با نسبت بار به شعاع بیشتر، درصد تعویض بالاتری دارند. روش مذاب را می‌توان برای زئولیت‌های دیگر که مانند ناترولیت ساختار فشرده‌ای دارند به کار برد، و خاصیت گزینش آنها را افزایش داد.

مراجع

- [1] Barrer R. M., "Pure Appl. Chem.", 51, (1979), 1091.
- [2] Breck D. W., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, (1974) 876.
- [3] Dyer A., Faghihian H., "Micropour. Mesopour. Mater", 21, (1998) 27.
- [4] Artioli, G., Smith J. V., Pluth, J. "Acta Cryst.", 42, (1986) 937.
- [5] Beltiskii, I. A.; Gabuda, S. P., "Chem. Erde.", 79, (1968) 27.
- [6] Yamazaki, K.; Kamiaka, K., "Rikagaku", 40, (1987) 118.
- [7] Goryainov S. V., Smirnov M. B. J., "Physical Chem.", 375, (2000) 4.
- [8] Dean J. A., "Handbook of Chemistry", New York, 1978.
- [9] Faghihian H. Msc thesis, University of Salford, 1987.