

Thermal Behaviour of Two Iranian Natural Zeolites

Faghihian H., Kazemian H., and Nezamzadeh A.

Dept. of chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Keywords: *Zeolite, Thermal Behaviour, Thomsonite, Mesolite*

Abstract : Thermal behaviour of zeolites is an important property regarding their application in different fields. This property mainly is related to the presence of water molecules in their crystalline structures. It is known that zeolites give up water molecules upon heating, a phenomena which affects remaining water molecules and other elements in the framework. This effect mainly depends on the cation type, amount of cations present in the framework, heating rate, Al/ Si ratio and type of the framework. In most zeolites dehydration causes unit cell contraction and in some cases structural collapse will happen upon dehydration. In the latter situation the phenomena is an irreversible process. In this project two samples of zeolite from different deposits were investigated. The chemical analysis and unit cell formula of the sample were firstly determined. Different cataionic forms were then prepared. The sample were all subjected to thermal analysis and the effect of ingoing cations were investingated.

رفتار گرمایی دو نمونه زئولیت طبیعی ایران

حسین فقیهیان - حسین کاظمیان - علی نظام زاده اژی

گروه شیمی - دانشگاه اصفهان

چکیده: بررسی رفتار گرمایی زئولیت‌ها از دیدگاه‌های مختلف از جمله شناسایی و کاربرد آنان اهمیت ویژه‌ای دارد و این ویژگی عمدتاً مربوط به وجود ملکولهای آب در ساختار بلوری آنهاست. امروزه معلوم شده است که زئولیت‌ها در اثر گرما آب از دست می‌دهند. آب موجود در زئولیت‌ها به نحوی به کاتیونهای موجود در کانالها و اکسیژن و سیلیسیم شبکه متصل است، بنابراین رهاسدن بخشی از ملکولهای آب بر ملکولهای باقیمانده و نیز عناصر تشکیل دهنده شبکه تأثیر می‌گذارد و میزان این تأثیر به عواملی چون مقدار و نوع کاتیونهای موجود در شبکه، مقدار دما، زمان، سرعت گرمادهی، نسبت Si/Al و نوع شبکه بستگی دارد. در بیشتر زئولیت‌ها از دست دادن آب با انقباض و کاهش حجم یاخته یک‌ه همراه است و گاهی این تغییر حجم برگشت‌پذیر نیست به‌ویژه اگر رها شدن ملکولهای آب سبب درهم ریختن شبکه شود. در این کار تحقیقاتی دو نمونه زئولیت که از دو منطقه متفاوت ایران برداشت شده‌اند مورد بررسی قرار گرفتند. نخست با تجزیه شیمیائی، فرمول یاخته یک‌ه نمونه‌ها تعیین شد و سپس با رسم منحنی‌های گرمایی، دما و میزان آب‌دهی آنان بررسی شدند. پس از آن با تهیه فرمهای یونی مختلف اثر ورود کاتیونهای جدید در شبکه بر دمای آب‌دهی و تغییرات ایجاد شده و میزان آب موجود مطالعه گردید.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، رفتار گرمایی، تامسونایت، مزولایت

مقدمه

پاسخگوئی ژئولیت‌ها به گرما از ویژگیهای ساختاری ژئولیت‌ها محسوب می‌شود و شناخت این اثر در فرایندهای مختلف از جمله جذب گازها، کاتالیزور انتخابی، غربال ملکولی اهمیت زیادی دارد. پایداری بعضی از ژئولیت‌ها در برابر گرما بسیار زیاد است. در این نوع ژئولیت‌ها گرما فقط سبب آزاد شدن آب موجود در شبکه به صورت برگشت پذیر می‌شود بدون اینکه ساختار بلوری آنها دستخوش تغییر اساسی گردد، درحالیکه در دسته‌ای دیگر از ژئولیت‌ها ضمن آزاد شدن ملکولهای آب ساختار آنان نیز دستخوش تغییر می‌شود. آبهای موجود در ژئولیت‌ها براساس انرژی بی‌آب شدن آنها به دو دسته تقسیم می‌شوند [۱]. دسته اول ملکولهای آبی هستند که بسختی رها شده و به کاتیونهایی متصل‌اند که در مقرهای ثابتی در شبکه مستقرند و دسته دوم ملکولهای آبی هستند که به آسانی رها شده و به کاتیونهای غیرمستقر و متحرک متصل‌اند.

گفته شده است که ملکولهای آب موجود در ژئولیت‌ها دارای طیف انرژی پیوسته‌اند و گستره این طیف تابع دمایی است که ژئولیت در آن قرار گرفته است. زمانی که تعدادی از ملکولهای آب در اثر گرما جدا می‌شوند سایر ملکولهای آب با کاتیونهای موجود در شبکه پیوند مستحکمتری ایجاد می‌کنند و این تأثیر باعث می‌شود ملکولهای بعدی آب در دمائی بالاتر و در مرحله‌ای دیگر خارج شوند [۲ و ۳]. از آنجاکه ژئولیت‌های طبیعی در موارد زیادی مانند خشک کردن گازهای طبیعی، خشک کردن هوا، جدا کردن NH_3 از گازهای حاصل از زغال سنگ و موارد متعدد دیگر می‌توانند جایگزین جذب کننده‌هایی نظیر SiO_2 , Al_2O_3 یا ژئولیت‌های مصنوعی شوند، بررسی رفتار گرمایی آنها و نیز تأثیر فرایند تعویض یونی بر این رفتار دارای اهمیت زیادی است.

مراحل مختلف تحقیق

الف - نمونه تامسونایت (Thomsonite): این نمونه از منطقه مرغوثیه واقع در جنوب شرقی رفسنجان و در حاشیه معدن مس سرچشمه تهیه شد. این ناحیه در کمر بند سنگ‌های آذرین بیرونی محدوده رفسنجان قرار دارند و ژئولیت‌های این منطقه به صورت رگه‌هایی در سنگ‌های مذکور وجود دارند. پس از خالص سازی اولیه و تجزیه شیمیائی بروش مرطوب و دستگاهی [۴-۶] و تعیین درصد اجزاء تشکیل دهنده آن، فرمول یاخته یکۀ آن تعیین شد.

به منظور جایگزین کردن کاتیون‌ها در شبکه و تهیه فرم‌های تعویض شده، مقدار معینی از Cs, Sr, Ca, Na. Ag از کاتیون‌های اشباع هر یک از محلول نیترات اشباع هر یک از کاتیون‌های Cs, Sr, Ca, Na. Ag در کوره با جا نمونه‌ای چرخان قرار داده شد و پس از حصول اطمینان از برقراری تعادل و حداکثر تعویض ممکن، هر یک از نمونه‌ها پس از پالایش و خشک شدن مورد تجزیه شیمیائی قرار گرفت و فرمول یاخته یک‌ه آنها تعیین شد. بررسی رفتار گرمایی نمونه با دستگاه گرماگرانی سنج (TG) و (DTG) و نیز دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) (در آزمایشگاه مرکز تحقیقات نسوز آذر) انجام گرفت. در گرماگرانی سنجی (TG) از نمونه‌های ۱۰۰ میلی گرمی و در گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) از نمونه‌های ۴۷ میلی گرمی استفاده شد. نمونه‌ها در جا نمونه‌ای کوچکی از جنس آلومینا و فشار اتمسفری و با مرجع آلومینا و آهنک گرمایش $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ از دمای اطاق تا 600°C مورد تجزیه گرمایی قرار گرفتند.

ب- نمونه مزولایت (Mesolite): این نمونه از منطقه عرب آباد در چهل کیلومتری جنوب شرقی بخش دیهوک طبس تهیه شد. این نمونه‌ها به صورت قطعاتی تقریباً کروی به قطر ۳ الی ۶ سانتی متر در درون سنگهای آذرین وجود دارند. پس از تجزیه شیمیایی [۴] و تعیین فرمول یاخته یک‌ه و تهیه نمونه‌های تعویض شده با استفاده از دستگاه DSC و در همان شرایط منحنی گرمایی نمونه‌ها از دمای اتاق تا 550°C تهیه شد.

بحث و برداشت

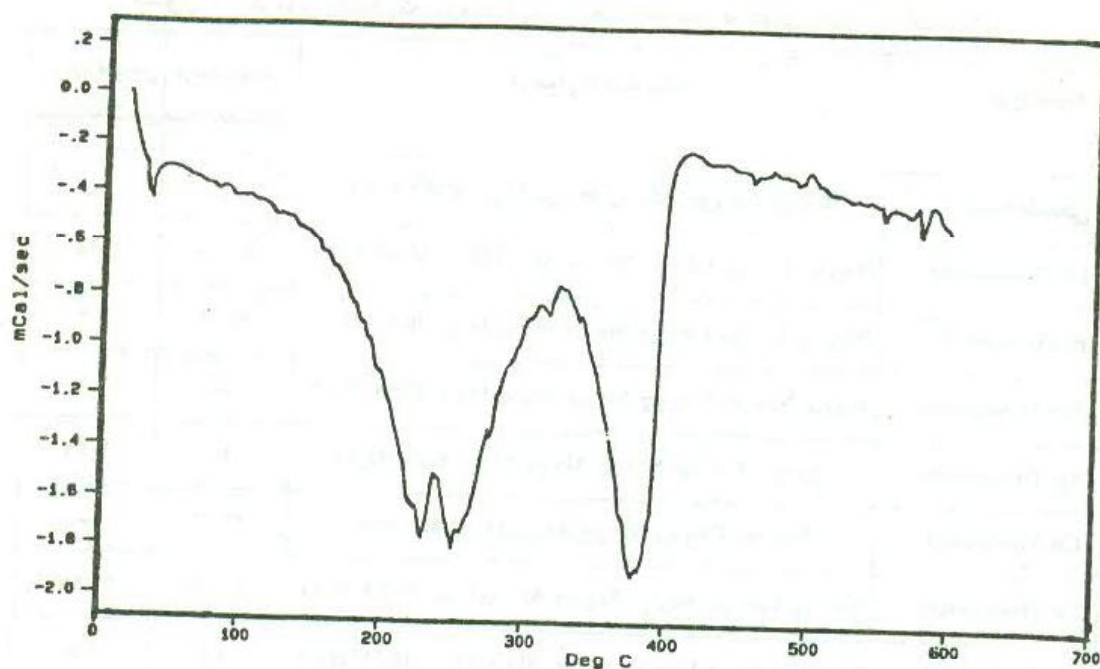
الف- نمونه تامسونایت: فرمول یاخته یک‌ه و نمونه‌های تعویض شده براساس روش تجزیه شیمیایی به شرح جدول ۱ محاسبه گردید.

ناسازگاری تعداد کاتیون‌ها و Al موجود در شبکه و تغییر نسبت Al به Si در نمونه‌های تعویض شده می‌تواند در اثر انحلال جزئی Al و تعویض کاتیون‌ها با H_3O^+ قلمداد گردد. منحنی‌های گرمایی تامسونایت چهار قله گرماگیر در پائین‌تر از 450°C را نشان می‌دهد که مبین رها شدن ملکولهای آب در چهار مرحله است. این قله‌ها بیانگر وجود چهار مقرر متفاوت آب‌اند [۷]. ملکولهای آب به ترتیب در دمای 220°C و 229°C و 250°C و 378°C رها می‌شوند. قله 250°C مربوط به رها شدن ملکولهای آب متصل به کلسیم و قله منطقه 380°C نشانگر رها شدن آبهای متصل به سدیم است [۸]. قله گرماگیر واقع در 415°C متعلق به

جدول ۱ فرمول یاخته یک، درصد آب و درصد تعویض فرمهای کاتیونی تامسونایت.

نوع نمونه	فرمول یاخته یک	درصد تعویض نسبت به کلسیم	درصد تعویض نسبت به سدیم
نمونه طبیعی	$\text{Na}_{1.62} \text{Ca}_{3.27} \text{Al}_{6.78} \text{Si}_{7.94} \text{O}_{30} \cdot 40.67 \text{H}_2\text{O}$	—	—
Li-Thomsonite	$\text{Na}_{0.72} \text{Li}_{1.16} \text{Ca}_{3.01} \text{Si}_{7.70} \text{Al}_{7.11} \text{O}_{30} \cdot 36.65 \text{H}_2\text{O}$	۵۲٫۸۵	۸٫۱۵
K-Thomsonite	$\text{Na}_{0.13} \text{Li}_{1.00} \text{Ca}_{3.27} \text{Si}_{8.07} \text{Al}_{7.06} \text{O}_{30} \cdot 36.63 \text{H}_2\text{O}$	۹۴٫۰۴	۳٫۷
Na-Thomsonite	$\text{K}_{0.04} \text{Na}_{1.73} \text{Ca}_{3.22} \text{Si}_{7.68} \text{Al}_{6.82} \text{O}_{30} \cdot 37.68 \text{H}_2\text{O}$	—	۲٫۷
Ag-Thomsonite	$\text{Ag}_{2.057} \text{Ca}_{2.96} \text{Si}_{7.68} \text{Al}_{7.07} \text{O}_{30} \cdot 37.04 \text{H}_2\text{O}$	۱۰۰	۱۲٫۲۹
Ca-Thomsonite	$\text{Na}_{0.95} \text{Ca}_{3.63} \text{Si}_{7.86} \text{Al}_{6.68} \text{O}_{30} \cdot 41 \text{H}_2\text{O}$	۳۹٫۱۲	—
Sr-Thomsonite	$\text{Na}_{1.19} \text{Ca}_{1.98} \text{Sr}_{0.17} \text{Si}_{8.32} \text{Al}_{7.04} \text{O}_{30} \cdot 36.65 \text{H}_2\text{O}$	۲۲٫۲۷	۳۹٫۹۷
Cs-Thomsonite	$\text{Na}_{0.54} \text{Ca}_{3.02} \text{Cs}_{0.25} \text{Al}_{6.87} \text{Si}_{8.14} \text{O}_{30} \cdot 38.25 \text{H}_2\text{O}$	۶۵	۹٫۵

ملکولهای آب باقیمانده متصل به اتمهای کلسیم است. رها شدن آنها در دمای بالاتر و طی مرحله‌ای مجزا با نظریه Bish و Armbruster [۲ و ۳] همخوانی دارد (شکل ۱). از میان کاتیونهای تعویض شده، ورود کلسیم با درصد تعویضی ۳۹٫۱۲٪ سبب شده است که به علت تشکیل پیوندهای محکمتر بین این کاتیون و ملکولهای آب دمای آب دهی به مقدار نسبتاً محسوسی افزایش یابد [جدول ۲ و شکل ۲]. در فرم لیتیم، شعاع اتمی کوچکتر و عدد آگیری بزرگتر این کاتیون نسبت به سدیم سبب شده است که مقدار آب نمونه به مقدار قابل توجهی افزایش یابد (۱۶٫۱۲٪). در حالیکه کاتیون نقره که به دلیل قابلیت قطبش پذیری توانسته جایگزین تمام اتمهای سدیم موجود در شبکه گردد، به دلیل دارا بودن شعاع بزرگتر و اشغال فضای بیشتر میزان محتوای آب نمونه را به ۱۴٫۸۰٪ کاهش داده است [جدول ۱]. در میان کاتیونهای مورد بررسی استرانسیم بیشترین درصد تعویض را نسبت به کلسیم نشان می‌دهد. توانائی تقریباً مشابه استرانسیم برای تأمین بار شبکه و عدم نیاز به تغییر طول پیوند سبب این تعویض شده است. به همین دلیل میزان آب این نمونه و نیز دماهای آب دهی نسبت به نمونه اصلی تغییر محسوسی ننموده است [جدول ۲ و شکل ۳].



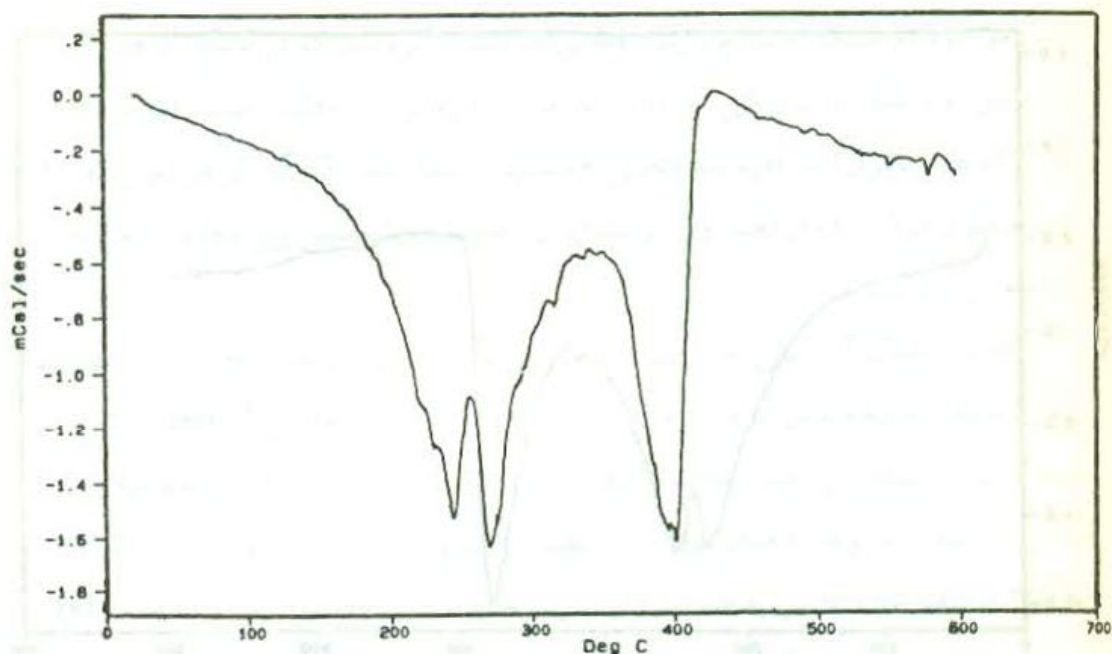
شکل ۱

جدول ۲ اطلاعات مربوط به منحنی‌های گرمایی تامسونایت و نمونه‌های تعویض شده آن.

نمونه	دماهای قله‌های اندوترم	درصد آب نمونه
تامسونایت	۲۲۰ - ۲۲۹ - ۲۵۰ - ۳۷۸	$۱۵٫۸۳ \pm ۰٫۱۴$
Li -Thomsonite	۲۲۰، ۲۲۶، ۲۴۰، ۳۶۹	$۱۶٫۱۲ \pm ۰٫۱۳$
Na -Thomsonite	۲۲۰، ۲۲۶٫۵، ۲۵۸، ۳۷۰	$۱۵٫۲۵ \pm ۰٫۱۴$
Ca -Thomsonite	۲۲۹، ۲۴۳، ۲۶۸، ۴۰۱	$۱۵٫۳۵ \pm ۰٫۱۱$
Sr -Thomsonite	۲۲۷، ۲۴۶، ۳۷۸٫۵	$۱۵٫۵۰ \pm ۰٫۱۲$
K -Form	۲۳۰، ۲۵۲، ۳۷۶	$۱۴٫۷۸ \pm ۰٫۱۱$
Ag -Form	۲۲۸، ۲۴۴، ۳۷۷	$۱۴٫۸۰ \pm ۰٫۱۵$

ب- نمونه مزولیت: فرمول یاخته یک‌ه نمونه و فرمهای تعویض شده آن در جدول ۳ آمده است.

در مزولیت سه قله گرماگیر در دمای ۲۹۰ و ۴۰۵ و ۴۳۷ و یک قله گرمازا در دمای ۱۰۶۲°C مشاهده شد (شکل ۴). قله گرماگیر اولیه باتوجه به ساختار پیشنهادی برای مزولیت

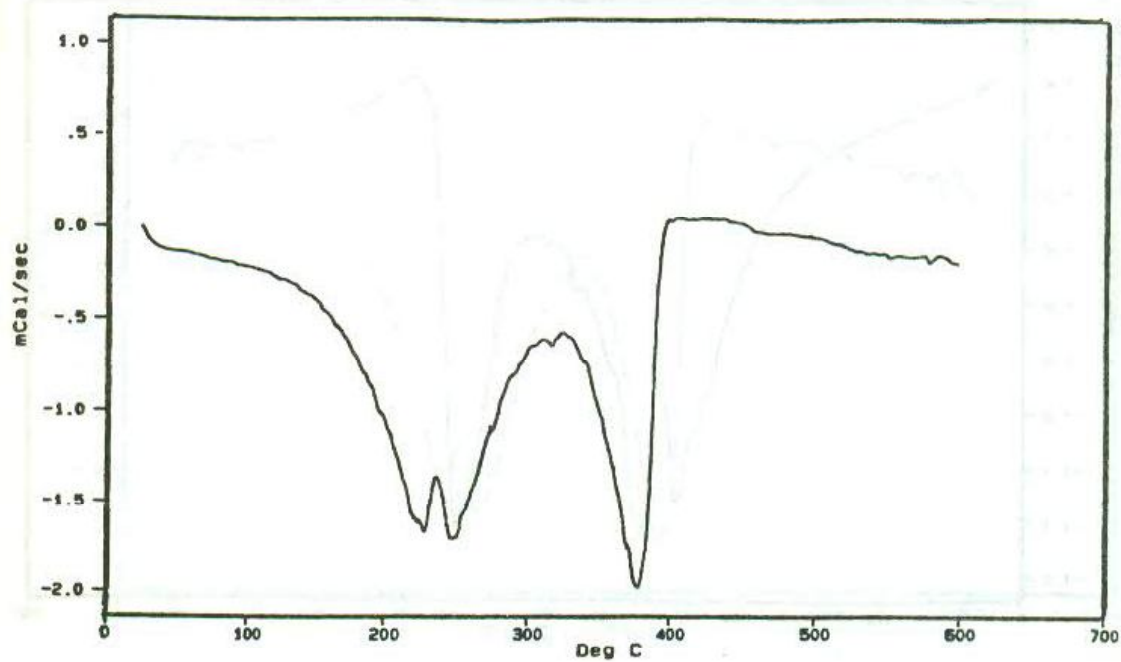


شکل ۲

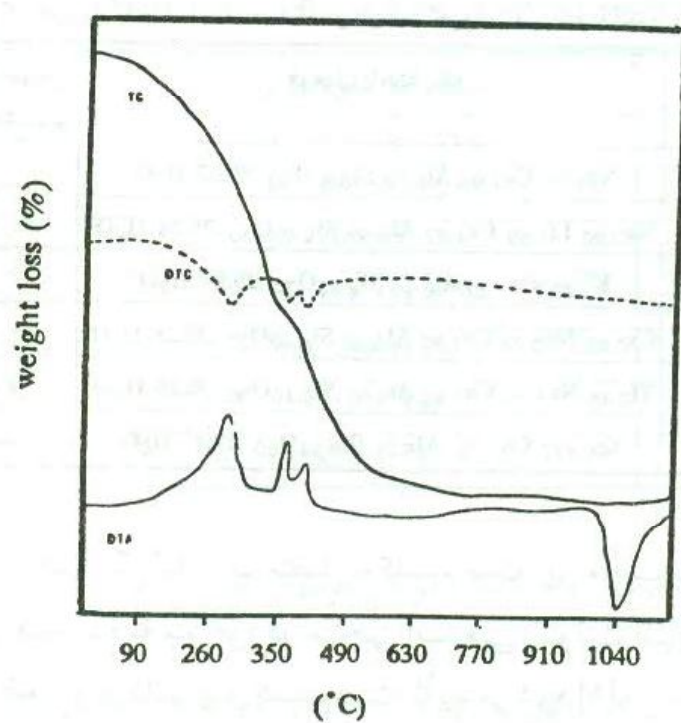
جدول ۳ فرمول یاخته یک، درصد آب و درصد تعویض فرمهای کاتیونی مزولیت.

نوع نمونه	فرمول یاخته یک	درصد تعویض نسبت به کلسیم	درصد تعویض نسبت به سدیم
مزولیت	$\text{Na}_{1.77} \text{Ca}_{1.90} \text{Al}_{6.72} \text{Si}_{8.6} \text{O}_{30} \cdot 29.03 \text{H}_2\text{O}$	—	—
Li - form	$\text{Na}_{0.90} \text{Li}_{1.89} \text{Ca}_{1.77} \text{Al}_{6.49} \text{Si}_{8.40} \text{O}_{30} \cdot 29.26 \text{H}_2\text{O}$	۴۷/۳۰	۳/۷۰
K - form	$\text{K}_{1.69} \text{Ca}_{1.39} \text{Al}_{6.44} \text{Si}_{8.62} \text{O}_{30} \cdot 29.89 \text{H}_2\text{O}$	۵۳/۶۰	۴/۶۰
Cs - form	$\text{Cs}_{0.49} \text{Na}_{0.73} \text{Ca}_{1.82} \text{Al}_{6.08} \text{Si}_{8.63} \text{O}_{30} \cdot 30.25 \text{H}_2\text{O}$	۵۳/۶۰	۴/۶۰
Tl - form	$\text{Tl}_{0.45} \text{Na}_{1.20} \text{Ca}_{1.89} \text{Al}_{6.92} \text{Si}_{8.10} \text{O}_{30} \cdot 30.25 \text{H}_2\text{O}$	۳۶/۰۰	۵/۲۰
Ag - form	$\text{Ag}_{0.477} \text{Ca}_{1.75} \text{Al}_{6.72} \text{Si}_{8.94} \text{O}_{30} \cdot 29.47 \text{H}_2\text{O}$	۱۰۰	۹/۲۰

مربوط به از دست دادن ملکولهای آب متصل به کلسیم است. این مطلب به دلیل سازگاری محل پیدایش این قله با قله موجود در منحنی آب دهی زئولیت طبیعی اسکولسیت (Scolecite) که فقط دارای کاتیونهای کلسیم است، تأیید می شود [۸].



شکل ۳

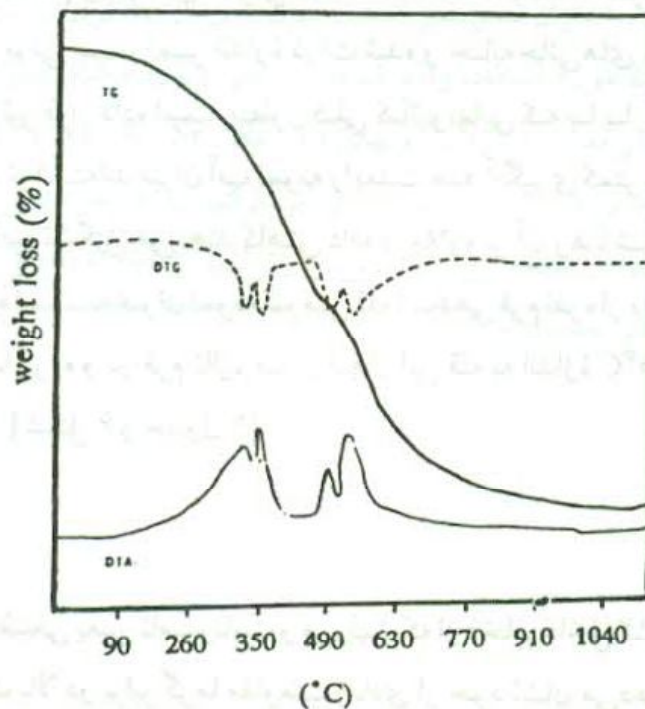


شکل ۴

قله گرماگیر موجود در دمای 405°C نشانگر آزاد شدن ملکولهای آب متصل به اتمهای سدیم موجود در شبکه است. پیدایش قله بی آب شدن ناترولیت که در شبکه آن فقط اتمهای سدیم موجود است در نزدیکی این محل تأییدی بر درستی این مطلب است. قله گرماگیر در 437°C به دو ملکول آب باقیمانده متصل به کلسیم وابسته است. قله گرمازا در دمای 1062°C که آزاد شدن انرژی بدون تغییر وزن را نشان می دهد نشانه شکستن پیوندها و درهم پاشیدن شبکه مزولیت است.

با کاهش آهنگ گرمایش جزئیات بیشتری از سازوکار بی آب شدن جلوه گر می شود. شکل ۵ نشان دهنده منحنی گرمایی مزولیت است که با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ به دست آمده است. از منحنی پیداست که تمام قله ها به دماهای پائین تری انتقال یافته و علاوه بر آن قله بی آب شدن مربوط به ملکولهای آب متصل به اتمهای کلسیم به دو قله در 264°C و 285°C شکافته شده که این پدیده پیش از این در سایر زئولیت ها نیز دیده شده است [۹].

اطلاعات منحنی های گرمایی فرمهای تعویض شده مزولیت در جدول ۴ خلاصه شده اند. میزان آب موجود در زئولیت ها تحت تأثیر کاتیون تعویض شده در شبکه از نظر بار



شکل ۵

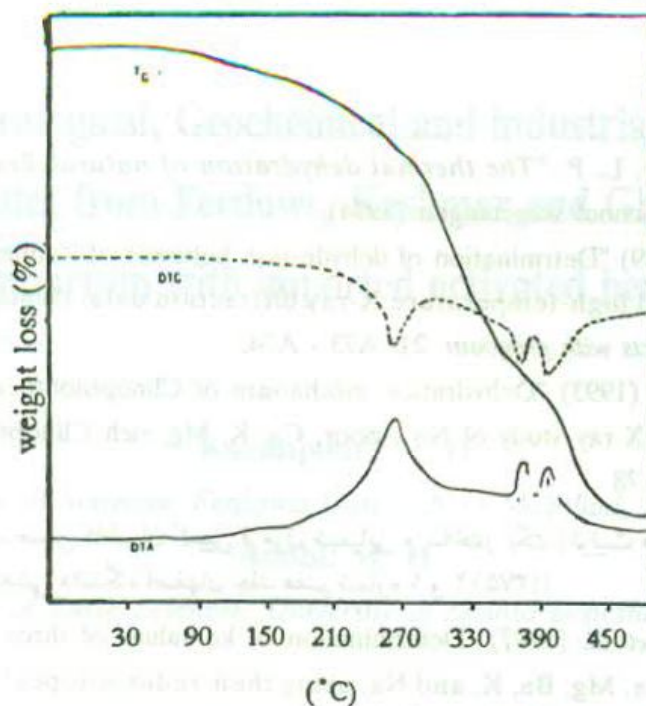
جدول ۴ اطلاعات مربوط به منحنی‌های گرمایی مزولیت و فرمهای تعویض شده آن.

نمونه	دماهای قله‌های اندوترم ($^{\circ}\text{C}$)	میزان انتقال ($^{\circ}\text{C}$)	درصد آب نمونه
مزولیت	۲۹۰ - ۴۰۵ - ۴۳۷	-	12.85 ± 0.05
Li -form	۲۸۰ - ۴۰۴ - ۴۲۶	-9, - 1, - 11	12.90 ± 0.06
K -form	۲۸۴ - ۳۹۷ - ۴۲۵	-6, - 8, - 12	12.80 ± 0.07
Cs -form	۲۸۴ - ۴۰۲ - ۴۲۵	-6, - 8, - 12	12.81 ± 0.05
Tl -form	۲۸۵ - ۳۹۵ - ۴۱۷	-5, - 10, - 20	12.60 ± 0.12
Ag -form	۲۸۳ - ۳۹۶ - ۴۰۳	-8, - 9, - 34	12.80 ± 0.09

کاتیون و شعاع کاتیون قرار می‌گیرد. به‌عنوان نمونه در فرم پتاسیم ورود کاتیونی با شعاع بزرگتر و بار یکسان به‌جای سدیم سبب شده است که میزان آب نمونه به‌مقدار کمی کاهش یابد، حال آنکه ورود لیتیم در شبکه میزان آب را اندکی افزایش داده است (جدول ۳). میزان جابه‌جا شدن قله‌ها در روش‌های گرمایی تحت تأثیر پارامترهای تجربی متعددی از قبیل اندازه ذرات، فشردگی ذرات، مقدار نمونه، آهنگ گرمایش قرار می‌گیرد. گرچه در این کار تحقیقاتی سعی شد تا پارامترهای تجربی ثابت نگه داشته شوند، به نظر می‌رسد که فرایند طولانی تعویض یونی سبب تغییر اندازه ذرات شده و جابه‌جائی‌های مشاهده شده را تا حدودی تحت تأثیر قرار داده است. بطور کلی کاتیونهایی که با بار ثابت دارای شعاع بزرگتری بوده‌اند توانسته‌اند میزان آب نمونه را بعلت عدد آگیری کمتر و پیوند ضعیف‌تری که با ملکولهای آب تشکیل می‌دهند کاهش داده و علاوه بر آن رها شدن آب در دماهای پائین‌تری رخ داده است. به‌عنوان نمونه سومین قله آب‌دهی فرم نقره از دمای 437°C به دمای 403°C انتقال پیدا کرده و در فرم تالیم میزان انتقال این قله به اندازه 20°C به سمت دمای پائینتر بوده است [شکل ۶ و جدول ۴].

کلام آخر

دو گونه زئولیت طبیعی یعنی تامسونایت و مزولیت که از ذخایر داخل کشور بدست آمده‌اند، براساس تحقیقات بالا در برابر گرما مقاومت زیادی از خود نشان می‌دهند. تامسونایت تا 700°C در برابر گرما مقاوم و پایداری مزولیت نیز تا حدود 1000°C است. از آنجا که این



شکل ۶

گونه‌های معدنی به عنوان تعویض کننده یون، غربال ملکولی (Molecular sieve) و کاتالیزور می‌توانند مورد استفاده واقع شوند، بررسی فوق امکان کاربرد این گونه‌ها را در دمای بالا تأیید می‌نماید. ورود کاتیونهای Ag ، K ، Sr ، Na ، Li در شبکه تاسونایت و مزولیت تغییر چندانی در پایداری ساختاری این ترکیبات به وجود نمی‌آورد و از آنجا که حضور این کاتیونها در شبکه می‌تواند خواص زئولیت را به‌ویژه به عنوان کاتالیزور تغییر دهد نتایج فوق حائز اهمیت است.

مراجع

1. Van Reeuwijk, L. P. "The thermal dehydration of natural Zeolites" Meded. Landbouwhogeschoal wageningen (1974).
2. Bish, D. L. (1989) "Detrmination of dehydration behavior of Zeolite using Reitvald refinement and high-temperature X-ray diffraction data: *Geological society of America Abstracts with progoam*, 21/ A73 - A74.
3. Armbruster, T. (1993) "Dehydration mechanism of Clinoptilolite and Heulandite" single - crystal X-ray study of Na - poor, Ca, K, Mg, rich Clinoptilolite at 100 K. *Amer. Mineral.*, 78 .
۴. حسین فقیهیان - حسین کاظمیان "تعیین فرمول شیمیایی و ساختار یک زئولیت طبیعی از منطقه طبس ایران" مجله پژوهشی دانشگاه اصفهان جلد هفتم شماره ۱ و ۲ (۱۳۷۵)
5. Faghihian, H., et. al. (1997) "Determination of kd values of three Iranian natural Zeolites for Ca, Mg, Ba, K, and Na, using their redioisotopes" *Zeolite 97, 5th International conference on natural Zeolites, Italy* .
6. Faghihian, H. and Nezamzadeh, A. R. (1994) "Characterization of Thomsonite from Rafsanjan region, Iran, and determination of its ion-exchange properties" *International simposium on natural Zeolites, Sofia, Bulgaria*.
7. Gottardi, G. and Galli, E. (1985) "Natural zeolite" springer - verlag, Berlin .
8. Artioli, G., Smith, J. V., and Pluth, J. J. (1986) *Acta cryst.* C42, 937.
9. Van Reeuwijk, L. P. (1972) "High temperature phase of Zeolites of the Natrolite group", *Am. Miner.* 57, 499.