

این ژورنال تخصصی و علمی در زمینه شیمی کاربردی

سال سیزدهم، شماره ۲، پاییز و زمستان ۸۴، از صفحه ۳۲۹ تا ۳۳۶

مجله  
بلورشناسی  
و کانی شناسی  
ایران

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

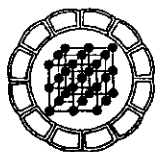
حسین کاظمیان، طنناز غفاری کاشانی، سیدمهدی نوریان

تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاههای تحقیقاتی جابربن حیان  
پست الکترونیکی: [hkazemian@yahoo.com](mailto: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 می‌شود) 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  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت ذوب می‌شود و پس از حل کردن آن در آب و در شرایط گرمایی ایجاد شده در دمای  $90^{\circ}\text{C}$ ، به زئولیت A تبدیل می‌شود. ظرفیت تبادل یونی (CEC) زئولیت سنتز شده نیز به منظور ارزیابی خواص تبادل یون آن، اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: خاکستر فرار، زئولیت A، سنتز، تبادل یونی.



IRANIAN SOCIETY of  
CRYSTALLOGRAPHY  
and MINERALOGY

Vol. 13, No. 2, 1384/2005 Fall & Winter



## 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*

## 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 سرشتیهای 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 زئولیتهاست [۱].

زئولیتها، 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 زئولیت طبیعی گزارش شده ولی، تعداد گونه‌های مصنوعی این مواد از ۱۵۰ نوع فراتر رفته است. زئولیت سنتزی A یکی از پرکاربردترین گونه‌های زئولیتی 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 رادیونوکلیدها 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 زئولیت 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, 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 فلوتورسانی 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 [۳ و ۴] در نظر گرفته شد. همچنین این مخلوط در غلظتهای مختلف از ۰/۲ تا ۹ نرمال و دماهای مختلف از  $95-110^{\circ}\text{C}$  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  $90^{\circ}\text{C}$  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  $550^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد (سرعت گرمادهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) به مدت یک ساعت گرما داده شد. سپس  $100\text{ ml}$  محلول سود  $0.2\text{N}$  که  $50\text{ ml}$  آن با ته نشست حاصل به خوبی مخلوط و در  $50\text{ ml}$  باقیمانده، بنابر محاسبات،  $13.56\text{ g}$  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  $90^{\circ}\text{C}$  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  $50^{\circ}\text{C}$  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.

کد نمونه	XRD	فاز غالب مشاهده شده بر اساس	مقدار سدیم هیدروکسید (B)	مقدار خاکستر فرار (B)	زمان واکنش در کوره (h)	دمای کوره $^{\circ}\text{C}$	مقدار آلومینیم هیدروکسید (B)	مقدار سدیم آلومینات (B)	غلظت سدیم هیدروکسید (نرمال)	حجم کل محلول (ml)	مدت زمان بهم زدن (h)	دمای آون $^{\circ}\text{C}$	مدت زمان هم زدن در دمای محیط (h)
۱-۱	Sodalite	۲۰/۲	۲۳/۹۵	۲	۵۰۰	۲۱/۰۲	-	۹/۳	۱۴۰	۴	۹۵	-	
۲-۱	Sodalite	۲۰	۲۳/۹۴	۲	۵۰۰	۲۱	-	۲	۱۴۰	۴	۱۱۰	۷/۵	
۳-۱	Sodalite	۲۰	۲۳/۹۶	۲	۵۰۰	۲۱/۰۴	-	۳	۱۴۰	۴	۱۰۰	۸	
۴-۱	Sodalite	۲۰/۲	۲۳/۹۱	۲	۵۰۰	۲۱	-	۵	۱۴۰	۴	۱۰۰	۸	
۷-۱	Zeolite A	۱۰	۱۲	۱	۵۵۰	-	۱۱	۰/۲	۱۰۰	۴	۹۰	-	
۹-۱	Zeolite A	۱۰	۱۲	۱	۵۵۰	-	۱۳/۵۶	۰/۲	۱۰۰	۴	۹۰	-	
۱۰-۱	Zeolite A	۱۰	۱۲	۱	۵۵۰	-	۱۳/۵۷	۰/۲	۱۰۰	۴	۹۰	-	

## ۲- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت سنتز شده

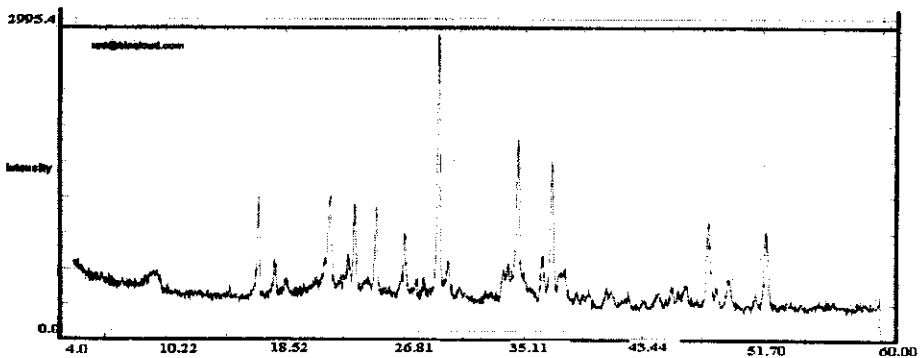
یکی از سرشتهای مبادله کننده‌های زئولیتی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) آنهاست که برای هر زئولیت مقدار مشخصی است و از نظر کاربردی، بسیار با اهمیت است. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی زئولیت سنتز شده در حدود ۳ گرم از زئولیت A سنتز شده (کد ۱-۷) همراه با ۱۰۰ ml آمونیم استات ۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس، مخلوط صاف و شستشو و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد. مقدار آمونیم جذب شده روی پودر زئولیت به روش کج‌دال مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۵]. براساس نتایج بدست آمده، مقدار عددی ظرفیت تبادل یونی زئولیت سنتز شده برابر با  $355 \text{ (meq/100g)}$  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  $550^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد در جداسازی سیلیس و تسهیل واکنش تشکیل زئولیت 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 زئولیت 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 زئولیت 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 زئولیت بسیار مهم و اساسی است [۲].



شکل ۱ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه خاکستر فرار پس از گرمادهی در کوره.

نتایج تجزیه شیمیایی زئولیت A سنتز شده (کد ۷-۱) که به روش فلئورسانی 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 زئولیتهاست. با مشاهده الگوی پراش پودری پرتو ایکس (XRD) برخی از زئولیتهای سنتز شده (کد ۷-۱، ۹-۱، ۱۰-۱) که در جدول ۴ ذکر شده، مطابقت ساختار زئولیت سنتز شده با زئولیت 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 فلئورسانی پرتو ایکس (XRF)

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

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

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

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

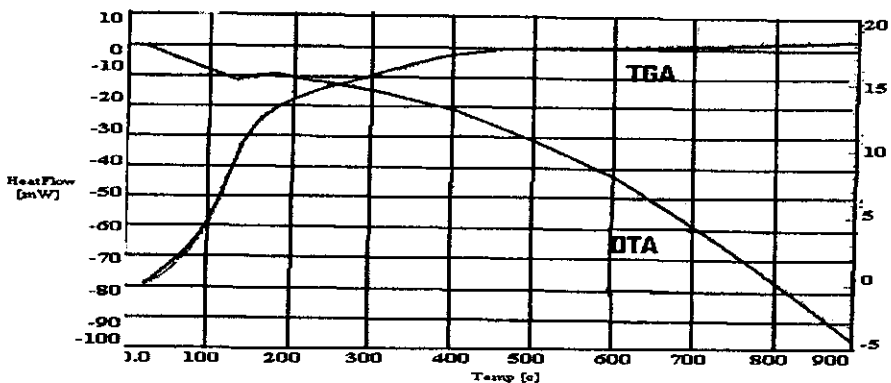
Ref		No:1-7		No:1-9		No:1-10	
d	I	d	I	d	I	d	I
۱۲٫۳۰۵	۱۰۰	۱۲٫۲۹۳	۱۰۰	۱۲٫۲۵۰	۸۵	۱۲٫۱۶۶	۶۶
۸٫۷۰۱	۵۱٫۳	۸٫۶۹۹	۸۲	۸٫۶۶۵	۶۱	۸٫۶۳۶	۵۲
۳٫۷۱۰	۴۴٫۳	۳٫۷۰۸	۹۸	۳٫۷۰۳	۸۹	۳٫۶۹۷	۸۷
۳٫۲۸۹	۴۱	۳٫۲۸۷	۸۷	۳٫۲۸۴	۷۹	۳٫۲۷۹	۷۸

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

d <sub>exp</sub>	d <sub>ref</sub>	I <sub>exp</sub>	I <sub>ref</sub>
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 گرمائی (DTA و TGA)، (مدل Rheometric-STA1500) مربوط به نمونه زئولیت (کد ۱-۷) سنتر 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  $140^{\circ}\text{C}$  بوده و تا حدود دمای  $200^{\circ}\text{C}$ ، ساختار زئولیت پایدار است. با بالا رفتن دما از  $200^{\circ}\text{C}$  به تدریج قله پهن گرماگیر در منحنی DTA (در حالیکه کاهش وزن محسوس 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  $900^{\circ}\text{C}$  از ساختار زئولیت خارج نمی‌شود.

بررسی نتایج حاصل از روش‌های XRF, XRD, TA و مطابقت آنها با مراجع موجود، نشان دهنده سنتر 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 سنتر شده ( $355\text{meq}/100\text{g}$ ) در مقایسه با زئولیت‌های طبیعی (حدود  $200\text{meq}/100\text{g}$ ) (۱۰۰ 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 ۱-۷) سنتر 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 جابربن 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., Labhassetwar 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