

سنتر زئولیت نوع A از کائولن خام با روش کلسینه کردن و آب گرمایی به جای استفاده از ترکیبات فسفات در صنایع شوینده

طاهره فدایی بلکور، عزیزالله نژادعلی، محمود پایه قدر*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

شهره حسن پور

گروه زمین شناسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: مزایای استفاده از کائولن به عنوان منبع آلومینوسیلیکات در سنتر زئولیت برای تولید کاتالیست‌ها، مبدل‌های یونی و جاذب‌ها با هزینه کمتر، شناخته شده است. لذا، در این پژوهش، سنتر زئولیت نوع A از منبع آلومینوسیلیکات کائولن خام، بدون هیچ گونه ماده افزودنی مکمل، به روش کلسینه کردن و آب گرمایی به عنوان جایگزینی غیرفسفات در شوینده‌های حاوی ترکیبات فسفات انجام شده است. برای این منظور، زئولیت نوع A با استفاده از کائولن خام و طبیعی معدن ماسار در جنوب غربی شهر نطنز در استان اصفهان سنتر شد. نمونه کائولن خام، کائولن کلسینه شده و زئولیت نهایی حاصل از آن با طیف‌بینی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی، فلورسانس پرتو ایکس و طیف‌سنجی جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت. دمای بهینه کلسینه کردن ۸۲۰ درجه سلسیوس برای مدت ۱ ساعت بود که بسیار کمتر از مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه است. بهینه‌سازی سنتر زئولیت به روش آب گرمایی در مقادیر غلظتی مختلف سدیم‌هیدروکسید در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس انجام شد. این سنتر بدون هیچ گونه ماده افزودنی جهت تکمیل سنتر انجام گرفت. در شرایط بهینه این سنتر، نسبت مولی SiO_2 به Al_2O_3 برابر ۰/۷ و نسبت مولی Na_2O به SiO_2 برابر ۰/۵۲ با تبلور ۹۰ درصد به دست آمده که این نسبت در سنتر مصنوعی با ریخت‌شناسی ذراتی با لبه‌های مکعبی با نسبت ۱ به دست می‌آید. زمان انجام واکنش ۱ ساعت بود که به طور چشمگیری کمتر از پژوهش‌های قبلی است. زئولیت سنتر شده از نظر بلورینگی کریستالی تقریباً مکعبی و دارای لبه‌های گرد است که کاندیدای بسیار خوبی در فرمولاسیون مواد شوینده پودری است.

واژه‌های کلیدی: کائولن، کلسینه کردن، زئولیت، آب گرمایی، شوینده

KEYWORDS: Kaolin, Calcination, Zeolite, Hydrothermal, Detergent

مقدمه

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های آبدار با فرمول عمومی $\text{M}_{2/n}\text{O}[(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ هستند، که معمولاً M یکی از فلزات قلیایی مانند سدیم یا یکی از فلزات قلیایی خاکی مانند کلسیم است. زئولیت‌ها در واقع پلیمرهای معدنی هستند و به دو شکل طبیعی و سنتزی

*E-mail: mpayehghadr@pnu.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

مشاهده شده و در صنایع کاغذسازی، رنگ، پلیمر، تصفیه آب، کشاورزی، دامپروری، نفت و گاز و غیره کاربرد دارند. زئولیت‌ها یکی از مواد اولیه اصلی در پاک‌کننده‌ها هستند، که توانایی حمل سورفکتانت‌های یونی مایع و ترکیبات آلی، حذف یون‌های سخت از محیط شستشو، تخریب ساختار آلاینده‌ها از طریق حذف یون‌های سخت آن، جذب سطحی چربی‌ها در محیط شستشو و مانند آن‌ها را دارد. زئولیت مورد مصرف در صنایع شوینده، از نوع AX, X, P, A است، که همگی سنتزی بوده و تفاوت‌هایی در ساختار و اجزای سازنده آن‌ها وجود دارد. ماده اولیه سنتز زئولیت که منبع خوبی از سیلیس و آلومینا است، کانی رسی کائولینیت با فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ است، که در گروه کانی‌های صنعتی قرار دارد و زئولیت به روش هیدروترمال از آن سنتز می‌شود [۱]. متداول‌ترین زئولیت مورد مصرف در فرمولاسیون پودرهای شوینده، زئولیت 4A یا NaA با فرمول کلی $Na^+[Al_{12}Si_{12}O_{48}].27H_2O$ است و فقط به صورت سنتزی وجود دارد. از آنجایی که نسبت $Si/Al=1$ است، چهاروجهی‌های منظم (Al_4, SiO_3) با به اشتراک گذاشتن اکسیژن، ساختمان مکعبی با گروه $Pm3m$ به وجود می‌آورند. برای تولید آن سدیم‌سیلیکات و سدیم‌آلومینات در محیط قلیایی واکنش می‌دهند تا سدیم‌آلومینوسیلیکات آمورف تولید شود. فاز آمورف حاصل در دمای زیاد در شرایط بلورسازی قرار می‌گیرد تا به زئولیت 4A تبدیل شود. زئولیت تولید شده با صاف کردن از محلول قلیایی جدا شده و در دستگاه خشک کن رطوبت آن گرفته می‌شود تا به پودر زئولیت تبدیل شود. صنایع شوینده و آرایشی بهداشتی سهم به‌سزایی در صنایع شیمیایی دارند، هرگونه کار پژوهشی در این زمینه تاثیر مهمی بر زندگی روزمره جوامع دارد. شش گروه از مواد تشکیل دهنده در فرمولاسیون شوینده‌ها سورفکتانت‌ها، حلال‌ها، عوامل سفید کننده و درخشان کننده‌های نوری، نرم کننده و کف کننده، آنزیم‌ها و افزودنی‌ها هستند [۲]. استفاده از سورفکتانت‌ها در فرمولاسیون اغلب شوینده‌ها جهت حذف کردن خاک از فیبر ضروری است، اما اثربخشی آن تا حدی توسط سختی آب مختل می‌شود [۲]. نوع فرمولاسیون برای نرم کردن آب و پاک‌سازی پارچه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. در فرمول پودرهای لباسشویی و خانگی حدود ۴۰ الی ۶۰ درصد از سورفکتانت استفاده می‌شود. با این حال، توانایی شستشوی پارچه در آب‌های با سختی بیشتر از ۱۵۰ ppm به سرعت کاهش می‌یابد. برای غلبه بر این مشکل، گونه‌هایی به منظور کاهش سختی آب به فرمولاسیون افزوده می‌شود [۲]. مقدار این افزودنی‌ها حدود ۴۰ الی ۷۰ درصد فرمولاسیون پودرهای شوینده را شامل می‌شود، که یکی از مهم‌ترین آنها تری‌پلی فسفات سدیم (TSPP) است. استفاده از تری‌پلی فسفات در برخی از کشورها به علت پدیده اتروفیکاسیون، که مهم‌ترین عامل کاهش اکسیژن محلول در آب‌ها (به دلیل رشد بیش از حد

باکتری‌ها و جلبک‌زایی) است، ممنوع شده است [۲]. ولی، در بسیاری از کشورها هنوز از فسفات‌ها در فرمولاسیون شوینده‌ها استفاده می‌شود. ثابت شده که زئولیت‌ها می‌توانند یکی از بهترین جایگزین فسفات‌ها در صنایع شوینده، بدون هیچگونه اثر مضر بر محیط زیست، باشند. در حال حاضر سالانه بیشتر از یک میلیون تن زئولیت در صنایع شوینده جهان استفاده می‌شود. یکی از انواع زئولیت رایج در صنایع شوینده نوع A، 4A و 13X است، که عمدتاً با استفاده از آلومینوسیلیکات سنتزی تولید می‌شود و مسیر زئولیت سنتزی در صنعت به روش هیدروترمال، با ترکیب مساوی سیلیکات سدیم و آلومینات سدیم انجام می‌شود. زئولیت‌ها، افزودنی‌های معدنی سازگار با محیط زیست هستند، که به عنوان غربال مولکولی ریزمتخلخل با عملکردهای گسترده جذبی، کاتالستی و تبادل یونی کاربردهای زیادی دارند [۳]. سنتز زئولیت با روش اولتراسونیک به افزایش ثابت حرارتی با سرعت انحلال سیلیکا و آلومینیوم کمک کرده و منجر به بهبود نرخ هسته‌ای فاز بلوری می‌شود، اما در تولید صنعتی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۴]. در سال ۱۹۷۴، هنکل زئولیت A را به عنوان جایگزینی برای فسفات‌ها به فرمولاسیون مواد شوینده اضافه کرد [۵]. محققان ژاپنی نیز کاربرد زئولیت A را به عنوان جایگزین مناسب فسفات در فرمولاسیون تولید مواد شوینده بررسی کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد ذرات با اندازه کوچکتر، در دمای کم و زمان کوتاه‌تر، برای جداسازی بیشتر یون‌های Ca^{2+} مناسب هستند [۵]. مصرف عمده زئولیت در الک‌های مولکولی، کنترل آلودگی، تصفیه گاز، تولید اکسیژن، ذخیره انرژی خورشیدی، مصارف کشاورزی و مانند آن‌ها است. ساختار منظم و فضاهایی با ابعاد مولکولی و اتمی، جایگیری و جداسازی اتم‌هایی با قطر کوچک را در خود، آسان کرده است. ویژگی مهم قدرت تبادل با کاتیون‌های اصلی و همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی در زئولیت‌ها، جذب و جیس بالای آب را در فضای متخلخل زئولیت، بدون هیچ تغییر فیزیکی و شیمیایی در ساختار زئولیت ممکن کرده است، همچنین خاصیت جذب بالای مولکول‌های گازی را دارند. خاصیت تبادل یون به یون‌های با اتصال ضعیف در زئولیت مربوط است که به آسانی با کاتیون‌های محیطی مبادله می‌شوند تا کاربردهای گسترده‌ای در صنایع جداسازی و جذب داشته باشند. برخلاف سایر مواد تبادلگر یونی، به‌طور شگفت‌آوری زئولیت‌ها می‌توانند به‌طور گزینشی کاتیون‌ها را از محلول جدا کنند. تهیه آسان و هزینه مقرون به صرفه تولید زئولیت، همراه با این حقیقت که یون‌های مبادله کننده آن‌ها سدیم، کلسیم و پتاسیم است، همیشه برای محققان در سراسر جهان جذاب بوده است [۵].

در مرکز چهاروجهی از چهار اتم اکسیژن قرار می‌گیرد. با مشارکت Al در ساختار سیلیکا، Al جایگزین Si با وجود سه بار مثبت می‌شود و کل ساختار دارای یک بار منفی می‌شود، که این بار منفی توسط کاتیون‌های یک ظرفیتی یا دوظرفیتی قابل تعویض، مانند سدیم، جایگزین می‌شود که حتی پتانسیل زیادی برای حذف گونه‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی دارند [۱۲]. نسبت (Si/Al) تعیین کننده ظرفیت تبادلگر یونی ژئولیت است، که به عنوان تعداد کاتیون بر واحد جرم یا حجم تعریف شده و از یک تا بینهایت قابل تغییر است. سنتر ژئولیت توسط یک فرآیند هیدروترمال انجام می‌شود که واکنشگرها منابع سیلیس و منابع آلومینا هستند [۱۳]. پیچیدگی فرآیند، از جمله وجود تعداد زیادی گونه‌های محلول، فاز آمورف، واکنش‌های پلیمریزاسیون و دپلیمریزاسیون سنتر را مستعد اثرات فیزیکی مانند همزدن، زمان ماند، دما، زمان، غلظت و ترتیب افزودن واکنشگرها می‌کند [۱۳]. پتاسیم، منیزیم و کلسیم، با کاتیون‌های مشخصی مانند سرب، کادمیوم، روی و منگنز مبادله می‌شوند در واقع یون‌های قابل تعویض در ژئولیت‌ها سدیم، کلسیم و پتاسیم نسبتاً بی‌ضرر هستند. ژئولیت‌ها می‌توانند به گونه‌ای گزینشی کاتیون‌ها را از محلول جدا کنند. تاکنون حدود ۱۷۰ نوع ژئولیت طبیعی و سنتزی شناسایی شده است، که کاربردهای متفاوتی در حفاظت از محیط زیست، کشاورزی، جداسازی گازها، دارو و داروسازی دارد، که ژئولیت را تقریباً یک ضرورت برای زندگی روزمره می‌سازد [۱۴]. ژئولیت نوع A فرمول ساختاری مختلفی دارد، اما فرمول پایه آن به صورت $\text{Na}^+[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ است و حفره‌هایی با ابعاد تقریبی $0.41 \times 0.41 \times 0.41$ نانومتر دارد. در سنتر ژئولیت‌های نوع A پارامترهای مختلفی مانند غلظت، دما، نوع ماده اولیه، فشار، زمان، دما، زمان پیری و دمای تبلور تأثیرات مهمی در ایجاد بلورهای ایده‌آل دارند. ژئولیت‌های مصنوعی جدید به طور کامل مکعبی و دارای لبه‌های کاملاً تیز هستند [۱۵]. در سنتر ژئولیت با استفاده از نیتريت فاز سودالیت تشکیل شده و اتم‌های نیتروژن در یک موقعیت دور از مرکز در اطراف سودالیت قرار می‌گیرند. در این نوع سنتر، علاوه بر دما و فشار، مواد اولیه سنتر برای به دست آوردن کامل‌ترین بلورهای نیتريت که در فاز سودالیت قرار داشت، متفاوت است [۱۶]. پژوهشگران از گل طبیعی مراکشی منطقه نادر هم در دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس برای کلسینه کردن و تبدیل کائولینیت به متاکائولینیت استفاده کردند [۱۷]. تغییر در نوع ژئولیت بر اساس تغییر اساسی در فرآیند هسته‌زایی به دلیل وجود پتاسیم محلول و یا به علت محتوای سیلیس زیاد ناشی از کم آبی مسکویت (ناخالصی در کائولینیت خام) و یا از تفکیک و تبدیل در اولین مرحله تبدیل متاکائولینیت به مولایت مرتبط است [۱۷]. هنگامی که نسبت Si/Al نزدیک به یکپارچگی و واحد باشد،

فلزی از نمک‌های مذاب استفاده می‌شود. ژئولیت‌هایی با تبادل یونی نقره، برای شیرین کردن آب دریا جهت مصارف آشامیدن استفاده می‌شود. رزین ژئولیت A بر پایه خاکستر پوسته برنج (CRHA) به روش احتراق مخلوط پوسته برنج و خاکستر زغال سنگ، سنتر شده و نتایج نشان داد که عملکرد مواد شوینده حاوی رزین ژئولیت سنتزی قابل مقایسه با محصولات تجاری است [۶]. با اندازه‌گیری ارتفاع کف مواد شوینده تجاری و رزین ژئولیت سنتزی، مقدار چشمگیری برای ماده بر پایه رزین سنتزی مشاهده شد، که منعکس کننده کاهش کشش سطحی و متعاقباً عملکرد برتر تمیزکنندگی است [۷]. یکی دیگر از موارد عمده استفاده از ژئولیت‌های با خاصیت تعویض یونی کم، به عنوان کود در خاک است، که قابلیت خاک را افزایش داده و فعالیت آمونیوم و پتاسیم کود را افزایش می‌دهد. ژئولیت‌ها تثبیت کننده‌های خوبی هستند و لذا، ژئولیت‌های طبیعی در محیط‌های اسیدی ملایم نیز استفاده می‌شوند. ژئولیت‌ها آلومینیوم سیلیکات‌های بلوری هستند که به عنوان تبادلگر یونی عمل کرده و با حذف کلسیم و دیگر یون‌ها آب را نرم می‌کنند [۸]. انواع مختلف ژئولیت، توصیف شده است [۸]. پایداری حرارتی ژئولیت‌های طبیعی به نسبت سیلیس به آلومینا و یون‌های شناور در کانال آن‌ها بستگی دارد. به طور کلی تنوع طبیعی یون‌های شناور تأثیری مشخص در از هم پاشیدگی بر اثر حرارت دارد. ژئولیت‌ها در صنایع پالایش نفت و پتروشیمی، بنزین ارزان‌تر و بدون سرب، عملکرد بالاتر و فیبرهای مصنوعی با هزینه کمتر و همچنین بسیاری از بهبودها در کارایی فرآیند و کیفیت را به دست آورده‌اند [۹]. همچنین به حفاظت از محیط زیست با بهبود بهره‌وری انرژی، کاهش گازهای منتشر شونده از آگروز خودروها، تمیز کردن ضایعات خطرناک از جمله نیروگاه‌های هسته‌ای و دیگر ضایعات رادیواکتیو کمک می‌کنند. در آینده نزدیک، با توسعه اجزای سازنده (معدنی، ارگانیک و پلیمریک) که در ترکیب شوینده مورد استفاده قرار می‌گیرد، باید فرمولاسیون و تولید محصولات شوینده، بر اساس ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی باشد [۱۰]. یکی از روش‌های رایج در جذب مواد شیمیایی مواد متخلخل و نانومتخلخل است. مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع هستند. طبق دسته‌بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، مواد متخلخل به صورت میکرومتخلخل (حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر)، مزومتخلخل (حفره‌هایی با قطر ۲ الی ۵۰ نانومتر)، ماکرومتخلخل (حفره‌هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر) و نانومتخلخل (حفره‌هایی با قطر زیر ۱۰۰ نانومتر) طبقه‌بندی می‌شود. ژئولیت‌های طبیعی حفره‌هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند [۱۱]. یون آلومینیوم موجود در ژئولیت‌ها به اندازه کافی کوچک است، به طوری که

وجود آمد. سپس، مخلوط در اتوکلاو قرار گرفته و در دما، فشار و زمان مشخص مرحله تبلور انجام شده و زئولیت سنتز شد. در این فرآیند، ابتدا کاتولن خام پودر شد و در دماهای ۶۸۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس و زمان‌های ۳ الی ۵ ساعت کلسینه و خالص‌سازی شد. نمونه‌های کاتولن کلسینه شده یا متاکاتولینیت از کوره خارج شده و در دمای محیط آزمایشگاه خنک شدند. برای اطمینان از تبدیل کاتولن به کاتولینیت، از آنالیز نمونه‌ها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نمونه‌های متاکاتولینیت حاصل، پودر سفید تقریباً یکسان بودند که به ۳ قسمت مساوی تقسیم شدند و به ۳ روش برای سنتز زئولیت استفاده شدند. در هر روش، مقدار ۱/۲۵ گرم از متاکاتولینیت با ۲۵ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید با غلظت‌های ۲/۵، ۳ و ۴ مولار روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و به مدت حدود ۱ ساعت به صورت سل‌ژل در آمدند. سپس، سوسپانسیون‌های سفیدرنگ حاصل، به ظرف مخصوص اتوکلاو منتقل شد. در اتوکلاو در دماهای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سلسیوس و فشار ثابت ۱ اتمسفر و در زمان‌های مختلف بلورهای زئولیت حاصل ایجاد شدند. سپس، نمونه‌ها از اتوکلاو خارج و در دمای محیط خنک شده و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شسته شدند. سپس، آب نمونه‌ها روی حمام بخار تبخیر شد و در آون با دمای حدود ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک شدند. نمونه‌های زئولیت حاصل به شکل پودر سفید رنگ و کاملاً یکسان بود که با روش‌های مختلف مورد آنالیز قرار گرفتند.

روش‌های شناسایی

کانی‌رسی استفاده شده برای سنتز زئولیت‌های مورد پژوهش، کاتولن خام از معدن ماسار بود که ابتدا با روش فلوتورسانس پرتو ایکس و طیف‌سنجی جذب اتمی تجزیه شد و نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. طرح‌واره‌ای از روش‌های سنتز نمونه‌های زئولیت نیز در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول مقدار SiO_2 خام پس از کلسینه شدن کاهش داشته‌است و بعد از واکنش با سدیم‌هیدروکسید به دلیل اینکه بسیار تثبیت شده می‌باشد و در گروه خانواده گرماسخت‌ها قرار دارد، تغییر محسوسی از خود نشان نداد. مقدار Al_2O_3 در کاتولن خام کمتر از متاکاتولین و زئولیت سنتزی بود، با حرارت درصد خلوص آلومینیوم اکسید بیشتر شد و پس از واکنش نیز ثابت شده و تغییر محسوسی نداشته‌است. Fe_2O_3 یا مگنتیت در کاتولن خام به مقدار ناچیزی وجود داشت که با حرارت دیدن تقریباً دوبرابر شد و پس از واکنش با قلیا مجدداً به نصف کاهش پیدا کرده‌است. CaO کلسیم‌اکسید یا آهک زنده بر اثر حرارت بالا کاهش بسیاری از خود نشان داده و طی واکنش با سدیم‌هیدروکسید، از آنجا که خود در گروه قلیاها قرار دارد،

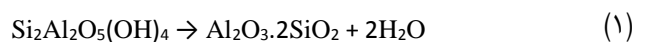
به راحتی به عنوان ماده اولیه سنتز زئولیت A استفاده می‌شود [۱۸]. در سنتز مصنوعی، نسبت Si/Al در فاز کاتولینیت حدود واحد است و در زئولیت Y، نسبت Si/Al بیشتر از ۱٫۵ است [۱۹]. در این پژوهش، سنتز زئولیت نوع A در شرایط متفاوت فیزیکی و شیمیایی و با استفاده از کاتولن طبیعی، به عنوان منبع خوب سیلیکا و آلومینا سنتز شده است. مشخصات زئولیت‌های سنتز شده توسط روش‌های مختلف از جمله XRD، SEM، FTIR و AAS بررسی شده است. این فرایند طی دو مرحله کلی شامل:

۱. هیدروکسیل‌دار کردن کاتولن برای تشکیل متاکاتولینیت فعال
۲. هیدروترومال و تبدیل متاکاتولینیت با محلول قلیا به زئولیت.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

کاتولن طبیعی خام مورد استفاده در این پژوهش، از معدن ماسار در شهرستان نطنز در جنوب غربی استان اصفهان تهیه شد. سدیم‌هیدروکسید خریداری شده از شرکت مرک آلمان و بدون هیچ گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر به عنوان حلال، کاغذ pH مرک ساخت کشور آلمان جهت تنظیم pH محیط، استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل 6000 ساخت شیمادزو ژاپن موجود در آزمایشگاه متالوژی رازی، دستگاه FT-IR مدل ۴۲۰۰ ساخت شرکت جسکو ژاپن، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA3 ساخت شرکت TESCAN، کشور جمهوری چک در مرکز پژوهش متالوژی رازی و دستگاه جذب اتمی مدل AA240 شرکت Varian کشور آمریکا برای اندازه‌گیری جذب استفاده شد. برای کلسینه کردن کاتولن خام (خاک رس) و تبدیل آن به متاکاتولینیت از کوره حرارتی Moeller Eaton ساخت کشور آلمان استفاده شد. کلسینه شدن کاتولن خام در دماهای ۵۵۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس و در زمان‌های ۸ الی ۳۶ ساعت انجام شد. کمترین زمان ممکن جهت کلسینه شدن کاتولن ۳ الی ۵ ساعت و در دماهای ۶۸۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس بوده که کاتولن خام در کوره قرار گرفت و مطابق واکنش ۱ به متاکاتولینیت تبدیل شد. تبدیل ۴ گروه هیدروکسیل به دو مولکول آب اتفاق می‌افتد.

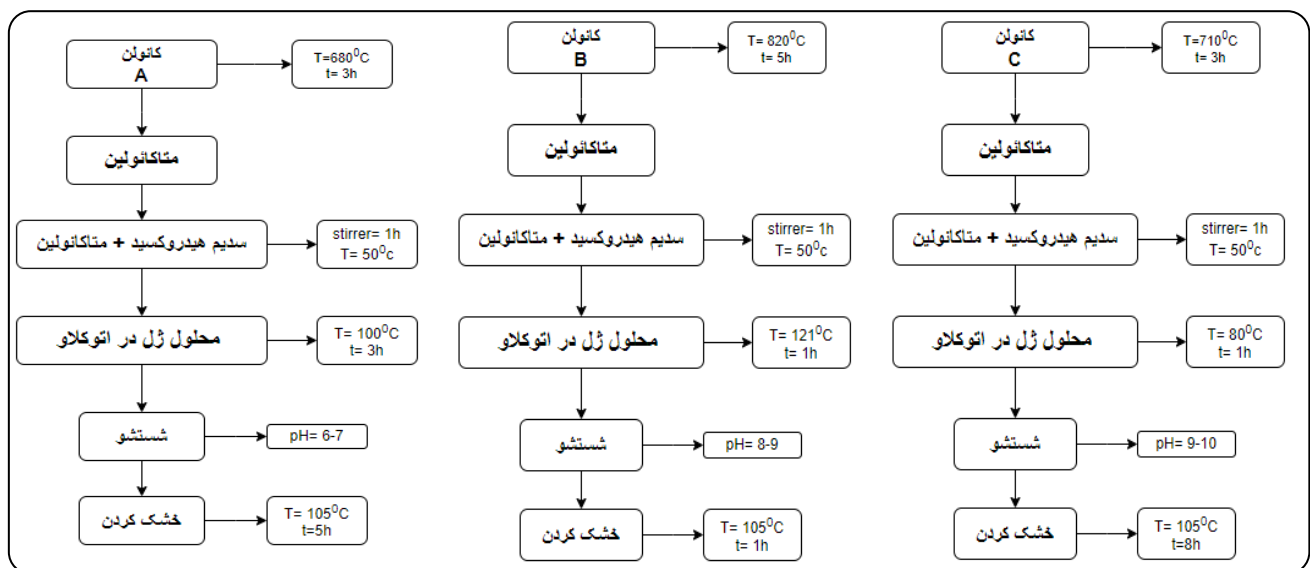


روش سنتز

سنتز زئولیت نوع A به روش آب‌گرمایی، طی ۳ مرحله انجام شد. ابتدا کاتولن خام کلسینه شده و به متاکاتولینیت تبدیل شد. سپس متاکاتولینیت حاصل با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید در دما و زمان مشخص در شرایط پایا مخلوط شد و سل‌ژل به

جدول ۱- تجزیه شیمیایی کائولن خام و متاکائولینیت به روش جذب اتمی

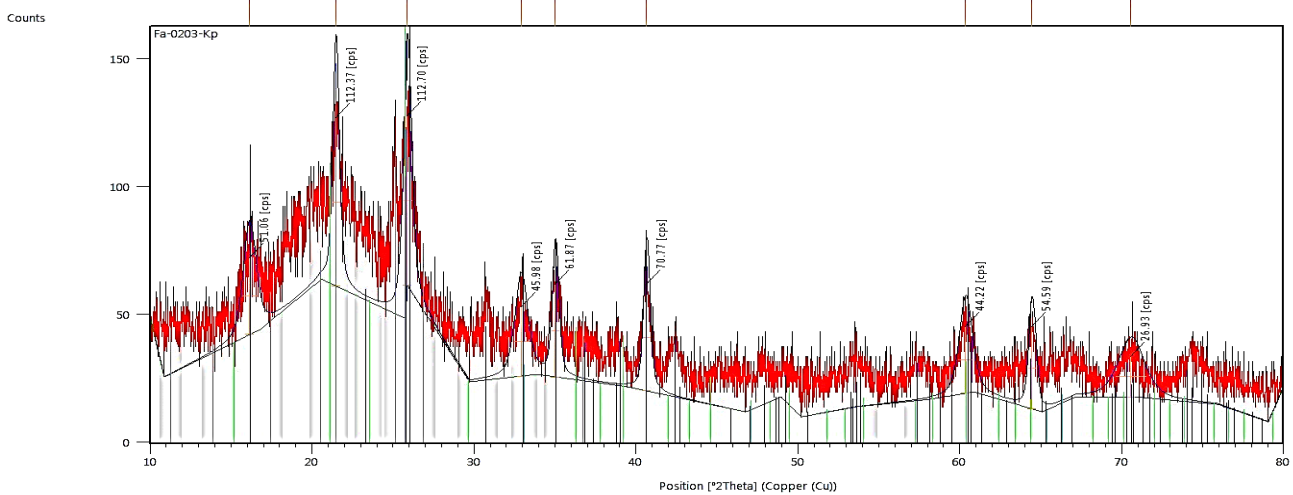
عنصر، %	کائولن خام	متاکائولینیت	زئولیت سنتز شده
SiO ₂	۷۵/۵۰	۶۸/۴۰	۶۸/۴۸
Al ₂ O ₃	۱۴/۹۱	۲۶/۸۷	۲۶/۷۷
Fe ₂ O ₃	۰/۳۸	۰/۷۸	۰/۳۷
MgO	Nd	۰/۰۲	Nd
CaO	۱/۱۲	۰/۰۸	۰/۴۴
Na ₂ O	۲/۱۷	۱/۴۸	۳/۱۰
K ₂ O	۲/۱۹	۰/۰۷۵	۰/۰۹
TiO ₂	Nd	Nd	Nd
LOI	۳/۱۹	۰/۱۹	۰/۴۵



شکل ۱- روش ها و شرایط سنتز نمونه های زئولیت.

در روش A ابتدا کائولن خام در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه شد. سپس، متاکائولینیت حاصل با ۵۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۲/۵۰ مولار روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت واکنش داده شد. سپس، سوسپانسیون ژلی ایجاد شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و فشار ثابت ۱ اتمسفر در اتوکلاو متبلور شد. بلورهای حاصل با آب یون زدایی شده تا pH بین ۶ الی ۷ شسته شد و در نهایت به مدت حدود ۵ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. در روش B کائولن خام طبیعی در دمای ۸۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت در کوره کلسینه شد. نمونه کلسینه شده تا دمای محیط خنک شد و به روش طیف سنجی جذب اتمی مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت که نتایج آن نیز در جدول ۱ ثبت شده است. همچنین، نمونه کلسینه شده با روش پراش پرتو ایکس آنالیز شد، که الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کائولن کلسینه شده در دمای ۸۲۰ درجه سلسیوس

روند افزایشی داشته است. Na₂O سدیم اکسید که جزء ترکیبات یونی می باشد در آب محلول نیست، اما زمانی که در معرض محلول های آبی قرار بگیرد، واکنش پذیری بالایی از خود نشان می دهد و معرف بازی بودن است و زمانیکه در واکنش با یک باز قوی قرار بگیرد این خاصیت و خلوص آن بیشتر خواهد شد. در این سنتز Na₂O در اثر حرارت کاهش چشمگیری داشته و پس از واکنش با سدیم هیدروکسید مقدار آن به بیش از دو برابر افزایش پیدا کرده است که یکی از مزایای تبادل و جایگزینی کاتیون ها می باشد. K₂O پتاسیم اکسید هم یک ترکیب یونی از پتاسیم و اکسیژن است و بسیار واکنش پذیر است. در کائولن خام موجود بوده و در اثر حرارت به حدود ۰,۱۰ رسیده است که نشانگر حساسیت بالای این ماده به گرما بوده که باعث از بین رفتن تمام پیوندها و ترکیبات یونی در این ماده می باشد. بعد کلسینه شدن کاهش زیاد K₂O مشاهده شد و همینطور پس از سنتز نیز تغییر محسوسی نداشته است.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس کائولن کلسینه شده در دمای ۸۲۰ درجه سلسیوس، سنتز شده با روش B.

حضور کوارتز (SiO_2) در نمونه زئولیت است. با توجه به مقایسه انجام شده زئولیت سنتز شده بیشترین شباهت را به زئولیت کلینوپتیلولایت^۱ و نوع A دارد و همچنین، فواصل بلوری d با نمونه مربوط به زئولیت A نوع شوینده از طریق استانداردهای JCPDS^۲ مشخص شد [۱۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت سنتز شده با روش B پیک‌ها شدیدتر و تیزتر از سایر نمونه‌های سنتز شده با روش‌های دیگر است. با استفاده از رابطه دبای شرر نیز صحت تصاویر قابل بررسی می‌باشد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

در رابطه بالا D، اندازه متوسط کریستال (آنگسترم یا نانومتر)، طول موج $K\alpha_1$ آند پرتو ایکس (در ۱۵۴ نانومتر)، K فاکتور شکل بلور که مقدار آن ۰٫۹ در نظر گرفته می‌شود، β پهنا پیک در نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش پرتو ایکس می‌باشد.

در صورتی که محور افقی 2θ باشد مقدار آن بر عدد ۲ تقسیم می‌شود تا θ بدست آید. در رابطه شرر K و $\cos \theta$ بدون دیمانسیون هستند. بنابراین تبدیل درجه به رادیان برای محاسبه β پهنا پیک در نصف ارتفاع بیشینه از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\beta = \frac{\pi \times FWHM}{180}$$

میکروسکوپ الکترونی پویشی (scanning electron Microscopy)

برای بررسی اندازه و قطر ذرات و ریخت‌شناسی ذرات زئولیت‌های سنتز شده تصاویر ریخت‌شناسی میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

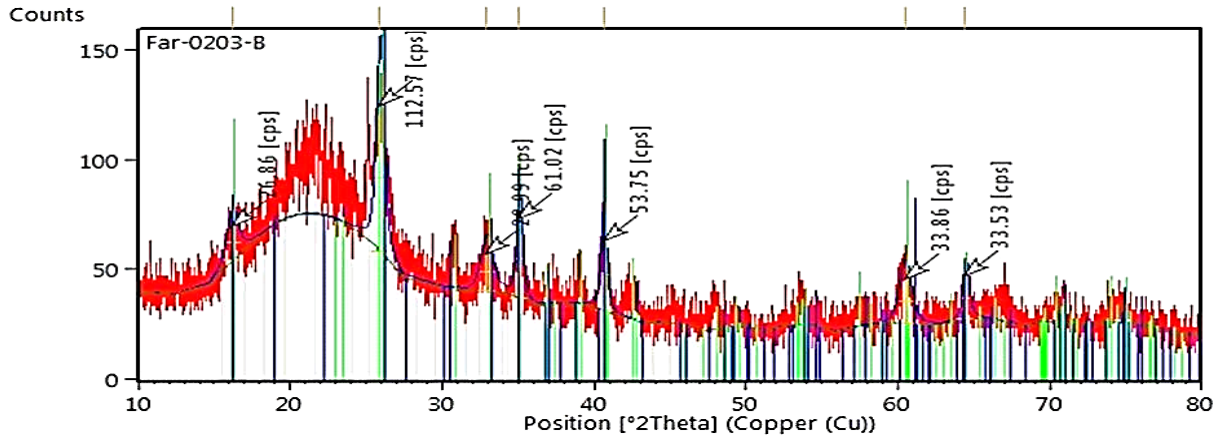
در شکل ۲ نشان داده شده است. پژوهشگران نتایج تقریباً مشابهی را در ارتباط با گروه‌های فرعی موجود در کائولین طبیعی به دست آوردند [۱۰]. سپس، متاکائولینیت حاصل با ۵۰ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۳ مولار روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت واکنش داده شد. سپس، سوسپانسیون ژلی ایجاد شده به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس و فشار ثابت ۱ اتمسفر در اتوکلاو متبلور شد. بلورهای حاصل با آب یون‌زدایی شده تا pH بین ۸ الی ۹ شسته شد و در نهایت به مدت حدود ۱ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. روش C نیز مشابه دو روش دیگر، با شرایط ذکر شده در شکل ۲ انجام شد. پارامترهای موثر برای سنتز زئولیت‌ها دمای کلسینه کردن کائولن و مدت زمان آن، دما و زمان پیری ژل، دما، زمان و فشار تبلور در اتوکلاو، دما و زمان خشک شدن و pH نهایی هستند.

طیف سنجی پراش اشعه ایکس (Xray Spectroscopy)

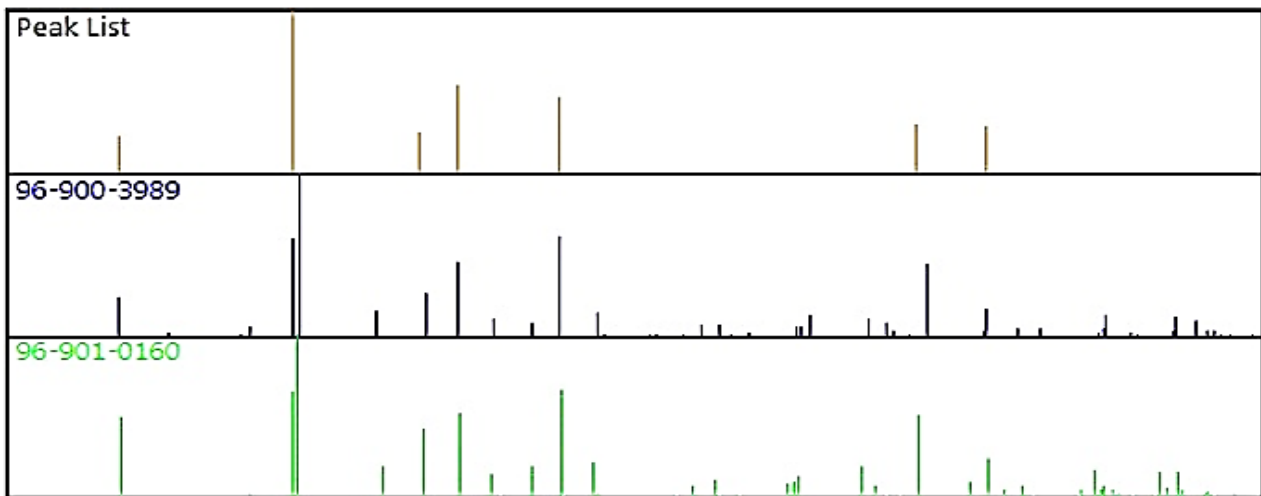
با استفاده از تابش $K\alpha_1$ مس در محدوده 2θ برابر ۲ الی ۱۰۰ درجه جهت بررسی ساختار بلوری زئولیت‌های سنتز شده از الگوهای پراش پرتو ایکس استفاده شد. زئولیت سنتز شده با روش B در زاویه‌های 2θ بین صفر تا ۸۰ درجه در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شکل، پیک‌های شدیدی برای زئولیت‌های نوع A مشاهده می‌شود، که ناشی از بلورینگی بالای زئولیت سنتز شده است. بلورهای زئولیت سنتز شده ساختار تقریباً چهاروجهی مکعبی لبه گرد دایره‌ای با راستای ۲۰۰ را نشان می‌دهند که با کارت مرجع مربوطه (شکل ۴) تطابق دارد [۲۰]. برای هر دو نمونه سنتز شده پیک‌هایی در زوایای ۱۶، ۲۱، ۲۶، ۳۳، ۳۵، ۴۱، ۶۱ و ۶۵ ظاهر شده که مهمترین پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های ۲۱ و ۲۶ درجه ظاهر شده که نشان‌دهنده

(۱) Clinoptilolite

(۲) Joint Committee on Powder Diffraction Standards



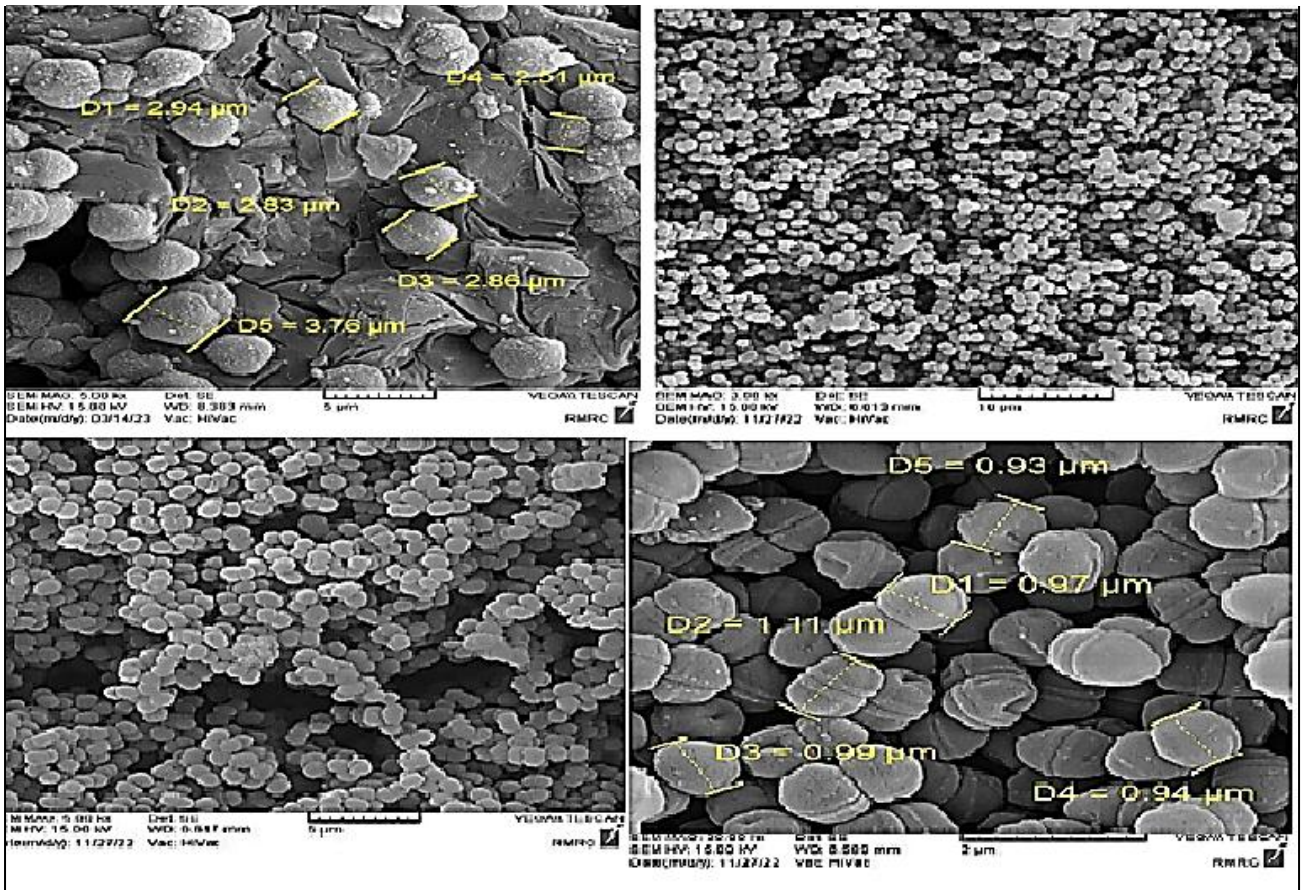
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت سنتز شده با روش B.



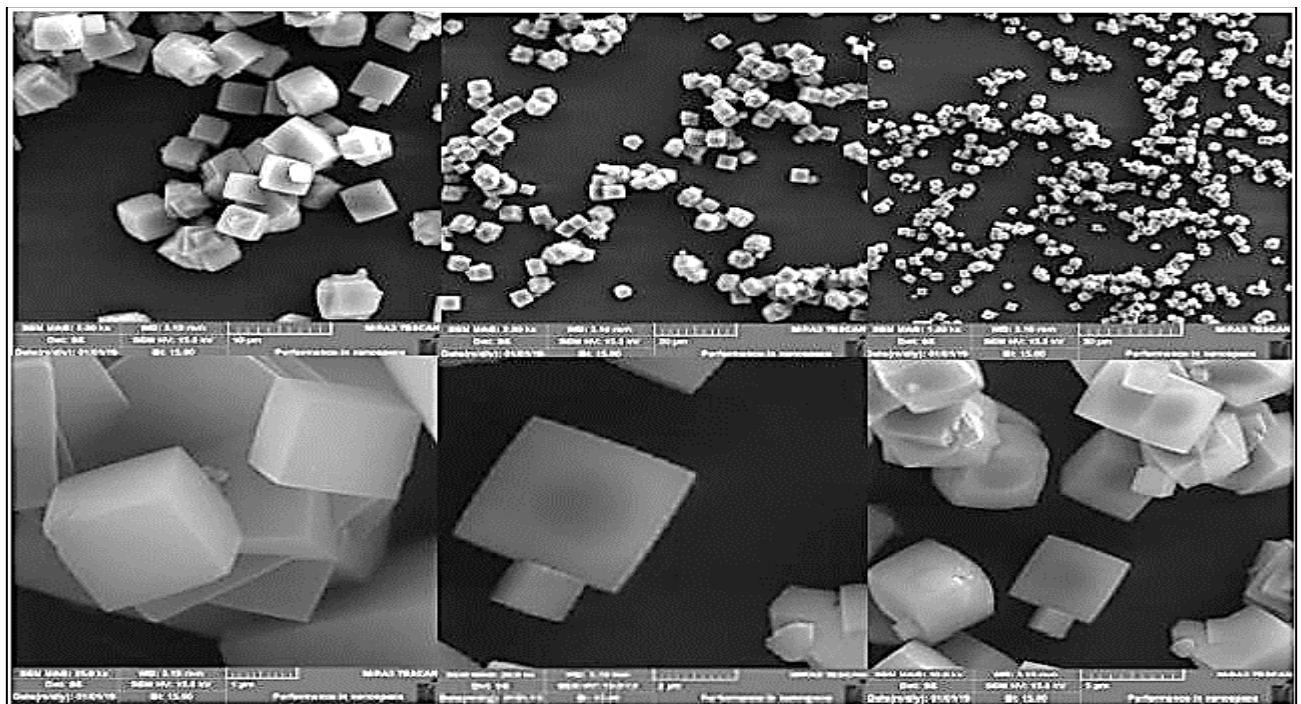
شکل ۴- لیست پیک‌های اصلی طبق استاندارد زئولیت نوع A [۲۰].

شبه‌های بلوری به درستی شکل گرفته و دارای اندازه‌های تقریباً نزدیک بهم هستند و تفاوت زیادی ندارند. از مقایسه در شکل‌های ۵ و ۶ بلورهای مکعبی لبه تیز و بلورهای لبه گرد با قطرهای تقریباً برابر می‌توان نتیجه گرفت که این زئولیت‌های سنتز شده طبیعی، بدون افزودن ماده دیگری، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر عملکرد مناسب هستند. فازهای سودالیت در شکل ۵ باعث شده که بلورها حالت مکعبی دقیق به خود نگیرند که البته عملکرد زئولیت را مختل نمی‌کند، زیرا ناچیز هستند و باعث کاهش عمر و دوام البسه نخواهند شد و یکی از مزایای دیگر این زئولیت است. با توجه به الگوی XRD نمونه زئولیت سنتز شده با روش B مشاهده می‌شود که اندازه بلورهای زئولیت سنتز شده از کائولن طبیعی از بلورهای زئولیت سنتزی کاهش ناچیزی داشته است که تأثیری در کارایی زئولیت ندارد. سایز ذرات در واحد میکرومتر در تصاویر آورده شده است.

نمونه زئولیت سنتز شده با روش B گرفته شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. برای مقایسه، تصویر SEM زئولیت سنتز شده به طور مصنوعی در شکل ۶ نشان داده شده است و مشاهده می‌شود که بلورهای کاملاً مکعبی و لبه‌های تیز دارد. در سنتز این نوع زئولیت مصنوعی از آلومینا و سیلیکای خالص جهت سنتز استفاده شده، در صورتی که سنتزهای این پژوهش، با کائولن طبیعی خام و بدون هیچگونه مواد افزودنی جهت افزایش سیلیکا و آلومینا انجام شده است. همان‌طور که در تصاویر SEM موجود در شکل ۵ مشاهده می‌شود، بلورهایی تقریباً گرد با قطرهای تقریباً نزدیک بهم تشکیل شده که مزیت برتری نسبت به زئولیت‌های سنتز شده به روش مصنوعی دارد. لازم به ذکر است که با توجه به بلورهای گردتر نسبت به مکعب‌های لبه تیز، استفاده از این زئولیت در محصولات شوینده، آسیب بسیار کمتری به تار و پود پارچه و لباس وارد می‌کند. در شکل ۵ همچنین، بلورهای زئولیت نوع A به وضوح قابل مشاهده هستند.



شکل ۵- تصاویر SEM نمونه زنولیت سنتز شده با روش B.



شکل ۶- تصویر SEM زنولیت سنتز شده مصنوعی

بررسی طیف جذبی مادون قرمز FTIR

جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در زئولیت‌های سنتز شده، با روش تهیه قرص با KBr طیف مادون قرمز نمونه گرفته شد. قله نمونه زئولیت سنتز شده با روش B در شکل ۷ در ناحیه $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ نشان داده شده است. جذب در حدود 500 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O گروه سیلانول و ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si دیده می‌شود. ماده اولیه کائولن به دلیل ارتعاشات Si-O-Al، Si-O، و Al-OH حداقل ۲۰ باند مشخص در این منطقه دارد. تبدیل کائولن به متاکائولین به‌طور کامل این نوارها را حذف می‌کند و یک نوار نامتقارن گسترده در 1095 cm^{-1} به عنوان ویژگی اصلی ایجاد می‌شود [۱۸]. با از دست دادن باندهای Al-OH برخی از نوارهای جذبی ناپدید می‌شوند، همین‌طور تغییرات در نوارهای کششی باندهای Si-O و ناپدید شدن باندهای Si-O-Al در برخی طول موج‌ها مطابقت دارد. در طیف جذبی کائولن خام پیک‌هایی در عدد موج 3697 ، 3655 ، 3620 و 3697 cm^{-1} ظاهر شدند که مربوط به حضور باندهای گروه‌های آبدار در کائولن خام است که با قرار گرفتن در حرارت 820 درجه سلسیوس و کلسینه شدن، آب موجود در ترکیب تجزیه شده و در این ناحیه پیک مشاهده نمی‌شود. حضور باندهای مربوط به عدد موجی 3448 cm^{-1} در زئولیت سنتز شده، ارتعاشات کششی مربوط به پیوندهای گروه‌های OH را تایید می‌کند. لایه‌های چهاروجهی و هشت وجهی در طیف جذبی زیر قرمز زئولیت A سنتز شده به روش B، نوارهای مشخصی برای چهارچوب زئولیت در عدد موج 560 cm^{-1} را به دلیل ارتعاش خارجی چهارحلقه دوتایی ظاهر شده است. در جذب 1098 cm^{-1} برای ارتعاش داخلی کشش نامتقارن (Si, Al)-O و حضور گروه‌های SiO_2 به شکل غیربلوری و با شکل نامنظم است. در طیف جذبی 560 cm^{-1} برای ارتعاش داخلی کشش متقارن (Si-Al)-O و در طیف جذبی 466 cm^{-1} برای ارتعاشات داخلی خمشی (Si-Al)-O این نوارها مشاهده شد [۱۸]. عدد موج 816 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن پیوندهای خارجی چهاروجهی‌های داخلی مربوط به زئولیت مربوط است. نوار جذبی مربوط به OH نیز در حدود 1620 cm^{-1} ظاهر شده است. Si_2O و Al_2O_3 در طول واکنش بین متاکائولینیت و NaOH، تبدیل به آلومیناسیلیکات می‌شوند. تمامی نوارهای جذبی بررسی شده مربوط به ساختار زئولیت A است. بنابراین شکل ۷ نشان‌دهنده تشکیل زئولیت A در روش B است.

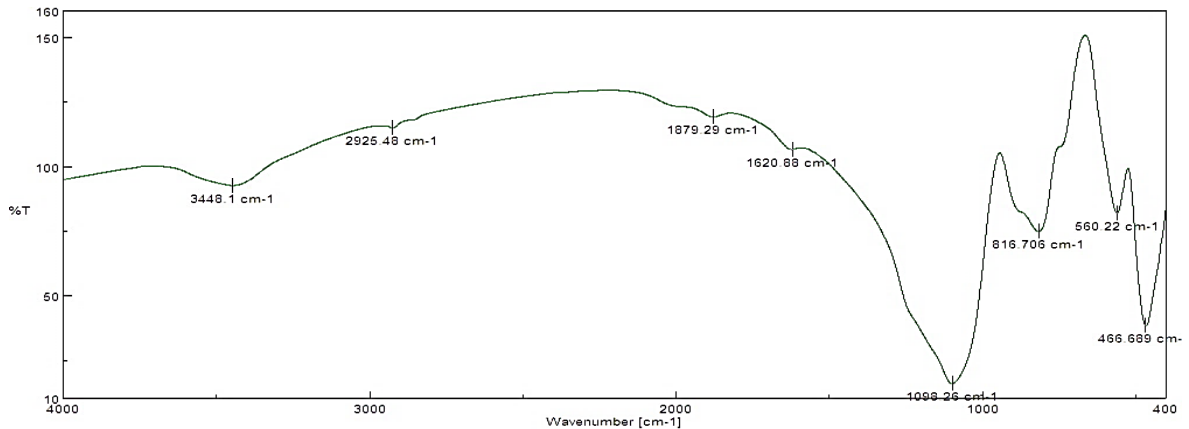
علاوه بر آن جهت بررسی و مقایسه طیف مادون قرمز کائولن و متاکائولین نیز جهت بررسی گروه‌های عاملی موجود گرفته شد (شکل ۸). قله‌های مرتبط به هر گروه عاملی بر روی شکل آورده شده است.

بررسی آنالیز سختی‌گیری نمونه‌ها

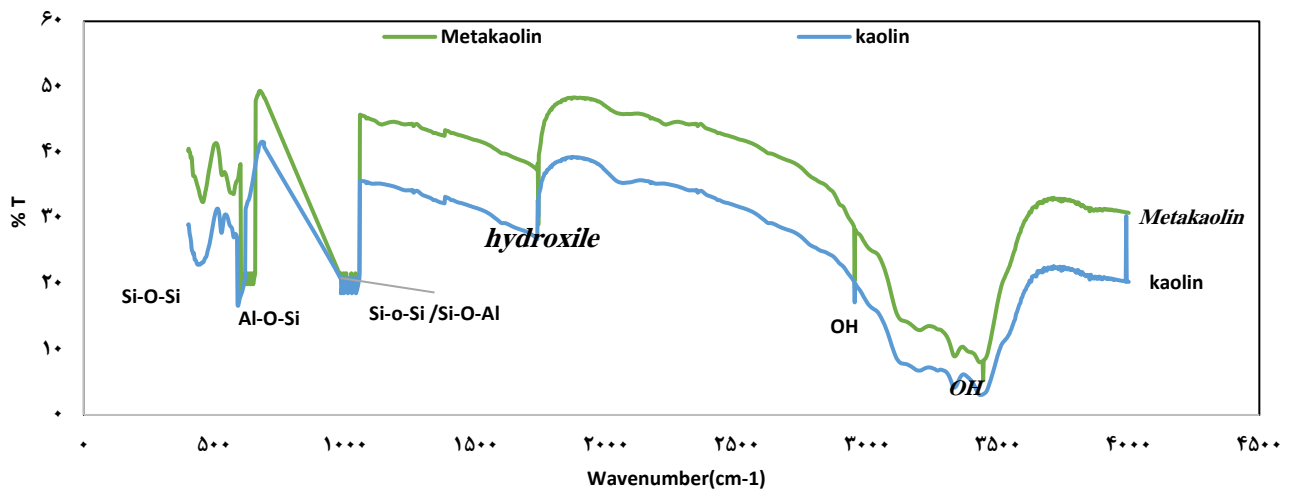
در آنالیز سختی‌گیری و تبادل کاتیون‌ها، میزان سختی کل، سختی کلسیم و یون‌های کلسیم و منیزیم، با استفاده از دو نمونه آب حقیقی با میزان سختی‌های متفاوت در کائولن خام، کائولن کلسینه شده و زئولیت سنتز شده بررسی و آنالیز شد. سختی‌گیری کائولن و متاکائولینیت از آب‌های با سختی کل بالا استفاده شده است و در زمان‌های مختلف ۶۰ دقیقه، ۱۲۰ دقیقه و ۱۸۰ دقیقه و در دماهای مختلف ۲۵، ۶۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ درجه و با مقادیر مختلف، مورد آزمایش قرار گرفت. در مورد زئولیت از آب با ماهیت سختی بسیار پایین‌تر جهت بررسی قدرت سختی‌گیری زئولیت سنتز شده در این پژوهش استفاده شد، همچنین در زمان‌ها و دماهای مختلف، به تناسب سختی نمونه‌ها، دامنه تغییرات متفاوتی داشته است. زئولیت سنتز شده در این تحقیق به موازات دو نمونه دیگر، در دماهای مختلف و زمان‌های مختلف بررسی شده است که با توجه به نتایج به‌دست آمده، قادر به نرم کردن آب، حتی آب‌های با درجه سختی کم می‌باشد که بهترین زمان و مقدار و شرایط بهینه به‌دست آمده، دلیل مهمی جهت استفاده از این نوع زئولیت سنتزی در فرمولاسیون شوینده‌های پودری می‌باشد که از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به‌صرفه و از لحاظ زیست تخریب‌پذیری اثر سوء در محیط زیست ندارد و کاملاً سازگار با محیط زیست و آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد. نتایج آنالیز سختی دو نمونه آب واقعی و نیز اثر مواد معدنی به کار رفته (کائولن، متاکائولین و زئولیت) در شرایط مختلف در جداول ذیل آورده شده است.

یافته‌ها

تاثیر دما بر کلسیناسیون کائولن و تبدیل آن به متاکائولین در دماهای بین ۴۰۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس توسط الگوهای مختلف XRD بررسی شد. نتایج نشان داد که در کلسیناسیون پیک‌های ناخالصی‌ها حذف شده و پیک‌های مربوط به متاکائولین آمورف ایجاد می‌شود. دمای ۶۸۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ الی ۸ ساعت منجر به تشکیل فاز جدید مولایت شد که نتوانست به تنهایی به زئولیت نوع A تبدیل شود. به همین دلیل تاثیر دمای کائولن جهت تشکیل زئولیت، در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. مقایسه روش‌های مختلف سنتز در تشکیل زئولیت A نشان می‌دهد که ساختار زئولیت‌ها که از متاکائولینیت تهیه شده است، به‌طور قابل توجهی به شرایط سنتز بستگی دارد. بررسی اثر دمای کلسینه شدن کائولن بر روی ساختار زئولیت‌ها، به‌طور مقایسه‌ای انجام شد. مراحل تهیه ژل، تبلور و هیدروترومال مشابه بودند. نتایج آنالیز نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۵۵۰ الی ۶۸۰ درجه سلسیوس با روش XRD



شکل ۷ - طیف جذبی زیرقرمز نمونه زئولیت سنتز شده با روش B.



شکل ۸ - طیف جذبی زیرقرمز نمونه کائولن و متاکائولیت.

جدول ۲ - آنالیز سختی گیری کائولن در یک نمونه آب با سختی بالا

زمان (دقیقه)	آب معمولی - قبل افزودن کائولین CaCO ₃ mg/L	آب معمولی - بعد افزودن کائولین CaCO ₃ mg/L - 60 C°			کائولین
		گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۶۰	Real Sample	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	۳۲۵/۳۶	نمونه
۶۰	۳۳۵/۱۶	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	۳۲۵/۳۶	سختی کل
۶۰	۱۷۲/۴۸	۱۷۲/۵۶	۱۷۴/۴۴	۱۷۴/۴۴	سختی کلسیم
۶۰	۶۸/۹۹	۳۶/۲۰	۳۵/۷۵	۳۶/۲۲	مینیزیم
۶۰	۳۹/۰۴	۶۹/۹۵	۶۹/۷۵	۶۹/۷۵	کلسیم

جدول ۳ - آنالیز سختی گیری متاکائولینیت در یک نمونه آب با سختی بالا

زمان (دقیقه)	آب معمولی - قبل افزودن متاکائولینیت CaCO ₃ mg/L	آب معمولی - بعد افزودن متاکائولینیت CaCO ₃ mg/L - 60 C°			متاکائولین
		گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۶۰	Real Sample	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	نمونه
۶۰	۳۳۵/۱۶	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	۳۲۳/۴۱	سختی کل
۶۰	۱۷۲/۴۸	۱۷۲/۴۸	۱۷۲/۵۶	۱۷۲/۵۶	سختی کلسیم
۶۰	۶۸/۹۹	۳۶/۲۲	۳۶/۲۰	۳۶/۲۰	مینیزیم
۶۰	۳۹/۰۴	۶۸/۹۹	۶۹/۰۲	۶۹/۰۲	کلسیم

جدول ۴ - آنالیز سختی گیری ژئولیت در یک نمونه با سختی بسیار کم

زمان(دقیقه)	آب معمولی-قبل افزودن ژئولیت CaCO ₃ mg/L	آب معمولی-بعد افزودن ژئولیت CaCO ₃ mg/L -60 C°			ژئولیت
		گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۶۰	Real Sample				نمونه
۶۰	۱۵۶/۸	۱۳۷/۲۰	۱۳۷/۲۰	۱۴۱/۱۲	سختی کل
۶۰	۹۸	۹۰/۱۶	۹۰/۱۶	۸۶/۲۴	سختی کلسیم
۶۰	۱۴/۱۱	۱۱/۲۹	۱۱/۲۹	۱۳/۱۷	منیزیم
۶۰	۳۹/۲	۳۶/۰۶	۳۶/۰۶	۳۴/۵۰	کلسیم

جدول ۵ - آنالیز سختی گیری کائولن و متاکائولینیت و ژئولیت در شرایط مختلف

CaCO ₃ mg/L -80 C°, 2h			کائولین
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۳۲۷/۳۲	۳۲۱/۴۴	۳۲۵/۳۶	نمونه
۱۷۲/۴۸	۱۶۸/۵۶	۱۷۲/۵۶	سختی کل
۳۷/۱۶	۳۶/۶۹	۳۶/۶۷	سختی کلسیم
۶۸/۹۹	۶۷/۴۲	۶۹/۰۲	منیزیم
			کلسیم
CaCO ₃ mg/L -240 C°, 3h			کائولین
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۳۳۳/۲۱	۳۲۷/۳۲	۳۲۵/۳۶	نمونه
۱۷۲/۴۸	۱۷۲/۵۶	۱۷۰/۵۲	سختی کل
۳۸/۵۷	۳۷/۱۴	۳۷/۱۶	سختی کلسیم
۶۸/۹۹	۶۹/۰۲	۶۸/۲۱	منیزیم
			کلسیم
CaCO ₃ mg/L -80 C°, 2h			متاکائولین
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۳۲۷/۳۲	۳۱۳/۶۱	۳۲۵/۳۶	نمونه
۱۶۸/۵۰	۱۶۴/۶۴	۱۶۸/۵۰	سختی کل
۳۸/۱۱	۳۵/۷۵	۳۷/۶۴	سختی کلسیم
۶۷/۴۰	۶۵/۸۶	۶۷/۴۰	منیزیم
			کلسیم
CaCO ₃ mg/L -240 C°, 3h			متاکائولین
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۳۳۳/۲۱	۳۲۷/۳۲	۳۳۳/۲۱	نمونه
۱۷۲/۴۸	۱۶۸/۵۶	۱۷۲/۵۶	سختی کل
۳۸/۵۶	۳۸/۱۰	۳۸/۵۵	سختی کلسیم
۶۸/۹	۶۷/۴۲	۶۹/۰۲	منیزیم
			کلسیم
CaCO ₃ mg/L -80 C°, 2h			ژئولیت
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۱۳۵/۲۴	۱۲۳/۴۸	۱۳۵/۲۴	نمونه
۸۶/۲۴	۸۴/۲۴	۸۴/۲۴	سختی کل
۱۱/۷۶	۹/۴۱	۱۲/۲۴	سختی کلسیم
۳۴/۴۹	۳۳/۷۱	۳۳/۷۱	منیزیم
			کلسیم
CaCO ₃ mg/L -240 C°, 3h			ژئولیت
گرم ۰/۲۵	گرم ۰/۱۸۷	گرم ۰/۱۲۵	
۱۴۵/۰۴	۱۴۳/۰۸	۱۳۹/۱۶	نمونه
۹۸	۹۹/۹۶	۹۲/۱۲	سختی کل
۱۱/۲۸	۱۰/۳۵	۱۱/۲۸	سختی کلسیم
۳۹/۲۰	۳۹/۹۸	۳۶/۸۵	منیزیم
			کلسیم

از کائولن طبیعی خام برداشت شده از معدن انجام شد. زئولیت نوع A به روش آب گرمایی سنتز شد و نتایج با استفاده از پراش پرتو ایکس، طیف سنجی زیرقرمز، طیف سنجی جذب اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهد که کاربرد روش آب گرمایی همراه با استفاده از سدیم هیدروکسید، روشی مناسب و ارزان قیمت بوده و سازگار با شیمی سبز جهت حفظ محیط زیست می‌باشد. زئولیت تولید شده از این روش، شباهت زیادی از جنبه ساختاری و عملکرد در مقالات با زئولیت سنتزی به روش مصنوعی و گران قیمت دارد. با توجه به ظرفیت تبادل به دست آمده در این پژوهش حتی در آب‌های با سختی کم طبق نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده منجر به سنتز زئولیت A4 با عملکرد بهتر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد. این کار نوآوری‌های چشمگیری در حوزه سنتز زئولیت نوع A انجام گرفته است. بلورهای‌های تقریباً یکنواخت و لبه گرد دارد، که استفاده از آن در مواد شوینده، آسیب بسیار کمتری به تارو پود پارچه وارد کرده و در نتیجه عمر مفید پارچه در شستشوی مکرر بیشتر می‌شود. همچنین نوآوری‌ها عبارتند از، بهینه‌سازی و کاهش زمان انجام واکنش، تعادل نسبت آلومینات و سیلیکات و استفاده از منابع طبیعی ساده و ارزان قیمت بدون هیچ گونه افزودنی می‌باشد.

نشان می‌دهد که با شروع فعال شدن کائولن در این دماها، فازهای دیگری که رقابتی هستند نیز، ایجاد می‌شود. وقتی که دمای کلسیناسیون به ۸۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت، فازهای متفرقه کاهش شدیدی از خود نشان دادند، همین‌طور در دماهای بالاتر از ۸۲۰ درجه سلسیوس هم تغییر ساختار مشاهده شد. به طور کلی چنین می‌توان تفسیر کرد که ساختار کائولن از دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به بالا به متاکائولین ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) تبدیل می‌شود و از دماهای ۸۵۰ درجه سلسیوس به بالا لایه‌های متاکائولینیت به صورت متراکم شده و تشکیل فاز جدید اسپینل با ترکیب تقریبی ($MAI_2O_3 \cdot 3SiO$) می‌دهد. بر این اساس با افزایش دما به ۸۵۰ درجه سلسیوس و تشکیل فاز اسپینل، نسبت Si/Al کاهش می‌یابد. در فاز اسپینل و دماهای بالاتر هیچ گونه واکنشی انجام نمی‌شود. بنابراین، تشکیل فازهای متفرقه کم سیلیس غالب خواهد بود. همچنین افزایش دما به ۹۵۰ درجه سلسیوس، متاکائولین به طور کامل به فاز اسپینل تبدیل شده و کاملاً پایدار می‌شود و نمی‌تواند به زئولیت تبدیل شود. بنابراین، زمان و دمای بلورسازی، غلظت و pH، تاثیر زمان و دمای پیری ژل، دور هم‌زدن مغناطیسی، اثر دمای تبلور و از عوامل تاثیرگذار در سنتز زئولیت نوع A هستند که در این پژوهش بهینه شدند.

نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور سنتز بهینه زئولیت نوع A4 جهت استفاده در پودرهای شوینده و جایگزینی آن به جای ترکیبات فسفات استفاده شده است. بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار برای سنتز زئولیت A4

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴

مراجع

- [1] Abdullahi T., Harun Z., Dzarfan Othman M.H., *A Review on Sustainable Synthesis of Zeolite from Kaolinite Resources via Hydrothermal Process*, *Advanced Powder Technology*, **28**(8): 1827-1840 (2017).
- [2] Ayele L., Pérez-Pariente J., Chebude Y., Díaz I., *Synthesis of Zeolite A from Ethiopian Kaolin, Microporous and Mesoporous Materials*, **215**: 29-36 (2015).
- [3] De Lucas A., Angeles Uguina M., Covian I., Rodriguez L., *Synthesis of 13X Zeolite from Calcined Kaolins and Sodium Silicate for use in Detergents*, *Industrial & engineering chemistry research*, **31**(9): 2134-2140 (1992).

[۴] محبوبه اجتماعی، سپهر صدیقی، علیقلی نیایی، مهدی رشیدزاده، داریوش سالاری، بررسی مسیرهای فعال سازی کائولن در سنتز زئولیت A به روش هیدروترمال با اعمال امواج فراصوت، پژوهش‌های کاربردی در شیمی، **۱۱**(۱): ۸۸ - ۱۰۱ (۱۴۰۱).

- [5] Koohsaryan E., Anbia M., Maghsoodlu M., [Application of Zeolites as Non-Phosphate Detergent Builders: A Review](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8(5)**: 104287 (2020).
- [6] Meshram S.U., Khandekar U.R., Mane S.M., Mohan A., [Novel Route of Producing Zeolite a Resin for Quality -Improved Detergents](#), *Journal of Surfactants and Detergents*, **18(2)**: 259-266 (2015).
- [7] Sekhon B., Sangha M.K., [Detergents Zeolites and enzymes excel Cleaning Power](#), *Resonance*, **9**: 35-45 (2004).
- [8] Sherman J.D., [Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves](#), *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96(7)**: 3471-8743 (1999).
- [9] Yangxin Y., ZHAO J., Bayly A.E., [Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16(4)**: 517-725 (2008).
- [10] Lu G.Q., Zhao X.S., [Nanoporous Materials: Science and Engineering](#), UK: *Imperial College Press* (2004).
- [11] Polarz S., Smarsly B., [Nanoporous Materials](#), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2(6)**: 581-612 (2002).
- [12] Erdem E., Karapinar N., Donat R., [by The Removal of Heavy Metal Cations Natural Zeolites](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **280(2)**: 309-314 (2004).
- [13] Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. [Handbook of Zeolite Science and Technology](#), CRC press (2003).
- [14] Fischer R.X., Baur W.H., Landolt-Börnstein. [Microporous and Other Framework Materials with Zeolite Type Structures](#), *Physical Chemistry*, **14** (2017).
- [15] Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M., Reed T.B., Thomas T.L., [Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **78(23)**: 5963-5972 (1956).
- [16] Buhl J.-C., Löns J., [Synthesis and Crystal Structure of Nitrate Encultured Sodalite \$\text{Na}_8\[\text{AlSiO}_4\]_6\(\text{NO}_3\)_2\$](#) , *J. Alloy. Compd*, **235(1)**: 41-47 (1996).
- [17] Murat M., Amokrane A., Bastide J., Montanaro L., [Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite, Some observations on Nucleation and Growth](#), *Clay Miner*, **27(1)**: 119-130 (1992).
- [18] Loiola A.R., Andrade J.C.R.A., Sasaki J.M., da Silva L.R.D., [Structural Analysis of Zeolite NaA Synthesized by a Cost-Effective Hydrothermal Method using Kaolin and its use as Water Softener](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **367(1)**: 34-39 (2012).
- [19] Tavasoly M., Tamizifar M., Kazemiyani H., Bagh Shahi S., [Synthesis and Identification of Y-Na Zeolite from Iranian Kaolin and Domestic Industrial Materials](#), (2002).
- [20] Iranian National Standardization Organization, [Zeolite for A Detergent Grade-Specifications and test Methods](#), **14595**: 71.100.40 (2003).