

## Physical and Chemical Characterization of Iranian Natural Kaolin and Synthesis of Clinoptilolite Zeolite by Hydrothermal Process

Rahmani Z<sup>1</sup>, Poureshgh Y<sup>2</sup>, Rahmani A\*<sup>3</sup>

1. Department of environmental health engineering, Faculty of health, Hamadan University of medical sciences, Hamadan, Iran

2. Department of environmental health engineering, Faculty of health, Hamadan University of medical sciences, Hamadan, Iran

3. Research Center for Health Sciences, Hamadan University of medical sciences, Hamadan, Iran.

\* *Corresponding author.* Tel: +989181114763 Fax: +988138380509 E-mail: rahmani@umsha.ac.ir

Received: Nov 17, 2014

Accepted: Feb 28, 2015

### ABSTRACT

**Background and objectives:** Methods of mineral adsorbents recognition and surveying methods of making new adsorbent are essential due to importance of applying effective and inexpensive methods for wastewater treatment. Zeolite and Kaolin are among the conventional adsorbents which have been used for removing many pollutants. In this study, synthesis of zeolite materials by hydrothermal transformation of natural Iranian kaolin was investigated at 850°C for 2 hr.

**Methods:** In this study, physical properties of kaolin was determined using different experiments such as laser particle size analyzer (PSA) and chemical properties was studied by SEM, XRD and FTIR methods. Synthesis of Zeolite materials by hydrothermal transformation of natural Iranian kaolin in NaOH solutions was investigated at 850°C for 2 hr.

**Results:** The experiment results showed; kaolin density = 2.608 gr/Cm<sup>3</sup>, particle size = 0.37-52.76 μm, specific surface area (BET) = 9.17± 0.0748 m<sup>2</sup>/g and pH<sub>pzc</sub> = ~8.5. SEM results showed flak shape for kaolin particle. X-ray diffraction illustrated quartz as a major phase of the kaolin. The presence of AL and Si functional groups was proved by FTIR. SEM results demonstrated raised surface and irregular shape for the zeolite particles. XRD and FTIR results confirmed the crystalline structure of quartz and presence of SiO<sub>2</sub> and AL<sup>3+</sup> and Si-AL functional groups, respectively

**Conclusion:** The results revealed that application of hydrothermal method using calcinations process in the presence of NaOH is an appropriate and inexpensive method for zeolite production and this synthetic zeolite has the highest similarity to Clinoptilolite.

**Keywords:** Kaolin; Physical and Chemical Properties; Calcinations Processes; Zeolite.

## تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی کائولین ایرانی و تهیه زئولیت کلینویتی لولایت از آن با استفاده از فرایند هیدروترمال

زهرا رحمانی<sup>۱</sup>، یوسف پورعشق<sup>۲</sup>، علیرضا رحمانی<sup>۳\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
  ۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
  ۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۱۱۱۴۷۶۳ فکس: ۰۸۱ ۳۸۳۸۰۵۰۹ ایمیل: Rahmani@umsha.ac.ir

### چکیده

**زمینه و هدف:** با توجه به اهمیت تصفیه فاضلاب و کاربرد روش‌های ارزان قیمت و موثر به منظور تصفیه از جمله جذب سطحی، شناخت جاذب‌های معدنی و بررسی روش‌های ساخت جاذب‌های جدید ضروری می‌باشد. از جمله جاذب‌های رایج کائولین و زئولیت می‌باشند که برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها کاربرد دارند. در این تحقیق سنتز زئولیت با استفاده از کائولین ایرانی توسط روش هیدروترمال در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  بمدت ۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت.

**روش کار:** در مطالعه حاضر، خواص فیزیکی کائولین توسط آزمایشات مختلف مانند PSA و خواص شیمیایی کائولین توسط آزمایشات SEM، XRD و FTIR تعیین و سنتز زئولیت با استفاده از کائولین ایرانی، توسط روش هیدروترمال در محلول NaOH (۱/۵ مول) در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد در زمان ۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج آزمایشات نشان داد که دانسیته ذرات کائولین  $2/608 \text{ gr}/\text{cm}^3$ ، سایز ذرات در محدوده  $0/37$  تا  $52/76$  میکرومتر، مساحت سطح ویژه (BET) معادل  $9/17 \pm 0/748 \text{ m}^2/\text{g}$  و میزان  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  آن  $8/5$  می‌باشد. آزمون SEM ذرات کائولین، شکل ورقه ورقه آن را تایید و در آزمون XRD حضور ساختار بلوری کوارتز به عنوان فاز اصلی نشان داده شد. گروه‌های عاملی AL و Si نیز در آزمون FTIR قابل مشاهده بود. آزمون SEM در زئولیت سنتز شده حضور سطوح برآمده و شکل نامنظم را تایید کرد. آزمون XRD ساختار بلورهای کوارتز و در نهایت آزمون FTIR حضور گروه‌های عاملی  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}^{3+}$  و Si-AL را تایید کرد.

**نتیجه گیری:** نتایج این مطالعه نشان داد که کاربرد روش هیدروترمال با استفاده از فرایند کلسینه کردن و کاربرد هیدروکسید سدیم، به منظور تولید جاذب زئولیت از کائولین روشی مناسب و ارزان قیمت بوده و زئولیت تولیدی از این روش بیشترین شباهت را از لحاظ ساختاری با زئولیت کلینویتی لولایت دارد.

**واژه‌های کلیدی:** کائولین، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، فرایند کلسینه کردن، زئولیت

دریافت: ۹۳/۸/۲۶ پذیرش: ۹۳/۱۲/۹

### مقدمه

زئولیت‌ها ترکیبات کریستاله آلومینیوم دار هیدراته‌ای هستند که تا به حال بیش از ۱۵۰ ترکیب سنتتیک و بیش از ۶۰ ترکیب طبیعی زئولیت شناخته شده است. اوایل فقط از زئولیت‌های طبیعی به منظور انجام تحقیقات استفاده می‌گردید، ولی اخیراً اشکال سنتتیک آن نیز که حتی در مقیاس صنعتی

کاربرد دارد، مورد ساخت و بهره‌برداری قرار می‌گیرد (۱،۲). زئولیت‌های سنتز شده در صنایع بسیار پر کاربرد هستند. اولین زئولیت سنتز شده در سال ۱۸۶۲ توسط فردی به نام کلیر-دویل<sup>۱</sup> ساخته شد و پس از آن دانشمندان دیگر نشان دادند که گستره وسیعی از زئولیت‌ها وجود دارند که می‌توان

<sup>1</sup> Claire-Deville

از زل‌های آلومینوسیلیکات آنها را سنتز نمود. در حال حاضر زئولیت‌های سنتز شده به دلیل درجه خلوص بالاتر در محصولات کریستاله و همچنین یکنواختی در اندازه ذرات بیشتر از زئولیت‌های طبیعی کاربرد دارند. اگرچه آماده سازی زئولیت‌های سنتز شده از منابع شیمیایی حاوی عناصری مانند سیلیکا و آلومینا گران قیمت است، می‌توان با استفاده از منابع ارزان‌قیمتی مانند مواد معدنی رسی و یا مواد شیشه‌ای حاصل از سنگ‌های آتشفشانی مانند پرلیت و یا پامیس، کاربرد سبوس برنج، دیاتومه‌ها و یا خاکستر فرار در هزینه‌ها نیز صرفه‌جویی کرد. کاربرد زئولیت‌ها همچنین با انتقال از یک نوع زئولیت به نوع دیگر به طور فزاینده‌ای رو به افزایش می‌باشد (۳،۴). مطالعات نشان داده است که در صورت قرار گرفتن کائولین در محیط‌های بسیار قلیایی معمولاً اشکال متفاوتی از زئولیت تولید می‌شود و به این ترتیب کائولین به ماده بسیار فعالی به نام متاکائولین تبدیل می‌گردد. کائولین و متاکائولین به عنوان منابعی از آلومینیوم و سیلیس به منظور سنتز و تولید انواع مختلفی از زئولیت‌ها مانند A, X, Y, P, 4A, NaA, KI قرار می‌گیرند (۵-۸). زئولیت‌های سنتز شده به دلیل داشتن چندین خصوصیت منحصر به فرد بسیار پر کاربرد می‌باشند که این ویژگی‌ها عبارتند از:

این زئولیت‌ها دارای ساختار کریستالی هستند که به دلیل ساختار منحصر به فردشان دارای حفره‌های سیلیکات آلومینیوم می‌باشند و به این ترتیب حفره‌های موجود در زئولیت توسط یون‌های بزرگ و همچنین مولکول‌های آب اشغال می‌گردد. معمولاً قطر این حفره‌ها حدود ۰/۸ تا ۱ نانومتر بوده که تقریباً با قطر مولکول‌ها برابر می‌باشد. اندازه و شکل این حفره‌ها تعیین‌کننده این مطلب می‌باشد که امکان حذف کدام دسته از مولکول‌ها توسط این زئولیت‌ها وجود دارد. کاتیون‌های موجود در این حفره‌ها به سادگی قادر به جابجایی با سایر کاتیون‌های مزاحم

موجود در محلول می‌باشند، که این کاتیون می‌تواند با کاتیون‌های با بار بیشتری نسبت به خودش هم جابجا شود که این اتصال از طریق اعمال نیروهای الکترواستاتیکی و قطبی صورت می‌پذیرد (۹). کائولین یکی از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس است که ساختار شیمیایی آن معمولاً  $Al_2Si_2O_5$  و یا  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  می‌باشد. این ماده همچنین دارای ساختار کریستالی بوده و به صورت صفحاتی که بر روی هم قرار گرفته‌اند دیده می‌شود. هر جفت از صفحات قرار گرفته بر روی هم توسط یک اتم اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند و این صفحات توسط پیوندهای هیدروژنی بین سیلیکا- اکسیژن و آلومینیوم- هیدروکسیل در کنار هم نگه داشته شده‌اند (۱۰-۱۲). با توجه به موارد بیش از حد کاربرد زئولیت‌های سنتتیک در صنعت، که شامل کاربرد این ماده به عنوان جاذب برای حذف گروه‌های وسیعی از مواد مانند گازها و بخارها، همچنین به عنوان خشک‌کننده گازها و مایعات، به عنوان جاذب برای حذف انواع آلاینده‌ها از جمله حذف آمونیاک، سولفور هیدروژن، دی‌اکسید کربن از محیط‌های آبی، لزوم تولید زئولیت‌های مصنوعی با استفاده از مواد معدنی موجود در کشورمان مشخص می‌گردد (۷،۱۳). در سال ۲۰۱۳ گوگاز و همکاران از کائولین طبیعی اردنی به منظور تولید زئولیت A با استفاده از فرآیند هیدروترمال استفاده کردند. تولید زئولیت از کائولین اردنی در یک محلول قلیایی مانند NaOH در غلظت‌های مختلف، درجه حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۰ ساعت صورت پذیرفت و به این ترتیب مخلوطی از زئولیت A و کوآرتز و هیدروکسی سودالیت (HS) به دست آوردند. مهمترین ترکیب تولیدی در غلظت NaOH حدود ۱/۵ تا ۳/۵ مول تهیه شد که توانستند ویژگی‌های این زئولیت تولید شده را با استفاده از آزمایشاتی مانند XRD, IR, SEM تعیین کنند. زئولیت A از کائولین طبیعی تحت شرایط خاصی که

به آن متاکائولینیزه کردن گویند، در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد بدست می‌آید (۵). در سال ۲۰۱۰ حنان ابراهیم و همکاران از کائولین مصری به منظور تولید یک نوع زئولیت استفاده کردند و به دنبال آن از زئولیت حاصل شده به منظور حذف چندین فلز سنگین استفاده کردند. در این پژوهش زئولیت نوع A و X از کائولین مصری تولید شدند. آزمایشات به صورت بسته و در مقیاس کوچک صورت گرفته و از محلول‌های فلزات سنگین به منظور بررسی امکان حذف آنها توسط زئولیت تولید در مقادیرهای متفاوت ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. این محققان نشان دادند که می‌توان از کائولین ارزان قیمت زئولیت مناسبی ساخت و از آن به منظور حذف با راندمان بالای فلزات سنگین بهره‌مند شد (۲۵).

با توجه به اهمیت شناخت جاذب‌های پرکاربرد و ارزان قیمت و آشنایی با نحوه ساخت جاذب‌های جدید به منظور حذف انواع آلاینده‌های زیست محیطی از فاضلاب، در مطالعه حاضر، هدف شناخت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین ایرانی و ساخت زئولیت از آن با استفاده از فرایند هیدروترمال در حضور هیدروکسید سدیم (۱/۵ مول) بود. ویژگی‌های فیزیکی کائولین از جمله اندازه ذرات و مساحت سطح (BET) و ویژگی‌های شیمیایی کائولین و زئولیت تهیه شده از آن با استفاده از آزمون XRD، SEM، FTIR انجام گرفت.

## روش کار

مطالعه حاضر از نوع مطالعه تجربی بوده و به منظور شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین برای هر آزمایش یک نمونه انتخاب گردید. کائولین ایرانی از شرکت China Clay تهیه گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده از جمله هیدروکسید سدیم از شرکت مرک خریداری شد. دانسیته ذرات

کائولین با استفاده از آزمون پیکنومتری و سایز ذرات با استفاده از آنالیزور سایز ذرات بالیزر یا روش PSA توسط دستگاه Fritsch Particle Sizer "analysette 22" انجام گرفت. آزمون<sup>۱</sup> XRD (Philips PW1800) به منظور بررسی ساختار بلوری ترکیبات، SEM<sup>۲</sup> (LEO 1455VP Scanning Electron Microscope) بمنظور بررسی شکل و مورفولوژی ترکیبات و FTIR<sup>۳</sup> (Bruker IFS66v) در عدد موجی<sup>۱</sup>  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  بمنظور بررسی گروه‌های عاملی کائولین، متاکائولین و زئولیت سنتز شده صورت پذیرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین ایرانی در جدول ۱ آورده شده است. متاکائولین با استفاده از فرآیند کلسینه کردن کائولین در کوره مافلی ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تولید شد. بمنظور محاسبه میزان pH در نقطه ایزوالکتریک،  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ، از محلول نمک طعام ۰/۰۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان کنترل کننده استفاده گردید. میزان pH با استفاده از دستگاه pH متر (مدل HACH Sension4) قرائت گردید.

## سنتز هیدروترمال

متاکائولین ساخته شده در کوره مافلی با هیدروکسید سدیم ۱/۵ مول مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه به منظور یکنواخت سازی هم زده شد. نسبت جامد/ مایع به منظور تولید زئولیت از متاکائولین ۱g/۲۵ml بود. ماده حاصل با استفاده از صافی و قیف بوخنر جداسازی گردید و در فشار اتمسفر در دمای ۱۰۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. پودر تولیدی ۳ بار با آب مقطر شسته شده و مجدداً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction

<sup>۲</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>۳</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

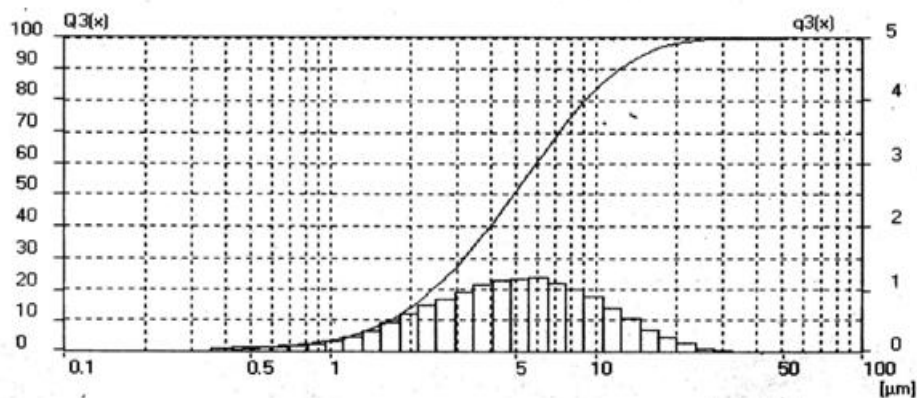
## یافته‌ها

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولین در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۱ نشان‌دهنده توزیع اندازه ذرات کائولین می‌باشد. در جدول ۲ نیز نتایج حاصل از آزمایشات مربوط به تعیین مساحت سطح کائولین آورده شده است.

## آنالیز XRD

الگوی XRD مربوط به کائولین ایرانی و زئولیت سنتز شده از آن به ترتیب در شکل ۲ آورده شده است. در رابطه با زئولیت ساخته شده از کائولین پیک‌های ظاهر شده در زوایای  $0^{\circ}$ ،  $9^{\circ}$ ،  $21^{\circ}$ ،  $27^{\circ}$ ،  $36^{\circ}$ ،  $39^{\circ}$ ،  $50^{\circ}$ ،  $60^{\circ}$ ،  $68^{\circ}$  می‌باشد.

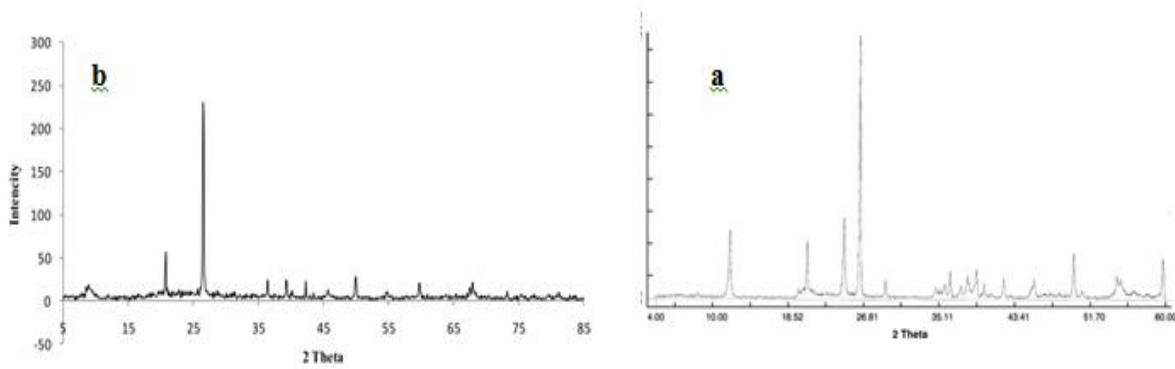
| اجزای شیمیایی                                    | درصد وزنی (%)   |
|--|-----------------|
| SiO <sub>2</sub>                                 | ۶۳/۳۶           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | ۲۴/۱۷           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | ۰/۶۳            |
| TiO <sub>2</sub>                                 | ۰/۰۲۷           |
| CaO  | ۱/۸۲            |
| MgO  | ۰/۰۶            |
| Na <sub>2</sub> O                                | ۰/۰۱            |
| K <sub>2</sub> O                                 | ۰/۴             |
| Loss Of Ignition(L.O.I)                          | ۹/۱             |
| Total  | ۹۹/۶            |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۲/۶۲            |
| Particle size(μm)                                | ۵۲/۷۶-۰/۳۷      |
| Density (g/Cm <sup>3</sup> )                     | ۲/۶۰۸۷          |
| Surface area (BET)<br>(m <sup>2</sup> /g)        | ۹/۱۷۷۸ ± ۰/۰۷۴۸ |
| pH <sub>PZC</sub>                                | ۷               |



شکل ۱. توزیع اندازه ذرات کائولین

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمایشات در تعیین مساحت سطح ذرات کائولین

|   |         |
|---|---------|
| BET مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)       | ۸/۸۱۵   |
| Langmuir مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)  | ۱۵/۰۸۸۳ |
| Micropore مساحت (m <sup>2</sup> /g)     | - ۰/۲۲۱ |
| BJH مساحت سطح تجمعی (m <sup>2</sup> /g) | ۹/۶۵۷   |



شکل ۲. الگوی XRD (a) کائولین ایرانی (b) زئولیت سنتز شده

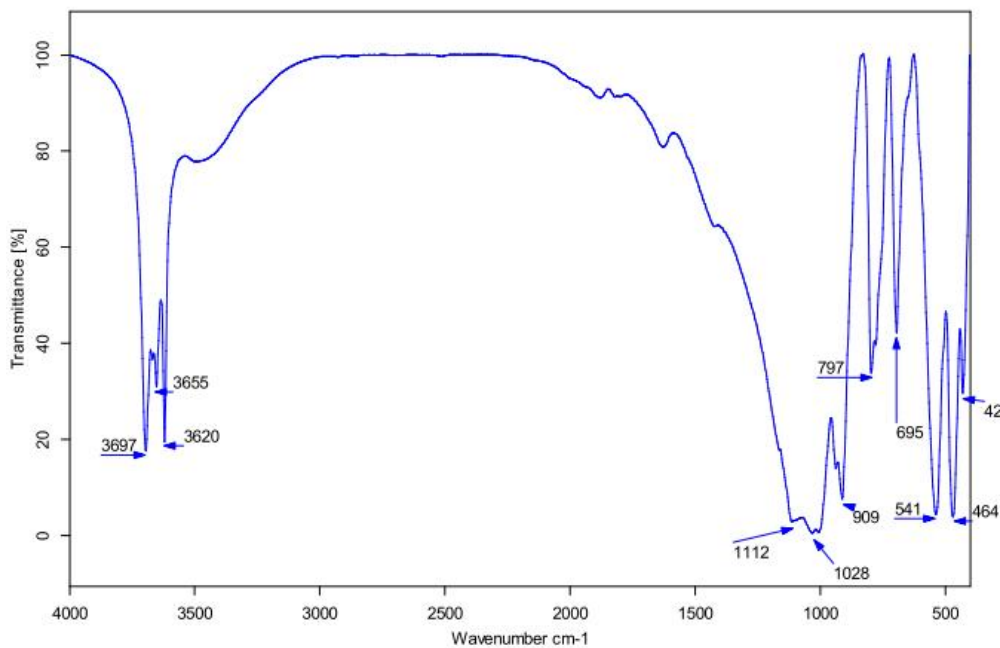
### آنالیز FTIR

اشکال ۳ و ۴ و ۵ نشانگر آنالیز مادون قرمز به ترتیب مربوط به کائولین، متاکائولین و زئولیت می باشد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در رابطه با کائولین، پیکها در عدد موجی ۳۶۹۷، ۳۶۲۰ و ۳۶۵۵ ظاهر شده است. در متاکائولین در عدد موجی ۳۶۰۰ تا ۳۷۰۰ هیچ گونه پیکی مشاهده

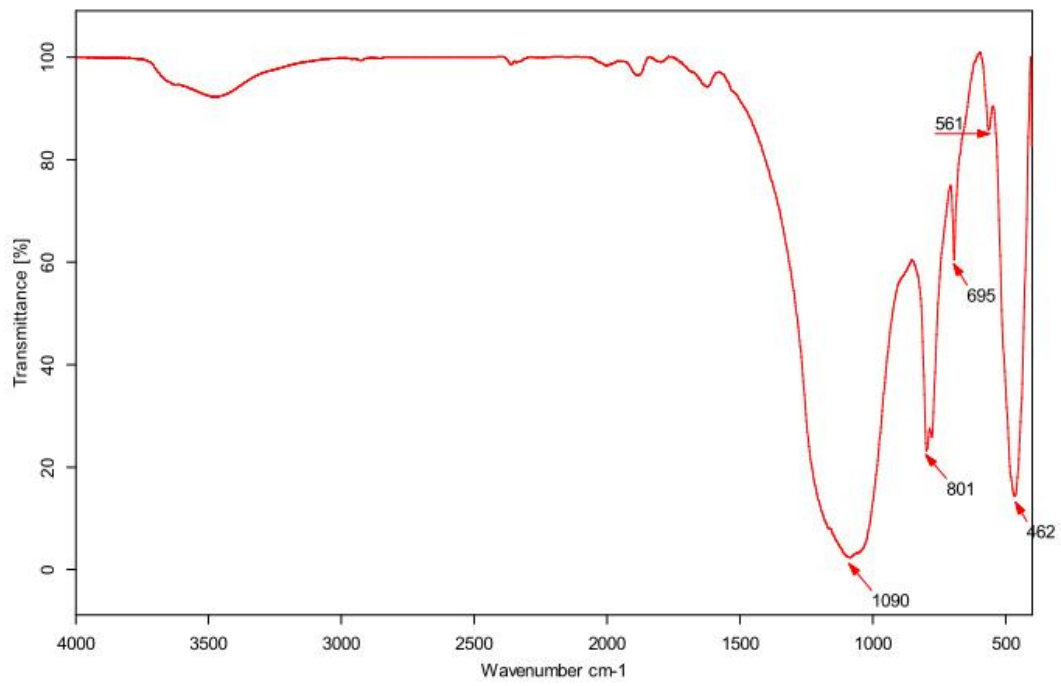
نگردید و در شکل ۵ باند  $1090\text{ cm}^{-1}$  به  $1068\text{ cm}^{-1}$  تغییر یافته است.

### آنالیز SEM

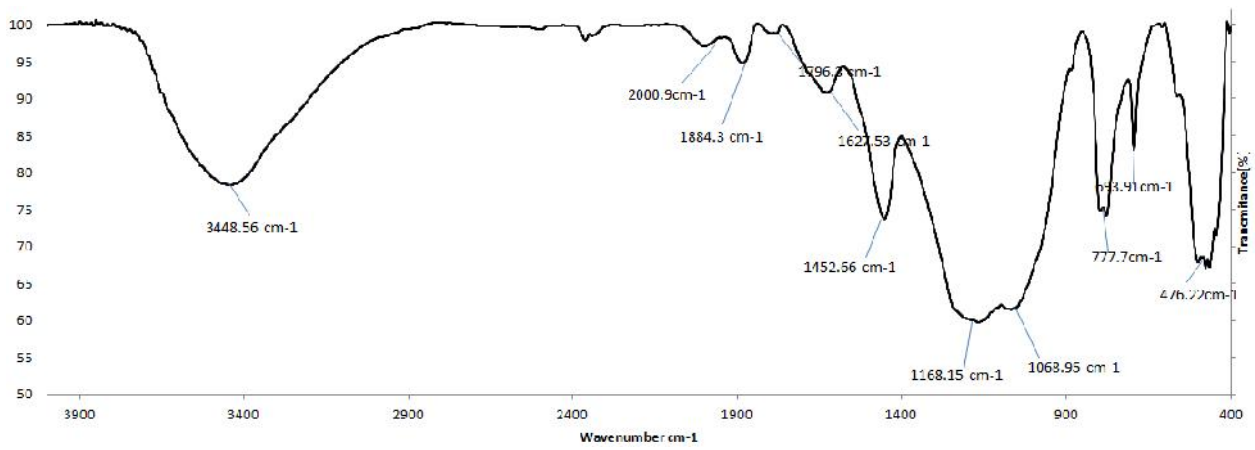
تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی و شکل ساختاری کائولین و زئولیت سنتز شده از آن در شکل ۶ آورده شده است.



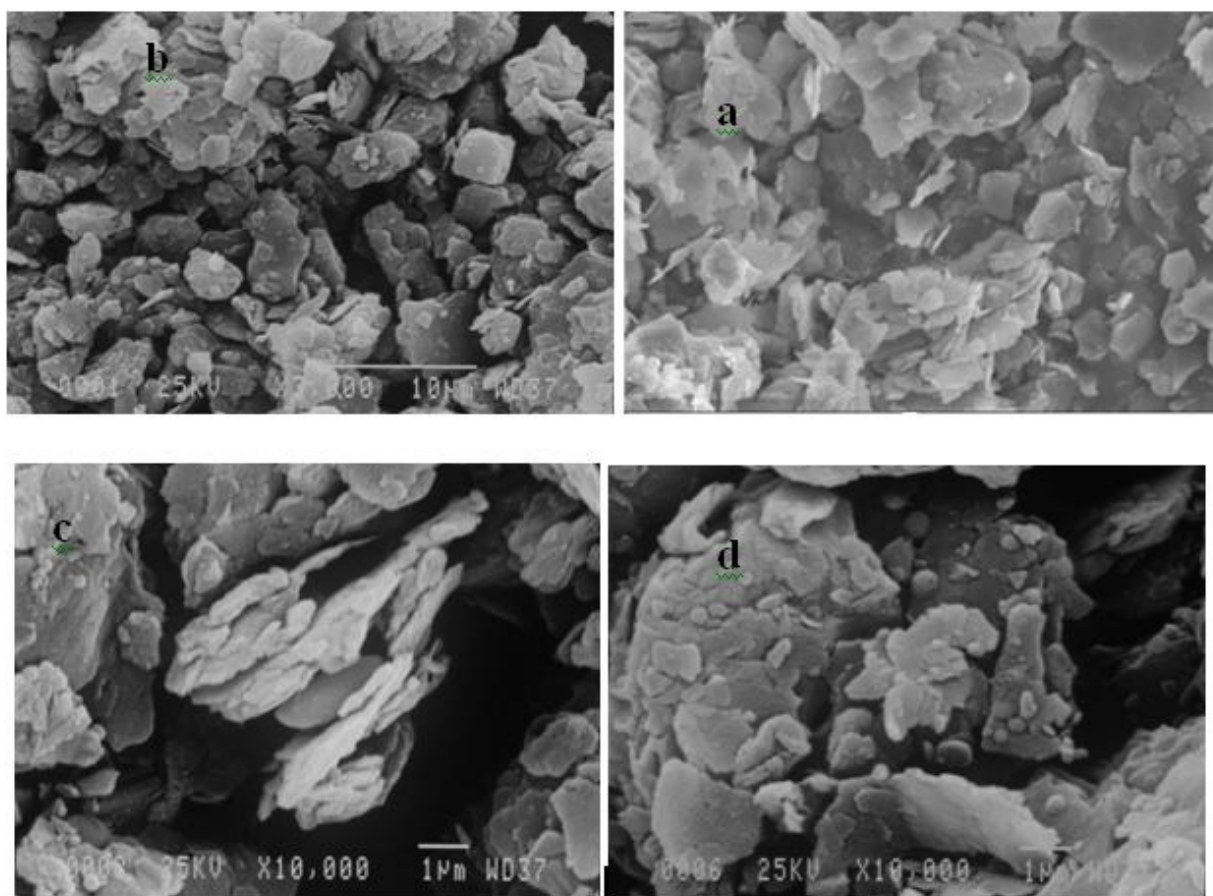
شکل ۳. الگوی FTIR کائولین ایرانی



شکل ۴. الگوی FTIR متاکاتولین



شکل ۵. الگوی FTIR ژئولیت سنتز شده از کاتولین ایرانی



شکل ۶. تصویر SEM مربوط به کاتولین و ژئولیت سنتز شده از آن (a): تصویر کاتولین (b): تصویر ژئولیت در ابعاد ۱۰ میکرومتر (c): تصویر ژئولیت در ابعاد ۱ میکرون (d): تصویر ژئولیت در ابعاد ۱ میکرون

## بحث

### ویژگی فیزیکی کاتولین

با توجه به جدول ۱ بیشترین میزان مربوط به  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  است و نسبت  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  معادل  $2/62$  می‌باشد. دانسیته ذرات کاتولین  $2/6087$  گرم بر سانتی‌متر مکعب محاسبه گردید. با توجه به شکل ۱ که توزیع اندازه ذرات کاتولین با استفاده از روش PSA را نشان می‌دهد، قابل مشاهده است که بیشتر ذرات در گستره  $0/37 - 52/76$  میکرومتر قرار دارند. قطر بیش از  $50\%$  از ذرات در محدوده  $5$  میکرون می‌باشد (۱۰). سایر مطالعات نیز اندازه ذرات کاتولین را در محدوده  $1$  تا  $73$  میکرومتر بدست آورده‌اند (۵). میزان pH در نقطه ایزو الکتریک در مطالعه انجام شده حدود  $7$  می‌باشد که با سایر

مطالعات تطابق دارد، به عنوان مثال در مطالعه‌ای که توسط تهرانی بقا و همکاران، به منظور حذف رنگزا با استفاده از کاتولین ایرانی انجام گرفت، میزان pH در نقطه ایزوالکتریک  $7$  محاسبه گردید (۱۰). با توجه به جدول ۲ و با استفاده از آزمایشات انجام شده مساحت سطح BET معادل  $9/1778 \pm 0/0748 \text{ m}^2/\text{g}$  بدست آمد که شیب آن معادل  $0/037 \pm 0/0467$  است. با افزایش فشار نسبی گاز نیتروژن، حجم گاز جذب شده بر روی کاتولین افزایش یافته است، به طوری که با افزایش فشار نسبی از  $0/1174$  به  $0/252$  میزان حجم گاز جذب شده از  $2/164$  به  $2/707$  افزایش یافت.



## آنالیز XRD

بر طبق نتایج بدست آمده، در رابطه با کائولین ایرانی الگوی XRD نشان‌دهنده این مطلب است که فازهای اصلی در کائولین، کوارتز  $[\text{SiO}_2]$  و کائولینیت و گروه‌های کائولین  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  می‌باشند. گروه‌های فرعی موجود در کائولین شامل کلسیت  $[\text{CaCO}_4]$  و گروه میکا می‌باشد. گوگاز و همکاران نیز مطالعه‌ای را بر روی ساخت زئولیت با استفاده از کائولین اردنی انجام دادند. نتایج نشان‌دهنده این است که با حرارت دادن کائولین به مدت ۳ ساعت در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد متاکائولین تولید می‌گردد. پیک‌های ظاهر شده در متاکائولین تولیدی در زوایای ۱۲، ۲۰، ۲۶ و ۳۶ درجه گزارش گردیده است (۵). تهرانی بقا و همکاران نیز نتایج مشابهی را در رابطه با گروه‌های فرعی موجود در کائولین بدست آوردند (۱۰). الگوی XRD مربوط به متاکائولین، از طریق قراردادن کائولین در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره مافلی به مدت دو ساعت حاصل شده است که بر اساس آن گروه اصلی موجود در متاکائولین کوارتز و گروه فرعی آن میکا گزارش گردیده است. متاکائولین دارای ساختار آمورفوس بوده و بزرگترین پیک قابل مشاهده مربوط به کوارتز  $(\text{SiO}_2)$  می‌باشد، بنابراین فعالسازی کائولین در حرارت موجب تغییر ساختاری در آن می‌گردد که این پدیده باعث افزایش واکنش‌پذیری متاکائولین به منظور تولید زئولیت می‌باشد. در اثر حرارت‌دادن به کائولین بعضی از پیک‌ها از بین رفته که از جمله آنها گروه‌های کائولین حاوی هیدروکسید و گروه‌های کلسیت می‌باشد. در رابطه با زئولیت ساخته‌شده از کائولین پیک‌های ظاهر شده در زوایای  $9^{\circ}$ ،  $21^{\circ}$ ،  $27^{\circ}$ ،  $36^{\circ}$ ،  $39^{\circ}$ ،  $50^{\circ}$ ،  $60^{\circ}$ ،  $68^{\circ}$  می‌باشد. مهم‌ترین پیک‌های ظاهر شده در زاویه  $21^{\circ}$  و  $27^{\circ}$  ظاهر گردیده که نشان‌دهنده حضور کوارتز در نمونه زئولیت  $(\text{SiO}_2)$  می‌باشد. با توجه به مقایسه ۲ و همچنین d-spacing با نمونه مربوط

به زئولیت از طریق استانداردهای JCPDS<sup>۱</sup>، مشخص گردید که زئولیت سنتز شده بیشترین شباهت را به زئولیت کلینوپتی لولایت<sup>۲</sup> دارد (۱۴).

## آنالیز FTIR

ظاهر شدن پیک در عدد موجی ۳۶۹۷، ۳۶۲۰ و ۳۶۵۵ مربوط به حضور باند OH\_ در کائولین ایرانی می‌باشد. در شکل مربوط به متاکائولین با وارد کردن حرارت ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد آب موجود در ترکیب تبخیر شده و در این ناحیه پیک مشاهده نشده است. پیک مشاهده شده در عدد موجی  $909\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند OH\_ AL می‌باشد. در عدد موجی  $1028$ ،  $1112$ ،  $1664$  حضور گروه Si-O تایید گردید و در نهایت حضور پیک در عدد موجی  $541\text{ cm}^{-1}$  نشانگر حضور باند Si-O-Al می‌باشد. در رابطه با متاکائولین، همانطور که ذکر شد قرار گرفتن به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث از بین رفتن گروه‌های OH\_ می‌گردد، به همین دلیل در عدد موجی  $3600\text{ cm}^{-1}$  تا  $3700\text{ cm}^{-1}$  هیچ‌گونه پیکی مشاهده نگردید. بوجود آمدن عدد موجی  $801\text{ cm}^{-1}$  بعنوان پیک جدید مربوط به تغییر کوئوردیناسیون ۸ وجهی در  $\text{Al}^{3+}$  در کائولین به کوئوردیناسیون ۴ وجهی در متاکائولین می‌باشد. بر اساس مطالعاتی که به منظور بررسی گروه‌های عاملی زئولیت A سنتز شده با استفاده از کائولین اردنی صورت گرفت نیز نتایج نشان داد که در عدد موجی  $1080\text{ cm}^{-1}$ ،  $1035\text{ cm}^{-1}$  و  $1003\text{ cm}^{-1}$  پیک وجود دارد که مربوط به حضور گروه Si-O می‌باشد (۵). همچنین بیلجان و همکاران نیز مطالعه‌ای را بر روی تولید حرارتی زئولیت از کائولین در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، انجام دادند و نتایج آنالیز FTIR این مطالعه نشان داد که عدد موجی  $3700\text{ cm}^{-1}$  تا  $3620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور

<sup>1</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards

<sup>2</sup> Clinoptilolite

گروه‌های OH- می‌باشد و  $1032\text{ cm}^{-1}$  و  $1008\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور گروه Si-O می‌باشد (۱۵). باندهای مربوط به پیک  $1090\text{ cm}^{-1}$  نیز در رابطه با  $\text{SiO}_2$  به شکل غیربلوری و با شکل نامنظم می‌باشد (۱۵). باند مربوط به عدد موجی  $462\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{Si-O}_2$  می‌باشد که دارای حرکت خمشی لرزان می‌باشد (۱۶، ۱۷). در شکل ۵ باند  $1090\text{ cm}^{-1}$  به  $1068\text{ cm}^{-1}$  تغییر یافته است که این امر به علت کشش باند T-O (T=Si,Al) در آلومینوسیلیکات با ساختار زئولیت می‌باشد (۱۸).  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در طول واکنش بین متاکائولین و NaOH، به آلومینوسیلیکات تبدیل می‌گردند (۵، ۱۹). باندهای  $443\text{ cm}^{-1}$  تا  $693\text{ cm}^{-1}$  مربوط به لرزش‌های داخلی  $\text{TO}_4$  (T=Si,Al) که به شکل ۶ وجهی است می‌باشد و همچنین باندهای  $1050\text{ cm}^{-1}$  تا  $1150\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش‌های متقارن در ساختار زئولیت می‌باشد (۲۰). حضور باندهای مربوط به عدد موجی  $3448\text{ cm}^{-1}$  نیز به علت حضور گروه‌های OH- می‌باشد. با توجه به باندهای مشاهده شده در زئولیت ساخته شده و مقایسه با زئولیت‌های تجاری مشخص گردید که زئولیت ساخته شده بیشترین شباهت را در گروه‌های عاملی به زئولیت کلینوپتی لولایت متعلق به گروه ۱-۴-۴ دارد (۱۶، ۲۱). شکل ساختاری این زئولیت با فرمول مولکولی  $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]20\text{H}_2\text{O}$  در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷. ساختار زئولیت کلینوپتی لولایت

### آنالیز SEM

با توجه به شکل ۶-a مربوط به کائولین ایرانی، تصویر SEM نشان دهنده این است که ذرات

کائولین ورقه ورقه می‌باشند. حضور گروه‌های کائولینیت با ساختار ورقه ورقه آنها و شکل ۶ وجهی قابل مشاهده می‌باشد و حضور بلورهای سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) در ساختار کائولین قابل مشاهده می‌باشد (۵، ۲۲). در سایر مطالعاتی که بر روی کائولین انجام شده است نیز ساختار کائولین در تصاویر SEM نشان‌دهنده ساختار ورقه‌ای مانند این ذرات می‌باشد (۱۰). با توجه به شکل ۶-b تصویر SEM مربوط به زئولیت سنتز شده از کائولین، در ابعاد مختلف، ذرات زئولیت به شکل ورقه ورقه حضور دارند. همانطور که در شکل مشخص شده است، ابعاد ذرات به شکل نامنظم بوده و سطوح دارای برآمدگی‌های زیادی می‌باشد. در سایر مطالعات نیز نشان داده شده است که فرآیند کلسینه کردن قادر به آزدایی از کائولین بوده و ساختار زئولیت را به صورت ورقه‌های جدا از هم تبدیل می‌کند. فضاهای ایجاد شده باعث افزایش مساحت سطح در زئولیت می‌گردد (۵، ۲۳، ۲۴).

### نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در رابطه با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی کائولین ایرانی در جدول ۱ قابل ملاحظه می‌باشد. قابل ذکر است که متوسط قطر حفره‌ها در  $(4V/A \text{ by BET})$  که حاصل از جذب گاز نیتروژن است،  $87/62$  می‌باشد و متوسط قطر حفره‌ها در آزمون جذب BJH برای ذرات کائولین در  $(4V/A)$   $82/73$  گزارش گردیده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمون‌های SEM، XRD و FTIR زئولیت سنتز شده از کائولین ایرانی بیشترین شباهت را به زئولیت کلینوپتی لولایت دارد. فاز اصلی در زئولیت سنتز شده کوارتز می‌باشد و با توجه به زوایایی که در آنها پیک قابل مشاهده است،  $9^\circ$ ،  $21^\circ$ ،  $27^\circ$ ،  $36^\circ$ ،  $39^\circ$ ،  $50^\circ$ ،  $60^\circ$ ،  $68^\circ$ ، و تطابق این زوایا با الگوی JCPDS زئولیت کلینوپتی لولایت بیشترین شباهت را با زئولیت سنتز شده از کائولین ایرانی دارد. نتایج حاصل از آزمون FTIR نیز با توجه به گروه‌های

**تشکر و قدردانی**

این مقاله منتج از طرح تحقیقاتی با شماره ۹۳۰۲۲۲۸۴۲ می‌باشد، نویسندگان این مقاله بدین وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به خاطر حمایت‌های مالی و از دانشکده بهداشت جهت فراهم نمودن امکانات لازم در راستای انجام پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

عاملی نشان داده شده در الگوی بدست آمده از آن همین نتایج را تایید می‌کند. به این ترتیب قابل مشاهده است که تولید زئولیت از کائولین ایرانی به منظور حذف انواع آلاینده‌های زیست محیطی امری ممکن بوده و با استفاده از روش هیدروترمال و بکارگیری فرایند کلسینه کردن در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت امکان ساخت زئولیت وجود دارد.

**References**

- 1- Ehsani A, Rahmani A.R. Samadi M.T. Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions. Iranian Journal Environmental Health Science Engineering, 2009; 6(3). 167-172.
- 2- Myroslav S, Artur P. Terzyk P. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. Journal of Colloid and Interface Science. 2005; 2(84). 408-415.
- 3- Jorgensen, L. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. water research 2003; 37. 1723-1728.
- 4- Haibo L, Lin S. Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Chemosphere. 2013;91: 1539-1546.
- 5- Gougazeh M, Buhl J. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 2014; 15: 35-42.
- 6- Zhang M, Zhang H, Han L, NIU D. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. Desalination. 2011; 271(1): 111-121.
- 7- Li M, Zhu F, Ren G, Song L. Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. Desalination. 2011; 271(1): 295-300.
- 8- Widiastuti N, Wu H, Ang HM, Zhang D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. Desalination. 2011; 277(1): 15-23.
- 9- Kazemimoghadam M, Mohammadi T. Preparation of nano pore hydroxysodalite zeolite membranes using of kaolin clay and chemical sources. Desalination. 2011; 278: 438-442.
- 10- Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Desalination. 2011; 266(1): 274-280.
- 11- Mgbemena CO, Lbekwe NO, Sukumar R. Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils. Journal of King Saud University-Science. 2013; 25(2): 149-155.
- 12- Xia G, Su X, Zhao X. Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave. Ultrasonics sonochemistry. 2012; 19(1): 38-42.
- 13- Ugal JR, Hassan KH, Ali IH. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 2010; 9(1): 2-5.
- 14- Treacy MMJ, Higgins JB. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth, Revised Edition. Elsevier. 2007.
- 15- Ili BR, Mitrovi AA, Mili LR. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. Hemijska industrija. 2010; 64(4): 351-356.
- 16- Yousef RI, Esved B, Alshaaer M, Khalil F. The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products. Journal of Hazardous materials. 2009; 165(1): 379-387.

- 17- Gougazeh M. Geopolymers from Jordanian Metakaolin: Influence of Chemical and Mineralogical Compositions on the Development of Mechanical Properties Jordan Journal of Civil Engineering. 2013; 7(2): 17-21.
- 18- Akolekar D, Chaffee A, Howe R. the transformation of Kaolin to Low-Silica X Zeolite. Zeolites. 1997;19(5): 359-365.
- 19- Bosch P, Ortiz L, Schifter I. Synthesis of faujasite type zeolites from calcined kaolins. Industrial & engineering chemistry product research and development. 1983; 22(3): 401-406.
- 20- Yrappa K. Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy. Asian Journal of Chemistry. 2007; 19(6): 4933-4935.
- 21- Akolekar D, Chaffee A, Howe RF. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. Zeolites. 1997; 19(5): 359-365.
- 22- Heller-Kallai L, Lapidis I. reaction of kaolin and metakaolin whit NaOH comparison of different samples apply clay science. 2007;35: 99-107.
- 23- Haibo L , Lin S. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition on removal of ammonium by zeolite NaA. Journal of Colloid and Interface Science. 2013; 390: 204-210.
- 24- Chinedum O. Mgbemena, Rugmini Sukumar N.O.I. Characterization of kaolin intercalates of oleochemicals derived from rubber seed (*Hevea brasiliensis*) and tea seed (*Camelia sinensis*) oils. Journal of King Saud University Science. 2013; 25: 149-155.
- 25- Ibrahim HS, Jamil TS, Hegazy EZ. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. Journal of Hazardous materials. 2010;182(1):842-7