

Study on the structural changes occurred during the acid activation of Gharenaz bentonite as bleaching earth

M. Ghobadi, A. A. Yuzbashi, M. M. Kashani Motlagh

1-Energy Research Center & Materia, Tehran

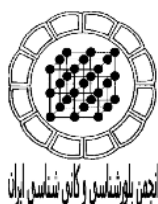
2- Chemistry Department, Iran University of Science & Technology

Email: ghobadimitra@yahoo.com

(Received: 10/8/2006, in revised form: 24/6/2007)

Abstract: Gharenaz bentonite contains montmorillonite as the major mineral constituent and Ca as the major exchangeable cation. In the present study, the structural changes occurred in the course of acid activation of this bentonite was investigated by chemical analysis using ICP-AES and phase analysis using XRD methods. Chemical analysis showed that most of the exchangeable cations i.e. K^+ , Na^+ and Ca^{2+} , can be dissolved at low acid concentration whereas the dissolution of the octahedral layer cations, i.e. Mg^{2+} , Fe^{2+} and Al^{3+} , depends on the acid concentration. The acid treatment experiments on Gharenaz bentonite by sulfuric acid showed that removal of octahedral cations increases as the acid concentration raises up to 3 normal after which, it remains almost constant. However a further increase in the dissolution of these cations was observed at the acid concentrations more than 5 normal. XRD analysis of the activated samples indicated, i) the elimination of calcite mineral even at low acid concentration. ii) the formation of calcium sulfate (gypsum) and iii) decrease in the intensity of (001) peak of montmorillonite during the activation process, due to the partial destruction of the octahedral layers. In order to evaluate the optimum structural changes, the activated samples was used in bleaching of an edible oil. The results showed that the bentonite activated at 3 normal is most efficient in the bleaching process.

Keywords: bentonite, montmorillonite, acid activation, structural changes.



بررسی تغییرات ساختاری بنتونیت قره ناز در اثر فعال سازی اسیدی در جهت تولید خاک رنگبر

میترا قبادی^۱، امیر علی یوزباشی^۲، مهدی کاشانی مطلق^۱

۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، بخش شناخت مواد، تهران

۲- دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

پست الکترونیکی: ghobadimitra@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۵/۵/۲۰، نسخه نهایی ۱۳۸۶/۴/۲)

چکیده: بنتونیت قره ناز استان زنجان حاوی مونت موریلونیت به عنوان اصلی‌ترین کانی و کلسیم به عنوان اصلی‌ترین کاتیون تعویض-پذیر است. در این کار پژوهشی تغییرات ساختاری این بنتونیت در اثر فعال سازی اسیدی با آنالیز شیمیایی ICP-AES و آنالیز فاز XRD مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیز شیمیایی نشان داد که کاتیونهای تعویض‌پذیر مثل Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} در غلظتهای پایین حل شده در حالیکه خروج کاتیونهای Al^{3+} ، Fe^{2+} و Mg^{2+} به غلظت اسید وابسته است. در غلظتهای ۳ تا ۵ نرمال، این تغییرات ثابت مانده و ورای غلظت ۵ نرمال، روند افزایشی دوباره در خروج کاتیونهای هشت وجهی، مشاهده شد. الگوهای XRD نمونه‌های فعال شده نشان داد که: (۱) فاز کلسیت در بهنجاریهای پایین اسید حذف شده است (۲) سولفات کلسیم (ژپس) ایجاد شده است (۳) کاهش نسبی نیز در شدت قله (۰۰۱) مربوط به فاز مونت موریلونیت در اثر فعال سازی اسیدی که ناشی از انحلال تدریجی کاتیونهای لایه هشت وجهی و تخریب جزئی آن است مشاهده شد. به منظور به دست آوردن تغییرات ساختاری بهینه، نمونه‌های فعال شده در ۳ نرمال برای فرایند رنگبری مناسبترین است.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت، مونت‌موریلونیت، فعال سازی اسیدی، تغییرات ساختاری.

مقدمه

بنتونیت جزء کانیهای رسی است که به خاطر داشتن خواص ویژه، کاربردهای متعددی در صنایع دارد. ویژگی این رسها به دلیل ساختار کانی اصلی تشکیل دهنده آنها یعنی مونت موریلونیت است. واحد ساختاری این کانی از یک لایه هشت وجهی آلومینیومی بین دو لایه چهار وجهی سیلیسی تشکیل شده است [۲، ۱]. در لایه‌های هشت وجهی معمولاً یونهای با ظرفیت کمتر مانند Mg^{2+} و Fe^{2+} جایگزین Al^{3+} می‌شوند. این جانشینی منجر به عدم توازن الکتریکی می‌شده که در چنین مواردی بار منفی با جذب کاتیونهای خارجی مانند Na^+ ، K^+ و

Ca^{2+} خنثی می‌شود. به طور کلی جانشینی یک کاتیون در شبکه به جای کاتیون دیگر، با اندازه مشابه به جانشینی هم‌ریختی مشهور است، و جذب این کاتیونها منجر به ایجاد خاصیت تعویض‌پذیری کاتیونی بنتونیت‌ها می‌شود. خواص بالا باعث می‌شود تا این کانی قابلیت استفاده به عنوان جاذبی موثر در رنگبری روغنهای خوراکی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد [۳]. برای افزایش قابلیت جذب این رسها، معمولاً آنها را تحت عمل فعال سازی قرار می‌دهند. فعال سازی اسیدی از عمده فرایندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی مطلوب بنتونیت‌ها استفاده می‌شود. در نتیجه این فرایند، یون هیدروژن

توجه به مطالب یاد شده، تغییرات ساختاری ایجاد شده در اثر فعال سازی اسیدی بنتونیت قره ناز به منظور ارزیابی برای استفاده به عنوان خاک رنگبر مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روشها

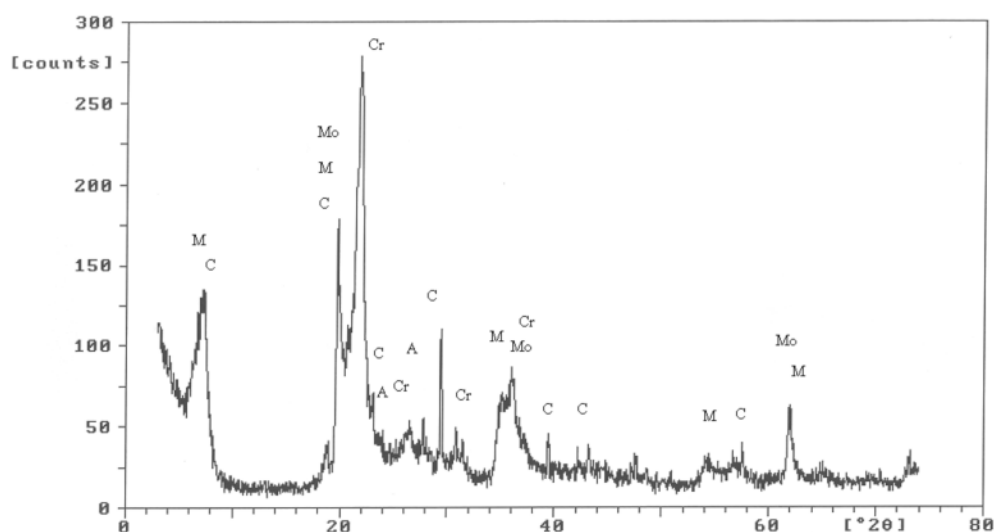
نمونه بنتونیت مورد استفاده در این کار پژوهشی، از معدن قره-ناز استان زنجان است. ترکیب شیمیایی آن که با XRF و ICP-AES (طیف سنجی تابش اتمی در محیط پلاسما القایی) آنالیز و تعیین شده در جدول ۱ ارائه شده است. کانیهای تشکیل دهنده این خاک رس با استفاده از پراش پرتو x، (XRD) به طور کیفی تعیین شد که بنابر الگوی به دست آمده در شکل ۱، شامل فازهای اصلی کریستوبالیت، مونت موریلونیت، کلسیت و فازهای فرعی موسکویت و آل بیت است. از آنجایی که محور C در کانی مونت موریلونیت در اثر واکنش با مولکولهای آلی به ویژه مثل اتیلن گلیکول تا $17.7A^\circ$ انبساط می یابد و انباشتی از بازتابهای بسیار چشمگیر در صفحه (۰۰۱) در پراش پرتو ایکس ایجاد می کند و همچنین گرما دادن در دمای $500^\circ C$ درجه سانتیگراد باعث می شود که محور C کانی تا حدود $10^\circ A$ فشرده شود، به منظور شناسایی بهتر نمونه، بنتونیت تحت تاثیر اتیلن گلیکول و گرما قرار داده شد و طیف XRD آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است که به خوبی وجود کانی مونت موریلونیت را تایید می کند [۷].

جانشین یونهای تعویض پذیر شده و بخشی از کاتیونهای لایه هشت وجهی نیز حل می شوند. شکل گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری متخلخل و سطح ویژه بسیار بالا و در نهایت قابلیت جذب بیشتر رس می شود [۴].

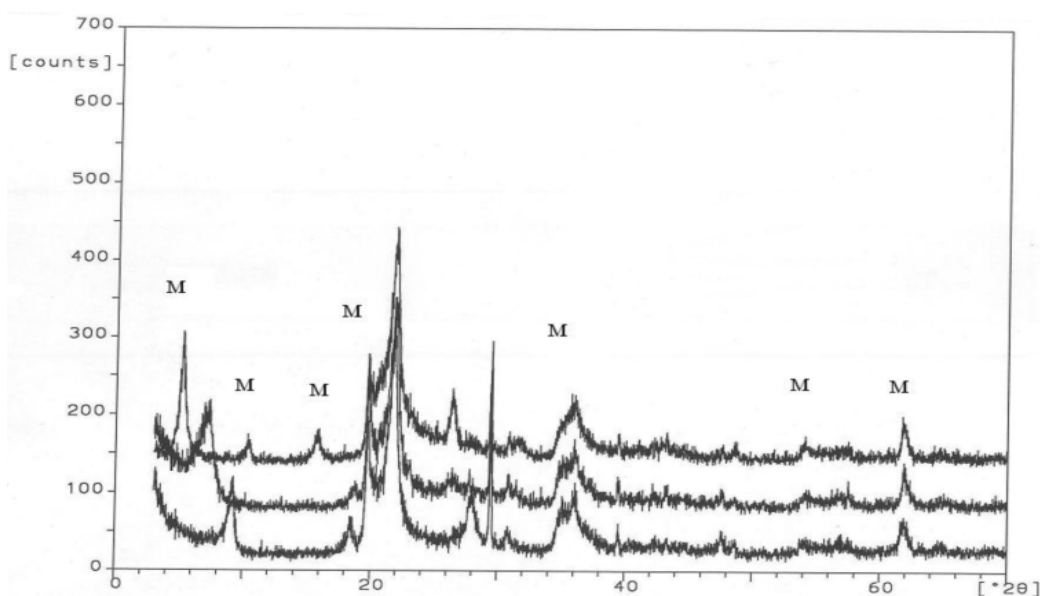
در عمل فعال سازی، معمولاً از اسیدهای سولفوریک یا کلریدریک استفاده می شود. به منظور افزایش بازدهی، فرایندهای فعال سازی بیشتر در دماهای بالا صورت می گیرد. با توجه به اینکه هر یک از بنتونیت ها رفتار متفاوتی را در ارتباط با فعال سازی نشان می دهند، بنابراین لازم است تا ضمن مطالعه عوامل موثر، شرایط بهینه برای رسیدن به بهترین خواص جذبی آنها با توجه به مسائل اقتصادی فراهم آید [۵]. مطالعات گسترده ای برای فعال سازی بنتونیت ها، شناخت عوامل موثر، و ارتباط آنها با ساختار فیزیکی و شیمیایی بنتونیت فعال شده انجام شده است. در بیشتر مراجع مربوط به فعال سازی بنتونیت، عملیات شیمیایی انجام شده با محلول های اسیدی در غلظت های مختلف، منجر به بهبود ساختار تخلخل و توزیع اندازه آنها و نیز افزایش قابل توجه سطح ویژه و در نهایت افزایش گنجایش جذب بنتونیت مورد مطالعه شده است. البته میزان بهینه غلظت اسید مورد مصرف و مقدار آن برای فعال سازی در مورد همه بنتونیت ها الزاماً یکسان نیست که این موضوع بیشتر به دلیل ماهیت ساختاری بنتونیت به ویژه فاز اصلی آن یعنی مونت - موریلونیت است. همچنین نوع کاربرد بنتونیت فعال شده و ناخالصیهای همراه کانی و مقدار آنها نیز از عوامل دیگر در تعیین شرایط بهینه فعال سازی است [۶].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی بنتونیت قره ناز.

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۶۸٫۹۳	SiO ₂
۱۱٫۱۴	Al ₂ O ₃
۰٫۴۱	Na ₂ O
۰٫۵۹	K ₂ O
۲٫۶۸	CaO
۲٫۵۴	MgO
۱٫۰۸	Fe ₂ O ₃
۰٫۱۳	SO ₃
۰٫۱۲	TiO ₂
۱۵٫۰۶	L.O.I



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بنتونیت مورد مطالعه و فازهای شناسایی شده: Cr؛ کریستوبالیت، M؛ مونتموریلونیت، C؛ کلسیت، Mo؛ موسکویت، A؛ آلبیت.



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس، از پایین به بالا: نمونه گرما داده شده، نمونه اصلی، نمونه‌ای که تحت تاثیر اتیلن گلیکول قرار گرفته است. M؛ مونتموریلونیت.

از الک ۲۰۰ گذرانیده و خشک شد. عملیات فعال سازی اسیدی با تماس نمونه با محلول های اسید سولفوریک، با غلظت مورد نظر، انجام شد. این مخلوط که نسبت مایع به جامد (V/W) آن ۱۰ بود، به مدت ۳ ساعت در دمای حدود 90°C همزده شد و سپس مخلوط سرد شده صاف و رسوب باقی مانده با آب مقطر شستشو داده شد. محلول به دست آمده برای تعیین

در کلیه آزمایشهای انجام شده از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. در آزمایشهای رنگبری، از روغن خام سویای خنثی شده که در کارخانه روغن نباتی ناب برای رنگبری تهیه می شود استفاده شد.

نمونه خام بنتونیت نخست در آب مقطر قرار گرفت و به مدت یک ساعت بهم زده شد تا به صورت تعلیق درآید، سپس

$$\text{درصد رنگبری} = (T_d - T_0 / T_s - T_0) \times 100$$

T_d در معادله بالا = مجموع عبوری (۴۷۶ nm + ۴۲۴ nm) برای روغنی که یک مرتبه با نمونه بنتونیت فعال شده بود وارد عمل شده.

T_s = مجموع عبوری روغنی که یک مرتبه با بنتونیت اسیدی استاندارد وارد عمل شده بود.

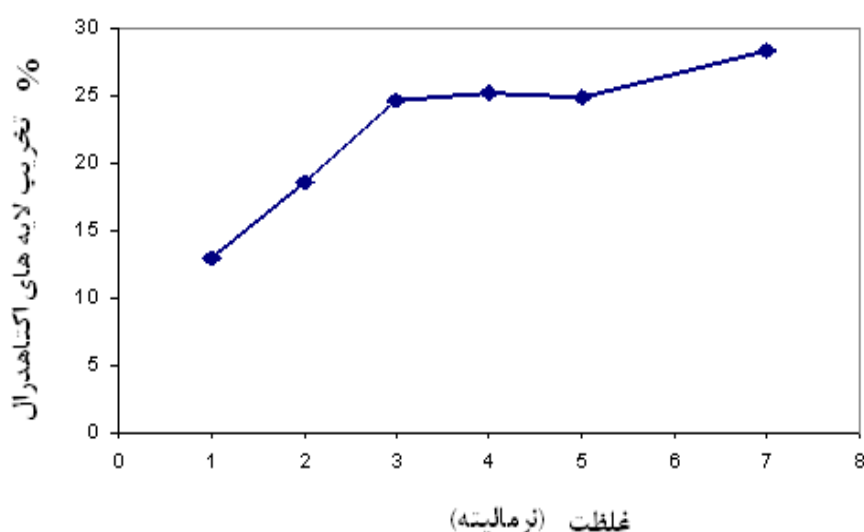
T_0 = مجموع عبوری روغن خام خنثی شده که روی آن عملیات رنگبری انجام نشده بود.

با استفاده از نتایج آنالیز شیمیایی محلولهای به دست آمده از فعال سازی نمونه بنتونیت در غلظتهای گوناگون اسید سولفوریک ۱-۵، و ۷ نرمال برای عناصری چون Fe، Mg، Al، Ca، Na، و K، درصد اکسیدهای به جامانده این عناصر در نمونههای فعال شده محاسبه شد و که در جدول ۳ ارائه شده است. تخریب لایههای هشت وجهی که بر اساس نسبت مجموع مقادیر اکسیدهای Fe، Mg، و Al در نمونههای فعال شده نسبت به مجموع مقادیر این اکسیدها در نمونه خام محاسبه شد، در شکل ۳ مشاهده می شود.

عناصر باقی مانده به روش ICP-AES آنالیز شد. خاک رس اسیدشویی شده پس از خشک شدن، برای تعیین تغییرات احتمالی به وجود آمده در ترکیب کانی آن به وسیله XRD مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای تهیه خاک رنگبر، نمونههای فعال شده در رنگبری روغن خام خنثی شده سویا به روش استفاده شده در مرجع [۱۰]، مورد آزمایش قرار گرفتند. در آزمایشهای رنگبری از دستگاه روتاری با شرایط یاد شده در جدول ۲ استفاده شد. برای انجام فرایند رنگبری به میزان ۰/۸۸۴ گرم از هر یک از نمونههای فعال شده در غلظتهای متفاوت اسید به همراه ۲/۴۴ گرم روغن خام رنگبری نشده استفاده شد، و سپس تعلیقهای حاصل خنک و با استفاده از کاغذ صافی پالایش شدند. نمونه های رنگبری شده برای تعیین سنجش میزان رنگبری، از طریق طیف سنجی نور مرئی آنالیز شدند. تغییرات حاصل در رنگ روغن با استفاده از طیف سنج نور مرئی (shimadzu ۱۲۴۰) در طول موجهای ۴۲۴ nm و ۴۷۶ nm (این دو طول موج با اصلی ترین قله های جذبی سرشتی روغن همخوانی دارند) بررسی شد. درصد رنگبری با استفاده از معادله زیر [۹] که در شکل ۵ قدرت رنگبری نمونه های فعال شده مشاهده می شود، محاسبه شد.

جدول ۲ شرایط اعمال شده در رنگبری روغن نباتی.

شرایط بهینه	دور در دقیقه	دمای حمام	زمان
مقدار عددی	۶۰	۹۰	۱۵(min)



شکل ۳ درصد تخریب لایه های هشت وجهی در غلظتهای متفاوت اسیدی.

جدول ۳ درصد اکسیدهای موجود در نمونه‌های خام و فعال شده.

غلظت اسید (بهنجار شده)	نمونه خام	۱	۲	۳	۴	۵	۷
نوع اکسید	درصد اکسید						
Fe ₂ O ₃	۱۰۸	۰٫۹۶	۰٫۸۸	۰٫۸۳	۰٫۸۲	۰٫۸۱	۰٫۷۵
MgO	۲٫۵۴	۱٫۹۶	۱٫۷۹	۱٫۶۴	۱٫۶۳	۱٫۶۲	۱٫۵۶
Al ₂ O ₃	۱۱٫۴	۱۰٫۸۸	۱۰٫۴۵	۹٫۶۹	۹٫۶۵	۹٫۶۰	۹٫۳۵
CaO	۲٫۸۶	۱٫۵۶	۱٫۶۰	۱٫۶۱	۱٫۶۳	۱٫۶۵	۱٫۷۱
Na ₂ O	۰٫۴۱	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۲۹
K ₂ O	۰٫۵۹	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰

بحث و بررسی

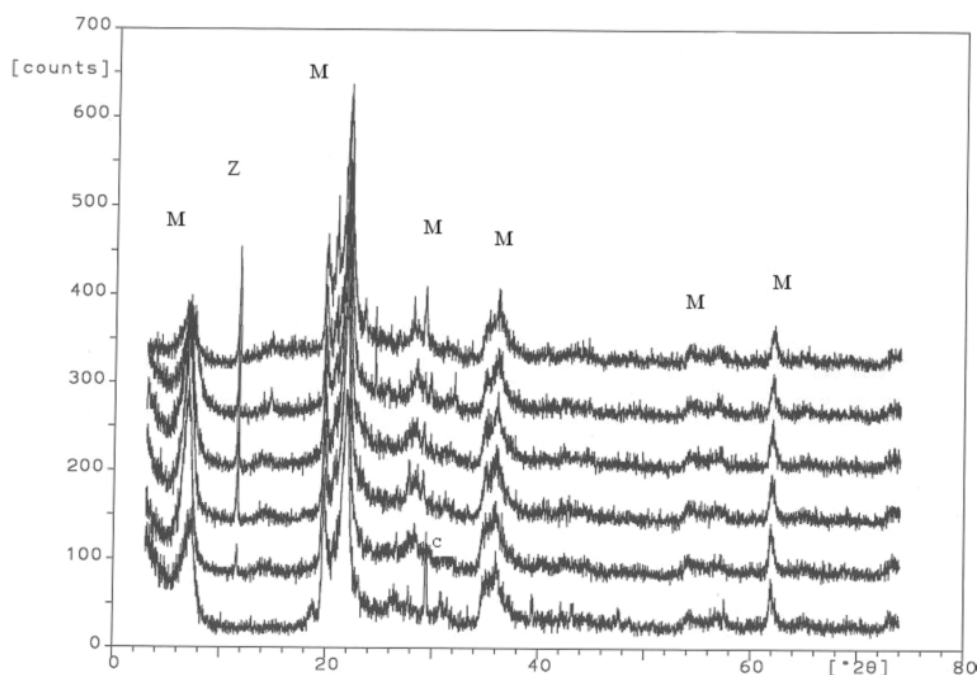
چنانکه در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در صد اکسیدهای سدیم، پتاسیم، و کلسیم پس از کاهش اولیه در بهنجاریهای بالاتر اسید، تقریباً ثابت ماند به خاطر تعویض‌پذیر بودن کاتیونهای این اکسیدهاست که چون با قدرت نسبتاً کمتری به شبکه متصل هستند آسانتر از کاتیونهای دیگر در معرض حمله اسیدی قرار می‌گیرند [۴]. لازم به یادآوری است که معمولاً کاتیونهای سدیم و پتاسیم آسانتر از کلسیم حل می‌شوند، ولی نتایج ارائه شده در جدول ۲ خلاف این فرضیه را نشان می‌دهند (خروج کمتر سدیم و پتاسیم نسبت به کلسیم). این موضوع می‌تواند ناشی از حضور فازهای فرعی آل‌بیت و مسکویت بر اساس آنالیز XRD در نمونه بنتونیت باشد. بنابراین بیشتر سدیم موجود به فاز فرعی آل‌بیت و پتاسیم مسکویت فرعی وابسته هستند که به راحتی حل نمی‌شوند [۸]. در مورد عناصر لایه هشت وجهی یعنی آهن، آلومینیوم، و منیزیم که خروج آنها موجب تخریب این لایه می‌شود، رفتاری متفاوت با کاتیونهای تعویض‌پذیر نشان می‌دهند. بنابر نتایج به دست آمده جدول ۲، مقدار این عناصر به صورت اکسید تا غلظت ۳ نرمال اسید روند رو به کاهشی را نشان می‌دهد، در محدوده ۳-۵ نرمال اسید مقدار آن تقریباً ثابت مانده و در غلظت‌های بالاتر (۷ نرمال) کاهش اندکی در مقدار آنها مشاهده می‌شود.

در واقع میزان تخریب لایه‌های هشت وجهی به مقدار خروج این کاتیونها از شبکه مونت موریلونیت بستگی دارد و باتوجه به اینکه پیوند کاتیونهای لایه هشت وجهی با شبکه کانی قویتر است، مقاومت بیشتری در مقابل حمله اسیدی از خود نشان می‌دهند، و به همین دلیل است که با افزایش غلظت اسید، میزان کاتیونهای خروجی لایه هشت وجهی

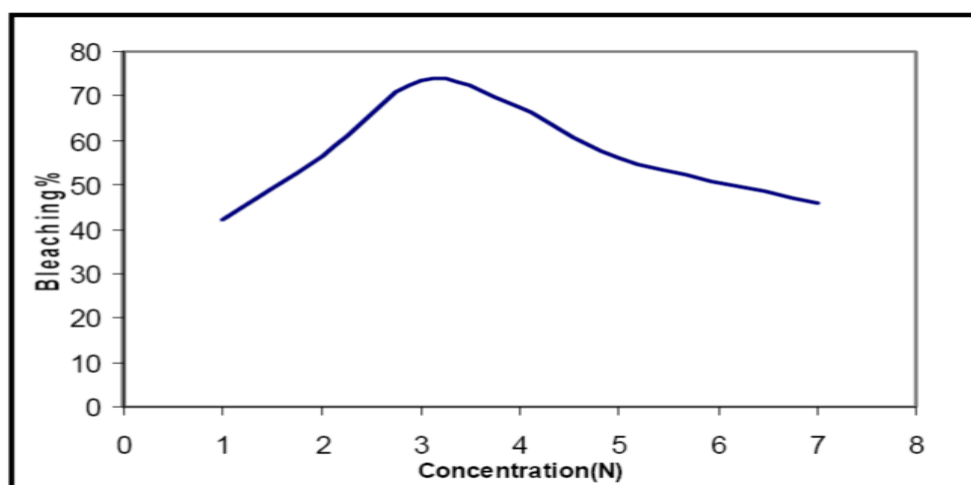
افزایش می‌یابد. این موضوع در مطالعات زیادی مورد بررسی و تایید قرار گرفته است [۶، ۲]. لازم به یادآوری است که میزان بهینه تخریب لایه هشت وجهی در اثر فعال‌سازی اسیدی در مورد هر بنتونیتی متفاوت است و به همین دلیل است که شرایط بهینه برای هر بنتونیت می‌بایست به طور جداگانه مورد مطالعه قرار گیرد. به منظور مطالعه تغییرات ایجاد شده در ساختار بنتونیت در اثر فعال‌سازی، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های خام و فعال شده با اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در شکل ۴ ارائه شده‌اند. چنانکه مشاهده می‌شود بیشتر تغییرات ناشی از فعال‌سازی اسیدی شامل، حذف قله‌های وابسته به فاز کلسیت، ظاهر شدن قله‌های به فاز ژپس و در نهایت کاهش نسبی در شدت قله سرشتی فاز مونت موریلونیت به صفحه (۰۰۱) می‌شود. در واقع فاز کلسیت در محیط اسیدی به راحتی حل می‌شود. تشکیل فاز ژپس نیز به علت وجود کلسیم در بنتونیت و استفاده از اسید سولفوریک در فعال‌سازی. لازم به یادآوری است که با افزایش غلظت اسید بنابر آنچه که شکل ۴ نشان می‌دهد، به مقدار فاز ژپس افزوده می‌شود. این موضوع باتوجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ نیز که نشان دهنده افزایش نسبی CaO در غلظت بالای اسیدی است تایید می‌شود.

در نهایت کاهش شدت قله سرشتی کانی مونت موریلونیت با افزایش غلظت اسید نیز ناشی از تخریب لایه هشت وجهی است، هر چند ساختار مونت موریلونیت اصولاً تغییر چشمگیری نکرده است. البته این پدیده در مطالعات انجام شده دیگر نیز مشاهده شده است [۵].

برای ارزیابی این تغییرات ساختاری در پی فعال‌سازی اسیدی و شناسایی شرایط بهینه از نظر خواص سطحی مطلوب در کاربرد بنتونیت فعال شده به عنوان خاک رنگبر، نمونه‌های فعال شده در فرایند رنگبری روغن خوراکی مورد آزمایش قرار گرفتند. چنانکه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، فعال‌سازی اسیدی بنتونیت‌ها منجر به افزایش قابلیت رنگبری آنها شده است. این افزایش در غلظت ۳ نرمال به بالاترین حد خود می‌رسد، و پس از آن تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود، و حتی چنین به نظر می‌رسد که غلظتهای بالای اسیدی قابلیت رنگبری را کاهش می‌دهد. بنابراین مناسبترین ساختار از نظر خواص سطحی که منجر به قابلیت رنگبری بهینه روغن می‌شود، در شرایط فعال‌سازی با اسید سولفوریک ۳ نرمال به دست می‌آید.



شکل ۴ مقایسه الگوی نمونه خام بنتونیت قره ناز با نمونه‌های فعال شده. غلظت‌های به کار رفته برای فعال‌سازی از پایین به بالا : نمونه خام ۱، نرمال، ۳ نرمال، ۴ نرمال، ۵ نرمال، ۷ نرمال؛ M؛ مونت موریلونیت، C؛ کلسیت، Z؛ ژئپس.



شکل ۵ اثر غلظت اسید سولفوریک در نمونه‌های فعال شده بر قدرت رنگبری.

مراجع

- [3] Siti, "Ceramic Technology", Vol.1: Raw Materials. Siti Ceramic Rresearch Center, Italy, 1994
- [4] Javanovic N., Javanovic J., "Pore structure and adsorption properties of an acid activated bentonite ", Applied Clay Science, 6, 1991, PP. 59-68

- [1] R. E. Grim., "Clay mineralogy", McGraw-Hill. New York, 2nd. Edn
- [2] R. Francisco, R. V., "Studies on the acid activation of brazilian smectite Quim", Nova, 2001, 24, 345-353

- [7] W. E. Worral, "*Clays: Their Nature , Origin and General Properties*".
- [8] W. Ryan., *Properties of Ceramic Raw Materials*, 1978.
- [9] E.Gonzalez-Paradas, M.Villafrance-Sanchez., *J. Tech. Biotechnol.* 1993, 57, 213-216
- [۱۰] اطلاعات آزمایشگاه کنترل کیفیت، شرکت کشت و توسعه دانه‌های روغنی تهران.
- [5] E. Gonzalez-Paradas, M. Villafrance-Sanchez E., Rey- Bueno F., Valverde-Garsia A., Gracia-Rodriguez A., "*Evolution of surface properties in bentonite as afunction of acid and heat treatments*", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 52, 1991, PP.211-218.
- [6] Pesequera C., et.al., "*Passivation of amontmorillonite by the silica created by acid activation*", *J. Mater. Chem.*, 2,(9), 1992. PP. 907-911.