IRANIAN SOCIETY of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Vol. 16, No. 1, Spring 1387/2008

IRANIAN JOURNAL of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

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.*

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال شانزدهم، شمارهٔ ۱، بهار ۸۷، از صفحهٔ ۱۳ تا ۲۰

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

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 فازیXRD مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیز شیمیایی نشان داد که کاتیونهای تعویض‌پذیر مثل K^{+} ، Na^{+} ، 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 (ژیپس) ایجاد شده است ۳) کاهش نسبی نیز در شدت قلهٔ (۰۰۱) مربوط به فاز مونت موریلونیت در اثر فعال سازی اسیدی که ناشی از انحلال تدریجی کاتیونهای لایهٔ هشت وجهی و تخریب جزئی آن است مشاهده شد. به منظور به دست آوردن تغییرات ساختاری بهینه، نمونه‌های فعال شده در رنگبری روغن خوراکی استفاده شدند. نتایج نشان داد که نمونهٔ 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 دهندهٔ آنها یعنی مونت موریلونیت است. واحد ساختاری این کانی از یک لایهٔ هشت وجهی آلومینیومی بین دو لایهٔ چهار وجهی سیلیسی تشکیل شده است [۲،۱]. در لایه‌های هشت وجهی معمولا یونهایی 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 اندازهٔ 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، معمولا 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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]

جانشین یونهای تعویض‌پذیر شده و بخشی از کاتیونهای لایهٔ هشت وجهی نیز حل می‌شوند. شکل‌گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری متخلخل و سطح ویژه بسیار بالا و در نهایت قابلیت جذب بیشتر رس می‌شود [۴].

در عمل فعال‌سازی، معمولاً از اسیدهای سولفوریک یا کلریدریک استفاده می‌شود. به منظور افزایش بازدهی، فرایندهای فعال‌سازی بیشتر در دماهای بالا صورت می‌گیرد. باتوجه به اینکه هر یک از بنتونیت‌ها رفتار متفاوتی را در ارتباط با فعال‌سازی نشان می‌دهند، بنابراین لازم است تا ضمن مطالعهٔ عوامل موثر، شرایط بهینه برای رسیدن به بهترین خواص جذبی آنها با توجه به مسائل اقتصادی فراهم آید [۵]. مطالعات گسترده‌ای برای فعال‌سازی بنتونیت‌ها، شناخت عوامل موثر، و ارتباط آنها با ساختار فیزیکی و شیمیایی بنتونبت فعال شده انجام شده است. در بیشتر مراجع مربوط به فعال‌سازی بنتونیت، عملیات شیمیایی انجام شده با محلول‌های اسیدی در غلظت‌های مختلف، منجر به بهبود ساختار تخلخل و توزیع اندازهٔ 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 بنتونیت‌ها الزاما 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 بهینهٔ فعال‌سازی است [۶]. با توجه به مطالب یاد شده، تغییرات ساختاری ایجاد شده در اثر فعال‌سازی اسیدی بنتونیت قره‌ناز به منظور ارزیابی برای استفاده به عنوان خاک رنگبر مورد مطالعه قرار گرفت.

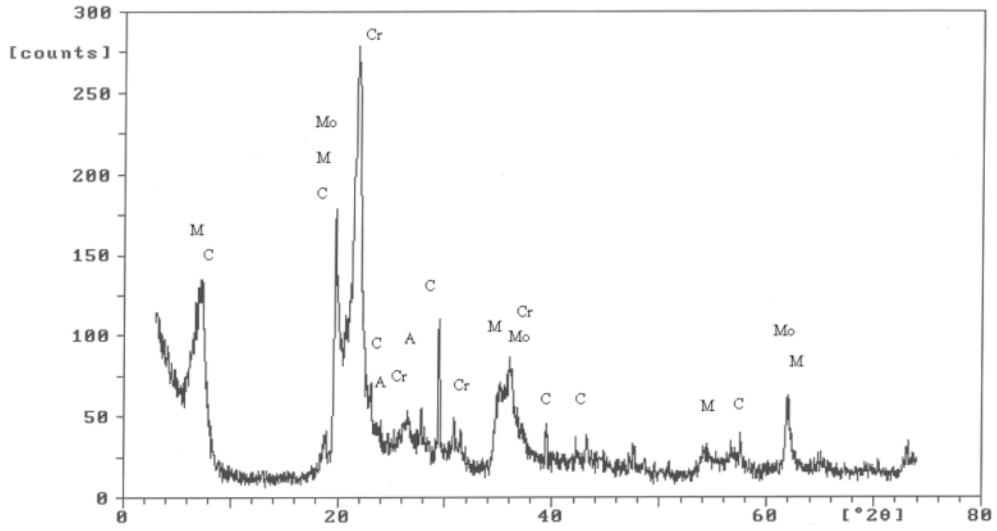
مواد و روشها

نمونهٔ 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 پلاسمای القایی) آنالیز و تعیین شده در جدول ۱ ارائه شده است. کانیهای تشکیل دهندهٔ 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 آلبیت است. از آنجایی که محور C در کانی مونت موریلونیت در اثر واکنش با مولکولهای آلی به ویژه مثل اتیلن گلیکول تا ۱۷/۷A° انبساط می‌یابد و انباشتی از بازتابهای بسیار چشمگیر در صفحهٔ (۰۰۱) در پراش پرتو ایکس ایجاد می‌کند و همچنین گرما دادن در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتیگراد باعث می‌شود که محور C کانی تا حدود ۱۰ $\mathring{A}$ 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. نتیجهٔ به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است که به خوبی وجود کانی مونت موریلونیت را تایید می‌کند [۷].

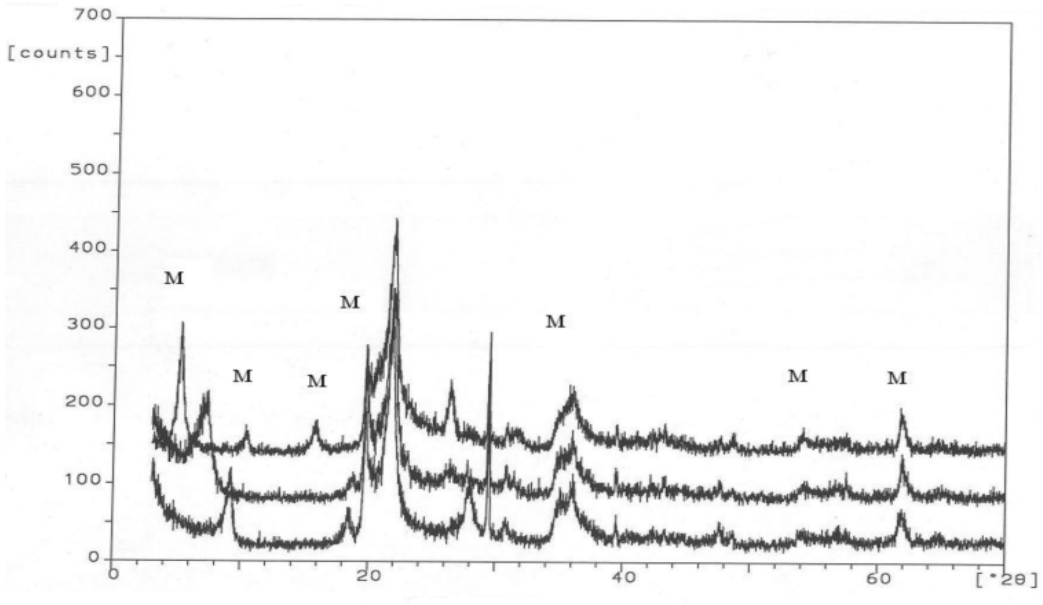
جدول۱ ترکیب شیمیایی بنتونیت قره ناز.

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۶۸/۹۳	SiO_2
۱۱/۱۴	Al_2O_3
۰/۴۱	Na_2O
۰/۵۹	K_2O
۲/۶۸	CaO
۲/۵۴	MgO
۱/۰۸	Fe_2O_3
۰/۱۳	SO_3
۰/۱۲	TiO_2
۱۵/۰۶	L.O.I

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]



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



شکل۲ الگوی پراش پرتو ایکس، از پایین به بالا: نمونهٔ گرما داده شده، نمونهٔ اصلی، نمونه‌ای که تحت تاثیر اتیلن گلیکول قرار گرفته است. M؛ مونتموریلونیت.

در کلیهٔ 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 کارخانهٔ روغن نباتی ناب برای رنگبری تهیه می‌شود استفاده شد.

نمونهٔ خام بنتونیت نخست در آب مقطر قرار گرفت و به مدت یک ساعت بهم زده شد تا به صورت تعلیق درآید، سپس از الک ۲۰۰ گذرانیده و خشک شد. عملیات فعال‌سازی اسیدی با تماس نمونه با محلول‌های 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 $^{\circ}C$ ۹۰ همزده شد و سپس مخلوط سرد شده صاف و رسوب باقی مانده با آب مقطر شستشو داده شد. محلول به دست آمده برای تعیین

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]

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 وسیلهٔ 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 همراه۲٫۴۴ گرم روغن خام رنگبری نشده استفاده شد، و سپس تعلیقیهای 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 (shimadzu۱۲۴۰) در طول موجهای ۴۲۴ nm و ۴۷۶ nm (این دو طول موج با اصلی‌ترین قله‌های جذبی سرشتی روغن همخوانی دارند) بررسی شد. درصد رنگبری با استفاده از معادلهٔ زیر [۹] که در شکل ۵ قدرت رنگبری نمونه‌های فعال شده مشاهده می‌شود، محاسبه شد.

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

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

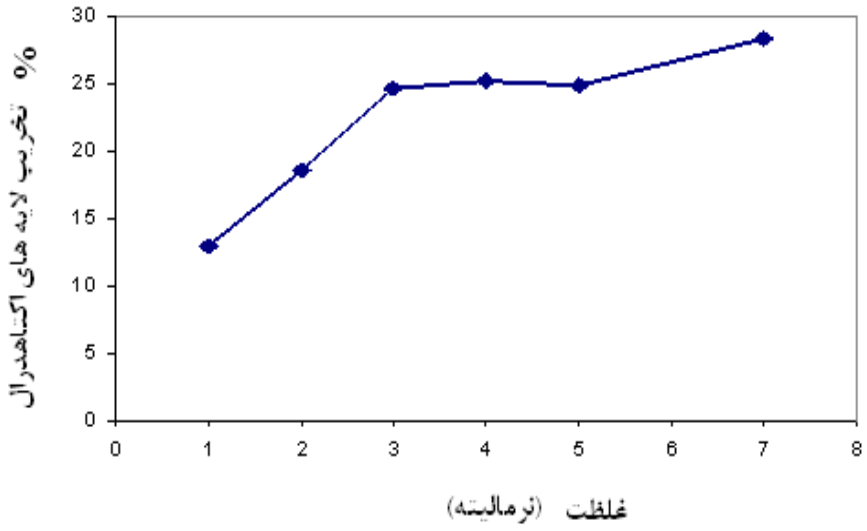
Ts = مجموع عبوری روغنی که یک مرتبه با بنتونیت اسیدی استاندارد وارد عمل شده بود.

T0 = 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 فعال‌سازی نمونهٔ 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 جدول۳ 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 نمونهٔ خام محاسبه شد، در شکل ۳ مشاهده می‌شود.

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 لایه‌های هشت وجهی در غلظتهای متفاوت اسیدی.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]

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

غلظت‌اسید (بهنجار شده)	نمونهٔ خام	۱	۲	۳	۴	۵	۷
نوع اکسید	درصد اکسید						
Fe_2O_3	۱٫۰۸	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_2O_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_2O	۰٫۴۱	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۲۹
K_2O	۰٫۵۹	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰	۰٫۴۰

بحث و بررسی

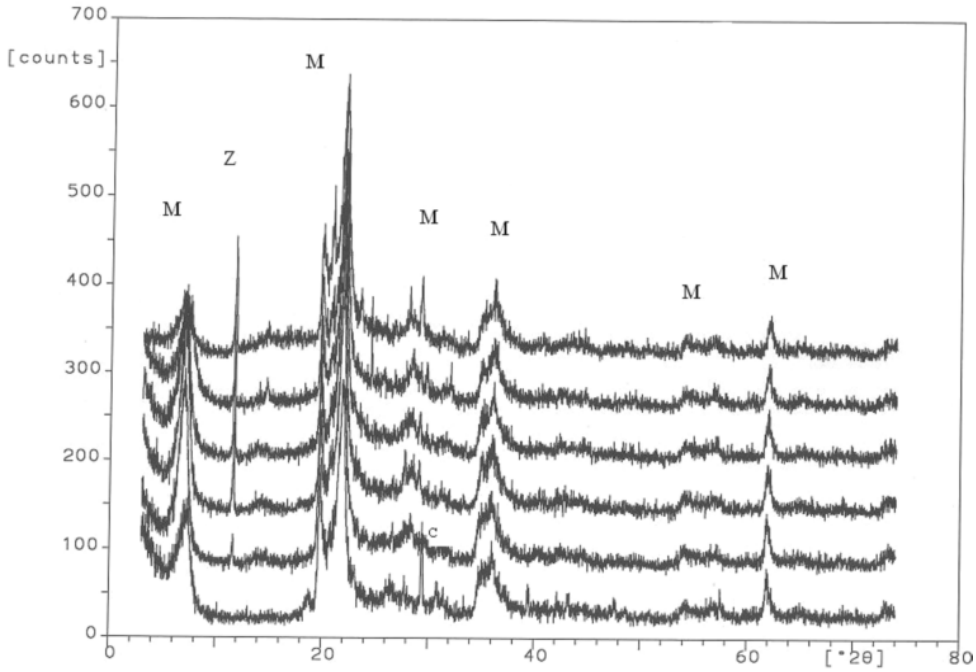
چنانکه در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در صد اکسیدهای سدیم، پتاسیم، و کلسیم پس از کاهش اولیه در بهنجاریهای بالاتر اسید، تقریبا ثابت ماند به خاطر تعویض‌پذیر بودن کاتیونهای این اکسیدهاست که چون با قدرت نسبتا کمتری به شبکه متصل هستند آسانتر از کاتیونهای دیگر در معرض حملهٔ اسیدی قرار می‌گیرند [۴]. لازم به یادآوری است که معمولا 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 لایهٔ هشت وجهی یعنی آهن، آلومینیوم، و منیزیوم که خروج آنها موجب تخریب این لایه می‌شود، رفتاری متفاوت با کاتیونهای تعویض‌پذیر نشان می‌دهند. بنابر نتایج به دست آمدهٔ جدول ۲، مقدار این عناصر به صورت اکسید تا غلظت ۳ نرمال اسید روند رو به کاهشی را نشان می‌دهد، در محدودهٔ ۳-۵ نرمال اسید مقدار آن تقریبا 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 شبکهٔ مونت موریلونیت بستگی دارد و باتوجه به اینکه پیوند کاتیونهای لایهٔ هشت وجهی با شبکه کانی قویتر است، مقاومت بیشتری در مقابل حملهٔ اسیدی از خود نشان می‌دهند، و به همین دلیل است که با افزایش غلظت اسید، میزان کاتیونهای خروجی لایهٔ 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 لایهٔ 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 مطالعهٔ تغییرات ایجاد شده در ساختار بنتونیت در اثر فعال‌سازی، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های خام و فعال شده با اسید سولفوریک مورد بررسی قرارگرفتند. نتاج 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 ژیپس و در نهایت کاهش نسبی در شدت قلهٔ سرشتی فاز مونت موریلونیت به صفحهٔ (۰۰۱) می‌شود. در واقع فاز کلسیت در محیط اسیدی به راحتی حل می‌شود. تشکیل فاز ژیپس 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 ژیپس افزوده می‌شود. این موضوع باتوجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ نیز که نشان دهندهٔ افزایش نسبی CaO در غلظت بالای اسیدی است تایید می‌شود.

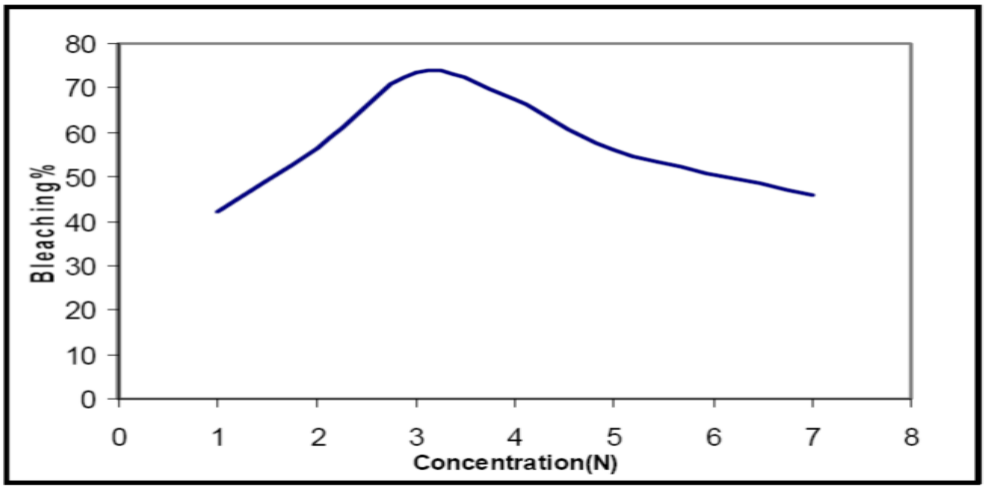
در نهایت کاهش شدت قلهٔ سرشتی کانی مونت موریلونیت با افزایش غلظت اسید نیز ناشی از تخریب لایهٔ هشت وجهی است، هر چند ساختار مونت موریلونیت اصولاً تغییر چشمگیری نکرده است. البته این پدیده در مطالعات انجام شده دیگر نیز مشاهده شده است [۵].

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.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]



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



شکل۵ اثر غلظت اسید سولفوریک در نمونه‌های فعال شده بر قدرت رنگبری.

مراجع

[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

[3] Siti, *"Ceramic Technology"*, Vol.1: Raw Materials. Siti Ceramic Rrsearch 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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]

[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.

[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.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-06-27]