

مطالعه آزمایشگاهی تأثیر آسیا کنی گلوله‌ای بر ساختار و قدرت رنگبری بنتونیت برای تولید خاک رنگبر

سید محمد صادق حسینی*⁺

رفسنجان، دانشگاه ولی عصر (عج)، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

امیر صرافعی

کرمان، دانشگاه شهید باهنر، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی

مجید طهمورسی

کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، پژوهشکده مواد

چکیده: در این پژوهش تأثیر آسیا کنی گلوله‌ای روی ساختار و قدرت رنگبری یک نمونه بنتونیت استان کرمان بررسی شد. نمونه بنتونیت به طور عمده شامل مونتموریلونیت و همچنین مقدار کمی ناخالصی بود. نمونه توسط یک آسیای گلوله‌ای پرانرژی آسیا شد و ویژگی‌های ساختاری آن به کمک روش‌های پراش پرتو ایکس، فلورسانس پرتو ایکس، طیف سنجی تبدیل فوری به فروسرخ و میکروسکوپ الکترونی به دست آمد. توزیع اندازه ذره و همچنین مساحت سطح ویژه نیز به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که بر اثر آسیا کنی گلوله‌ای، نظم و شکل بلوری رس تغییر کرده است. با افزایش زمان آسیا، شکستگی و بی‌نظمی‌های بیشتری در ساختار نمونه اتفاق افتاده است. افزون بر این، پس از آسیا کنی گلوله‌ای اندازه ذره‌های بنتونیت حتی تا اندازه‌های نانومتری نیز کم شده لیکن تا حدودی این ذره‌های بسیار ریز به هم چسبیده و مجتمع شده‌اند. بر اثر کاهش اندازه ذره‌های بنتونیت، مساحت سطح ویژه آن نیز نسبت به حالت طبیعی افزایش یافته است. آزمایش رنگبری روغن به وسیله بنتونیت آسیا شده و بنتونیت اسیدی شده در یک فرایند ناپیوسته انجام گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که هر دو نمونه اصلاح شده قدرت بالایی در رنگبری دارند. به همین دلیل با در نظر گرفتن شرایط آزمایشگاهی به کار رفته، روش آسیا کنی گلوله‌ای به منظور تولید خاک رنگبر پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت، مونتموریلونیت، آسیای گلوله‌ای با انرژی زیاد، خاک رنگبر.

KEY WORDS: Bentonite, Montmorillonite, High energy ball mill, Bleaching earth.

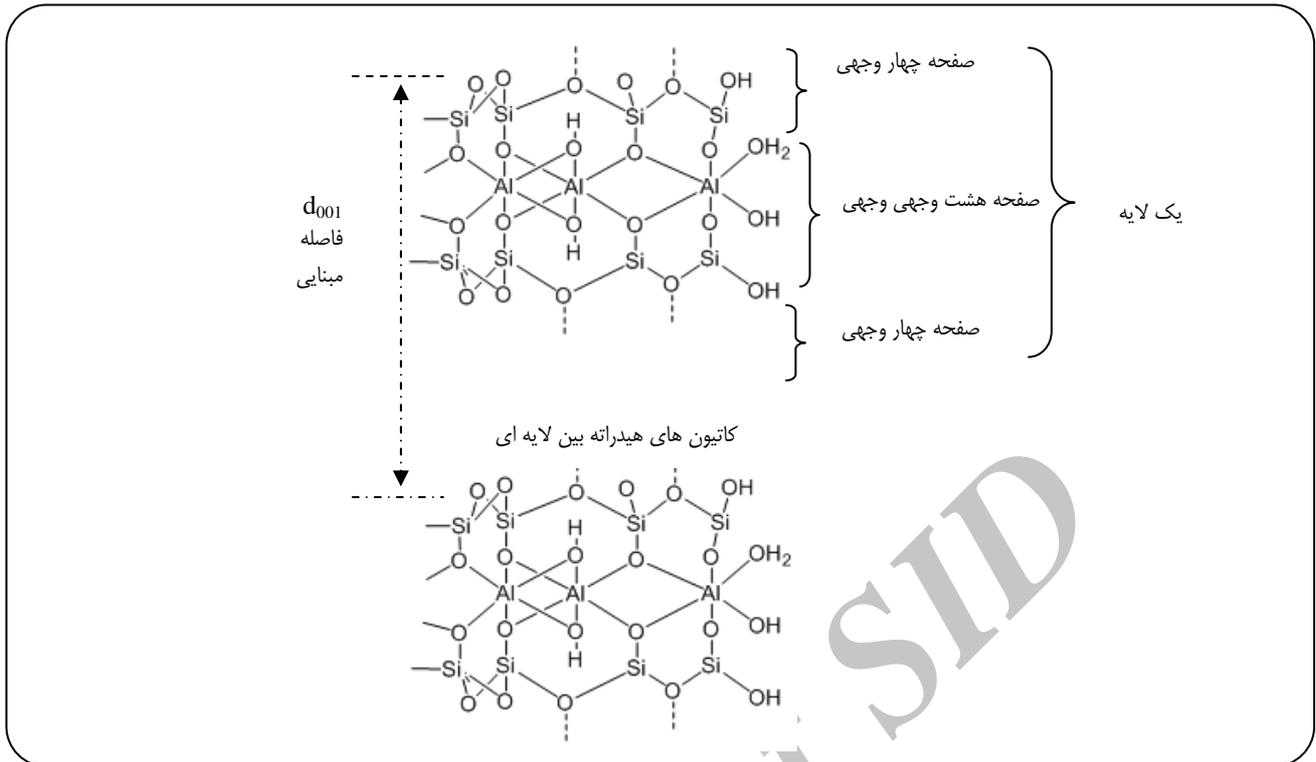
مقدمه

افزون بر مونتموریلونیت به‌عنوان کانی اصلی، کانی‌های غیر رسی مانند کوارتز، فلدسپار، کلسیت، ژپس و کانی‌های رسی دیگری مانند کائولینیت، ایلیت، و غیره یافت می‌شود [۱]. هر بنتونیت

کانی اصلی تشکیل دهنده ماده معدنی بنتونیت، مونتموریلونیت است. البته دیگر کانی‌های گروه اسمکتیت نیز می‌توانند از اجزای بنتونیت باشند. به طور معمول در بنتونیت استخراج شده

*E-mail: chehosseini@gmail.com

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- نمایی از ساختار بلوری مونتموریلونیت.

به هنگام قرار گرفتن در آب شناسایی می‌شود. در این نمونه، کلسیم عمده کاتیون بین لایه‌ای مونتموریلونیت است و به همین دلیل بنتونیت کلسیمی نام دارد [۳].

بنتونیت‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند نرم بودن، تورم‌پذیری، سطح ویژه بالا، کلوییدی بودن، چسبندگی، جذب بودن و غیره کاربردهای متنوعی در صنعت پیدا کرده‌اند [۱]. رنگبری روغن‌های خام خوراکی و یا صنعتی یکی از مهمترین کاربردهای بنتونیت است. در بیشتر موردها، کارهای فیزیکی و شیمیایی روی بنتونیت انجام گرفته و اغلب از بنتونیت فرآوری شده به عنوان خاک رنگبر استفاده می‌شود [۴].

پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه افزایش قدرت رنگبری بنتونیت‌ها انجام شده که از آن جمله می‌توان به عملیات اسیدی اشاره کرد. در بیشتر این فعالیت‌ها، شرایط بهینه عملیاتی به منظور افزایش ویژگی‌های سطحی، قدرت جذب و بهبود ویژگی‌های کاتالیستی بنتونیت ارایه شده است. شرایط عملیاتی همچون غلظت اسید، زمان عملیات، دمای عملیات، نسبت بنتونیت به اسید و همچنین ویژگی‌هایی همچون کیفیت فرآورده از نظر راحتی صاف کردن در هنگام مصرف، اندازه ذره‌ها،

بسته به نوع کاربرد، به کیفیت و کمیت مونتموریلونیت آن بستگی دارد. مونتموریلونیت یک نوع آلومینیم سیلیکات آبدار است که هر ذره آن از روی هم قرار گرفتن لایه‌هایی فشرده با نظم مشخص تشکیل شده است. هر لایه شامل یک صفحه هشت وجهی و چهار وجهی اصلی آلومینیم در میان دو صفحه چهار وجهی و کاتیون‌های اصلی سیلیسیم می‌باشد. در طبیعت ممکن است برخی از کاتیون‌های آلومینیم سه ظرفیتی با کاتیون‌های دیگری با ظرفیت پایین‌تر مانند منیزیم جابه‌جا شوند. این پدیده باعث می‌شود مقداری بار منفی موازنه نشده روی سطح لایه‌ها شکل گیرد. این بار منفی با جذب کاتیون‌هایی با قابلیت هیدراته شدن که به طور عمده کلسیم و سدیم می‌باشند در بین لایه‌ها خنثی می‌شود [۲-۳]. شکل ۱ نمایی از ساختار بلوری مونتموریلونیت را نشان می‌دهد.

دو نوع عمده بنتونیت شناسایی شده است. نوع اول آن که مقدار زیادی آب جذب کرده و متورم می‌شود و در سوسپانسیون‌های رقیق پایدار مانده و به صورت ژله‌ای در می‌آید. در این نمونه بنتونیت، سدیم عمده کاتیون بین لایه‌ای مونتموریلونیت است و به همین دلیل بنتونیت سدیمی نام دارند. نوع دوم بنتونیتی است که کمتر از نوع اول آب جذب می‌کند و با نشست تند و تورم کم

عملیات اسیدی

عملیات اسیدی بدین صورت انجام گرفت که ۵ گرم بنتونیت طبیعی درون بالن ریخته شده و سپس ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. مخلوط بنتونیت و اسید با غلظت‌های متفاوت اسید (۲، ۴، ۶ و ۷ مولار) به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس هم زده شد. برای جلوگیری از تبخیر اسید و تغییر غلظت آن در زمان آزمایش از رفلاکس استفاده شد. پس از خاتمه واکنش محتوی بنتونیت و اسید داغ به مدت چند دقیقه خنک شده و توسط کاغذ صافی صاف شد. مواد روی کاغذ صافی چندین بار به وسیله آب مقطر شسته شده و پس از هر بار شستن دوباره صاف شد تا کلیه یون‌های Cl^- و کاتیون‌های (منیزیم، آلومینیم، آهن، کلسیم، سدیم) حل شده رس توسط اسید به طور کامل از مخلوط حذف شوند. نمونه‌های صاف شده جمع‌آوری شده و برای خشک شدن درون آون در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار داده شدند.

آنالیز ساختاری

آزمایش تورم بر طبق ASTM D5890 و تجزیه شیمیایی بنتونیت طبیعی به کمک دستگاه طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل Advantx ARL انجام گرفت. به منظور بررسی کانی شناسی و بلوری نمونه‌ها از دستگاه طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Advanced BrukerD₈ در شرایط ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر، با لوله مس و با سرعت یک درجه ۲θ در هر دقیقه استفاده شد. طیف‌های فروسرخ نمونه‌ها به کمک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل Thermo Scientific IS 10 به دست آمد.

توزیع اندازه ذره بر اساس تابع چگالی احتمال اندازه ذره و تابع توزیع تجمعی اندازه ذره، به روش اندازه‌گیری لیزری (LPSA) و به کمک دستگاه مدل Fritsch Particle Sizer ANALYSETTE 22 تعیین شدند. ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه‌ها، با استفاده از روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس اندازه‌گیری شد [۱۷]. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و به کمک دستگاه Hitachi Japan S-4160 به دست آمد. سطح ویژه نمونه‌ها به کمک جذب نیتروژن و هم‌دمای BET به وسیله دستگاه BEL Japan, Inc. به دست آمد.

میزان نگهداری روغن و پایداری خاک در زمان نگهداری و انبار از مهمترین موضوع‌های این پژوهش‌ها می‌باشد [۱۱ - ۵]. اگر چه عملیات اسیدی در بیشتر موردها به تولید یک فرآورده‌ی خوب منجر می‌شود اما این عملیات وقت گیر و پرهزینه بوده و در غلظت‌های بالای اسید، زیان‌هایی برای محیط زیست دارد. به تازگی در تعدادی از مطالعه‌ها، تأثیر آسیای گلوله‌ای پر انرژی بر ذره‌های کانی‌های رسی بررسی شده است که بیشتر پژوهش‌ها روی تغییر ویژگی‌های ساختاری کائولینیت [۱۲]، تالک [۱۳]، و البته در موردهایی روی مونتوریلونیت [۱۵، ۱۴] است. ولی در هیچکدام بر روی رنگبری پژوهش انجام نشده است.

هدف از این پژوهش آن است که از یک نمونه بنتونیت استان کرمان (معدن خیر آباد) به کمک آسیای گلوله‌ای با انرژی زیاد و بدون عملیات اسیدی، خاک رنگبر با کارایی و کیفیت مطلوب به دست آید.

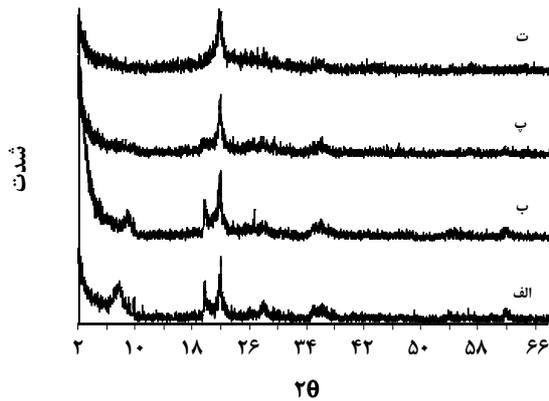
بخش تجربی

نمونه برداری

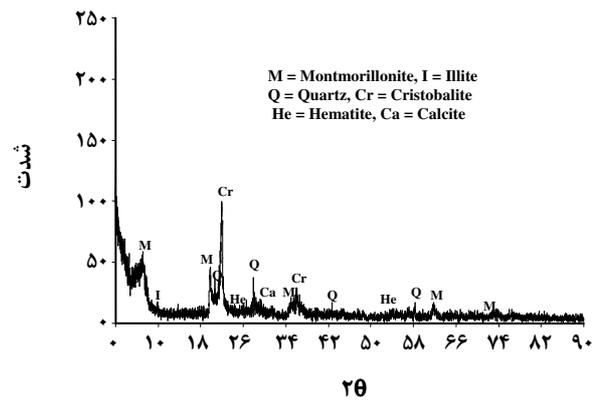
ابتدا یک نمونه بنتونیت از معدن خیر آباد استان کرمان تهیه شد. طبق ارزیابی‌های انجام گرفته بنتونیت این معدن بهترین کیفیت را نسبت به دیگر معادن استان کرمان دارد و بنتونیت آن دارای ۶۵ درصد مونتوریلونیت است [۱۷، ۱۶]. نمونه به دست آمده به وسیله سنگ شکن ساده‌ای مورد خردایش قرار گرفته و سپس آسیا شد به طوری که به تقریب ۸۰ درصد نمونه نرم شده از الک ۲۰۰ مش (۷۴ میکرون) عبور کردند. در این پژوهش از آسیای مدل Cross Beater Mill SK100 استفاده شد. نمونه پودر شده درون آون و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

آسیاکنی گلوله‌ای

به منظور انجام آسیاکنی گلوله‌ای، از آسیای گلوله‌ای با حرکت سیاره‌ای مدل Fritsch-p6, Germany و با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. جرم ماده ریخته شده در آسیای گلوله‌ای ۳۰ گرم بوده و همچنین اندازه قطر گلوله‌ها (یک سانتیمتر) و تعداد آنها (۱۰ عدد) برای همه آزمایش‌ها یکسان در نظر گرفته شد. شایان گفتن است در این مقاله بنتونیت نرم شده با آسیای معمولی با واژه بنتونیت طبیعی و بنتونیت تحت تأثیر آسیای گلوله‌ای با واژه بنتونیت آسیا شده شناخته می‌شوند.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس بنتونیت (الف) طبیعی، (ب) ۳۰ دقیقه آسیا (پ) ۶۰ دقیقه آسیا، (ت) ۱۲۰ دقیقه آسیا



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس بنتونیت طبیعی.

تأثیر آسیا کنی گوله ای

شکل ۳ نتیجه‌های پراش اشعه ایکس نمونه در زمان‌های گوناگون آسیای گوله‌ای را نشان می‌دهد. عملیات شدید مکانیکی توسط آسیای گوله‌ای، بلورهای مونتموریلونیت را دچار دگرگونی‌های ویژه‌ای می‌کند. همان‌گونه که از الگوهای پراش مشخص است، شدت پیک ۰۰۱ که مشخصه اصلی بلوری و نظم لایه‌ای مونتموریلونیت می‌باشد با افزایش زمان آسیای گوله‌ای در حال کاهش است و پس از ۲ ساعت آسیای گوله‌ای این پیک به تقریب از بین رفته است. این کاهش شدت همراه با افزایش پهنای پیک بوده است. همچنین با افزایش زمان آسیای گوله‌ای، شدت پیک‌های مربوط به نظم صفحه‌های هشت وجهی و چهار وجهی نیز در حال کاهش است که این موضوع نشان دهنده تغییر ایجاد شده در ساختار لایه‌های (۲:۱) مونتموریلونیت و گسستگی آنها است. البته عکس‌های میکروسکوپ الکترونی، (شکل ۱۰) تأییدی بر این نتیجه است. جدول ۱ برخی ویژگی‌های بلوری مونتموریلونیت در زمان‌های گوناگون آسیای گوله‌ای را نشان می‌دهد.

این نتیجه‌ها بیانگر کاهش مرتبه بلوری و بی‌ثباتی‌های ساختاری مونتموریلونیت پس از آسیای گوله‌ای است. همچنین بعد از ۲ ساعت آسیای گوله‌ای، تغییر ایجاد شده در الگوهای پراش اشعه ایکس در زاویه‌های بین ۲۰ تا ۳۰ درجه ۲θ تا حدودی نشان دهنده آمورف شدن ساختار مونتموریلونیت است. تنها پیکی که دستخوش تغییرهای آنچنانی نشده مربوط به کانی کریستوبالیت است که به میزان کمی همراه با کانی مونتموریلونیت در نمونه وجود دارد.

آزمایش رنگبری

در آزمایش رنگبری ابتدا ۱ گرم بنتونیت به همراه ۲۵ میلی لیتر روغن خام (روغن سویا تهیه شده از شرکت گلناز کرمان) درون یک ارلن ریخته شده و سپس به وسیله یک گرمکن و مگنت مخلوط رس و روغن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت نیم ساعت هم زده شد. به کمک سانتریفیوژ روغن رنگبری شده به طور کامل صاف شده و جمع‌آوری شد. برای ارزیابی رنگبری، جذب روغن رنگبری شده به دست آمده، توسط دستگاه طیف سنج نور مرئی - فرابنفش مدل Spectrophotometer UV-120-02 Shimadzu اندازه‌گیری شد. درصد رنگبری در طول موج جذب بیشینه ($\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$) از معادله (۱) محاسبه شد.

$$\text{درصد رنگبری} = \frac{A^0 - A}{A^0} \times 100 \quad (1)$$

که A^0 مقدار جذب روغن خام و A مقدار جذب روغن رنگبری شده در طول موج λ_{max} است.

نتیجه‌ها و بحث

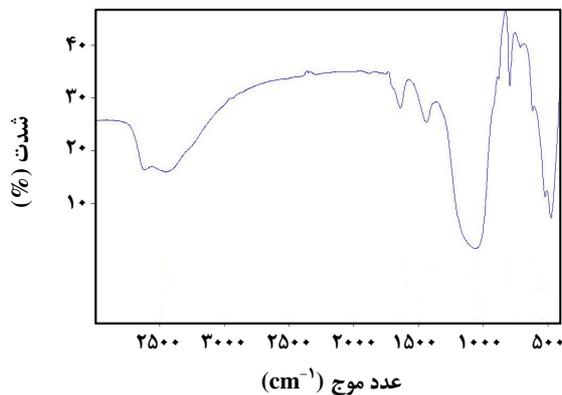
ارزیابی بنتونیت طبیعی

الگوی پراش اشعه ایکس بنتونیت طبیعی در شکل ۲ نشان داده شده است.

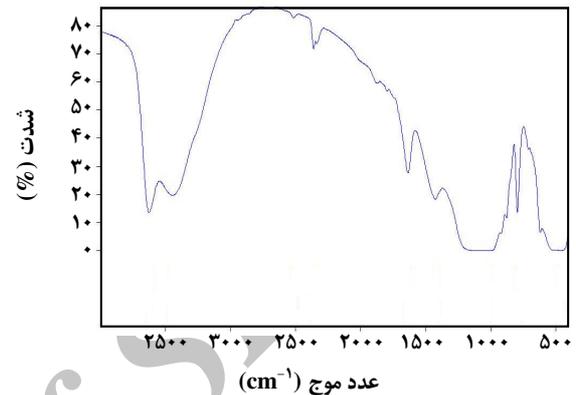
در این نمونه، به همراه مونتموریلونیت مقداری ایلیت، کوارتز، کریستوبالیت، هماتیت و کلسیت وجود دارد. تجزیه شیمیایی بنتونیت طبیعی در ردیف اول جدول ۳ آورده شده است. درصد سدیم نمونه بیشتر از کلسیم آن است و این بیان می‌کند که بنتونیت تهیه شده از نوع سدیمی است و میزان تورم بالای آن که ۲۵ میلی لیتر در ۲ گرم رس خشک است نیز این مسئله را تأیید می‌کند.

جدول ۱- ویژگی‌های بلوری پیک ۰۰۱ مونتموریلونیت.

زمان (دقیقه)	۰ دقیقه	۳۰ دقیقه	۶۰ دقیقه	۱۲۰ دقیقه
شدت پیک ۰۰۱ (counts)	۴۵/۶	۳۱/۷	۱۰/۲	۲/۵
موقعیت پیک ۰۰۱ (2θ)	۷/۹	۸/۳	۸/۷	۸/۹
فاصله مبنایی d ₀₀₁ (nm)	۱/۱۱	۱/۰۱	۰/۹۶	۰/۹۱



شکل ۵ - طیف فرسرخ بنتونیت دو ساعت آسیا شده.



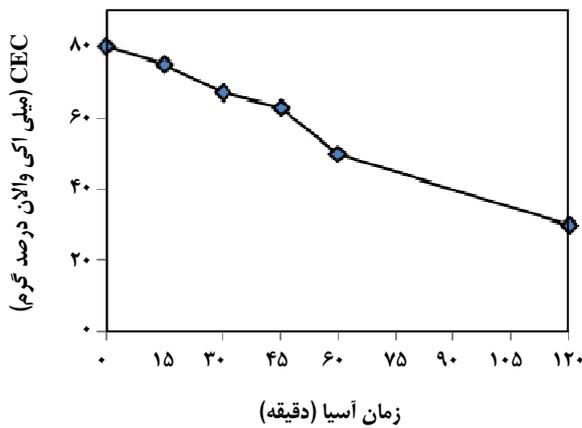
شکل ۴ - طیف فرسرخ بنتونیت طبیعی.

در نمونه آسیا شده با آسیای گلوله‌ای، پیک 3625 cm^{-1} به علت از پیوند OH با کاتیون‌های صفحه اکتا هدرال و پیک 1640 cm^{-1} به علت H-OH کاهش یافته است. این مطلب به علت ضعیف شدن پیوند گروه‌های هیدروکسیل است. شدت پیک 621 cm^{-1} که معرف اتصال Al-O-Al در صفحه هشت وجهی است نیز کاهش یافته که نشان می‌دهد آسیای گلوله‌ای باعث تخریب صفحه هشت وجهی شده است. پیک 522 cm^{-1} که مربوط به اتصال Si-O-Al است تا حدودی کاهش یافته است. این نتیجه نشان می‌دهد که بی‌نظمی‌ها و گسستگی‌هایی بین صفحه چهار وجهی و صفحه هشت وجهی لایه‌های ۲ به ۱ مونتموریلونیت اتفاق افتاده است. این مطلب نشان دهنده‌ی کاهش تناوب عمودی لایه‌های مونتموریلونیت در جهت ۰۰۱ است.

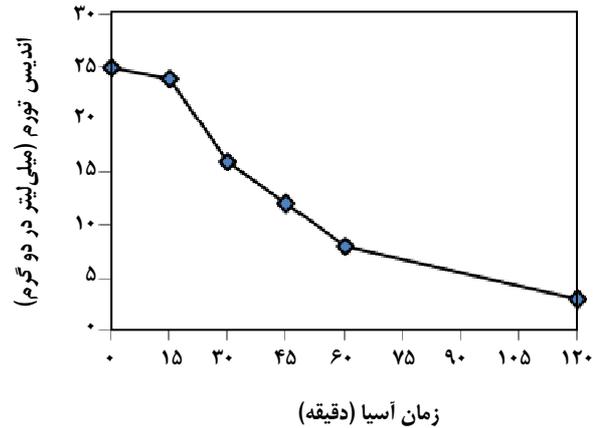
شکل‌های ۶ و ۷ تغییرهای اندیس تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی (CEC) نمونه را در زمان‌های گوناگون آسیای گلوله‌ای نشان می‌دهد.

همان گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان آسیا تورم نمونه کاهش می‌یابد. ذره‌های مونتموریلونیت در حالت اولیه به مقدار زیادی آب جذب می‌کنند به طوری که بعد از ۲۴ ساعت اندیس تورم آن به ۲۵ میلی لیتر در ۲ گرم رس خشک رسیده است. اما وقتی رس

شکل‌های ۴ و ۵ طیف‌های فرسرخ بنتونیت طبیعی و بنتونیت پس از ۲ ساعت آسیای گلوله‌ای را نشان می‌دهد. طیف‌های فرسرخ بیانگر تغییرهای ساختاری مونتموریلونیت پس از آسیا کنی گلوله‌ای است. در طیف‌های فرسرخ بنتونیت طبیعی پیک‌های 3625 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیلی هستند که با کاتیون‌های صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت پیوند داده‌اند، پیک‌های 3448 و 1640 مربوط به پیوند H-OH ناشی از ملکول‌های آب جذب شده در سطوح مونتموریلونیت است. پیک 1039 مربوط به پیوند Si-O-Si در صفحه چهاروجهی مونتموریلونیت است. پیک 917 مربوط به گروه AlAlOH صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت است. البته پیک 836 و 725 و پیک 836 نیز دیده می‌شود که مربوط به گروه AlFeOH صفحه هشت وجهی و گروه AlMgOH صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت می‌شود که نشان می‌دهد افزون بر آلومینیم، تعدادی از کاتیون‌های منیزیم و آهن نیز در صفحه هشت وجهی وجود دارد. پیک 621 مربوط به پیوند Al-O-Al صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت و پیک‌های 522 و 467 مربوط به پیوند Si-O-Al و نشان دهنده اتصال صفحه چهار وجهی و صفحه هشت وجهی مونتموریلونیت است.



شکل ۷- تغییر ظرفیت تعویض کاتیونی بنتونیت در زمان‌های گوناگون آسیای گلوله‌ای.



شکل ۶- تغییر اندیس تورم بنتونیت در زمان‌های گوناگون آسیای گلوله‌ای.

ذره‌های زیر ۲۰ میکرون بسیار افزایش یافته است. قطر متوسط جرمی در این حالت به ۴/۵۶ میکرون رسیده است. تعدادی از پارامترهای استاندارد استخراج شده از نمودارهای توزیع اندازه ذره به کمک لیزر در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲ نشان می‌دهد در بنتونیت طبیعی، ۱۰ درصد حجمی ذره‌ها زیر ۰/۹۵۵ میکرون هستند ولی در بنتونیت آسیا شده ۱۰ درصد حجمی ذره‌ها زیر ۰/۸۰۵ میکرون می‌باشند. این مسئله نشان می‌دهد که ریز شدن ذره‌ها در اندازه‌های زیر میکرونی نیز اتفاق افتاده است که این مطلب در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نیز نشان داده شده است. ۵۰ درصد ذره‌های بنتونیت طبیعی زیر ۷/۱۶۹ میکرون هستند ولی ۵۰ درصد ذره‌های بنتونیت آسیا شده زیر ۲/۷۱۶ می‌باشند. ۹۰ درصد ذره‌های بنتونیت طبیعی زیر ۹۳/۸۷ میکرون اندازه دارند و این درحالی است که ۹۰ درصد ذره‌های بنتونیت آسیا شده با آسیای گلوله‌ای، زیر ۸/۷۲ میکرون قرار دارند. نسبت سطح به حجم بنتونیت طبیعی ۲/۲۷۵ متر مربع بر سانتیمتر مکعب است ولی این نسبت برای بنتونیت در اثر آسیای گلوله‌ای به ۳/۷۱۲ متر مربع بر سانتیمتر مکعب رسیده است که بر افزایش سطح ذره‌های بنتونیت آسیا شده دلالت دارد.

شکل ۱۰ که شامل دو قسمت الف و ب است، مقایسه عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بنتونیت طبیعی (سمت راست) و بنتونیت آسیا شده به مدت ۱۲۰ دقیقه (سمت چپ) را نشان می‌دهد. هر قسمت مربوط به یک بزرگنمایی خاص است. مقایسه شکل‌ها نشان دهنده تغییر شکل و البته ریزتر شدن ذره‌های بنتونیت بعد از آسیا کنی گلوله‌ای است. ریزتر شدن ذره‌ها در اندازه‌های گوناگونی

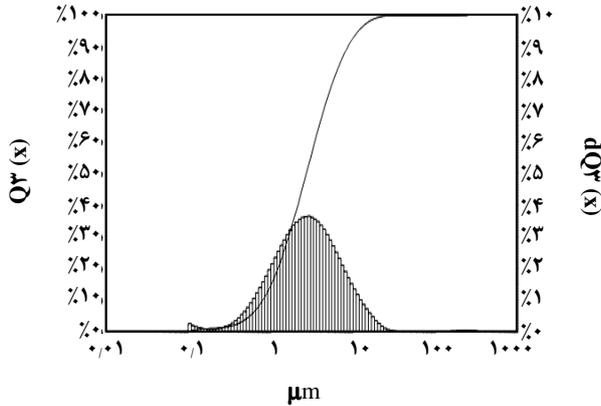
تحت تأثیر آسیای گلوله‌ای با انرژی بالا قرار می‌گیرد، قدرت جذب آب آن کاهش می‌یابد به طوری که بعد از ۲ ساعت آسیای گلوله‌ای اندیس تورم آن به عدد ۳ رسیده است. ظرفیت تعویض کاتیونی مونتموریلونیت در حالت اولیه ۸۰ میلی اکی والان در ۱۰۰ گرم می‌باشد. عملیات شدید مکانیکی توسط آسیای گلوله‌ای باعث کاهش این ویژگی آن شده طوری که بعد از ۲ ساعت آسیا، به عدد ۳۰ رسیده است. بار منفی در رس‌ها ناشی از جانشینی‌های ایزو مورفی (بار دائمی) و یا شکسته شدن پیوندهای اطراف لبه‌های واحدهای آلومینا - سیلیکا (بار موقت) می‌باشد. عمده بار منفی در مونتموریلونیت بار دائمی و مربوط به جانشینی‌های انجام گرفته درون بلورهای رس است. تخریب ساختار بلوری مونتموریلونیت توسط آسیای گلوله‌ای باعث کاهش قدرت جذب آب و کاهش بار منفی دائمی رس می‌شود که نتیجه‌های تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی (شکل‌های ۶ و ۷) نشان دهنده این موضوع است. شکل‌های ۸ و ۹ تابع چگالی احتمال اندازه ذره و تابع توزیع تجمعی اندازه ذره نمونه طبیعی و نمونه پس از ۲ ساعت آسیای گلوله‌ای را نشان می‌دهد.

تابع چگالی احتمال اندازه ذره بنتونیت طبیعی دارای گستردگی زیادی است و دارای دو مقدار بیشینه، یکی ۲/۶۶ میکرون و دیگری ۹۳/۳۶ میکرون است. قطر متوسط جرمی ۲۶/۶۵ میکرون می‌باشد. تابع چگالی احتمال اندازه ذره بنتونیت آسیا شده (آسیای گلوله‌ای) به صورت توزیع نرمال در آمده است و یک بیشینه در ۳/۴۴ میکرون دیده می‌شود. از شکل مشخص است که ذره‌های بنتونیت آسیا شده ریزتر شده‌اند چنانچه که درصد حجمی

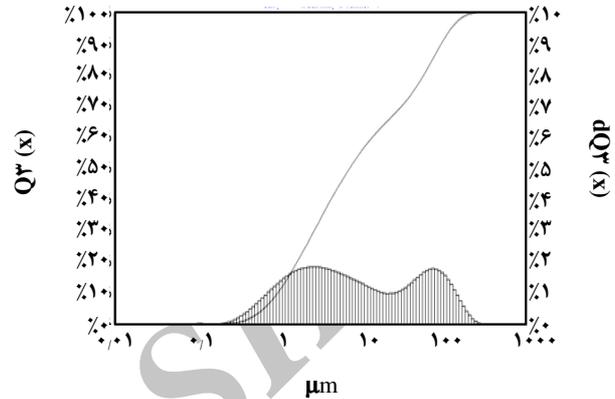
جدول ۲- پارامترهای استاندارد استخراج شده از نمودارهای توزیع اندازه ذره بنتونیت طبیعی و بنتونیت آسیا شده.

نمونه	$Q^3(x) [10\%]$	$Q^3(x) [50\%]$	$Q^3(x) [90\%]$	M^2/cm^3
طبیعی	۰٫۹۵۵	۷٫۱۶۹	۹۳٫۷۸۷	۲٫۳۷۵
آسیا شده	۰٫۸۰۵	۲٫۷۱۶	۸٫۷۲	۳٫۷۱۲

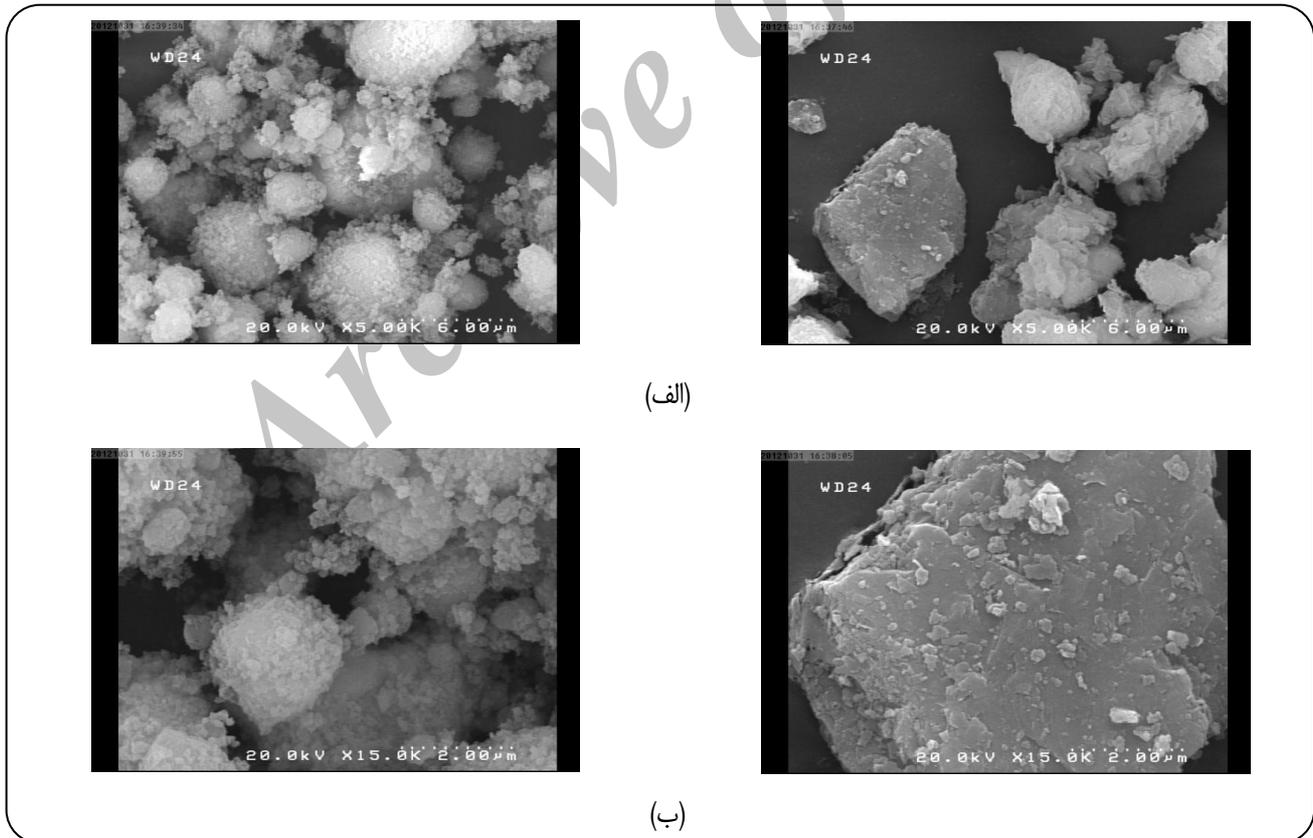
اندازه بر حسب میکرون است



شکل ۹- تابع چگالی احتمال اندازه ذره و تابع توزیع تجمعی اندازه ذره بنتونیت آسیا شده به مدت ۲ ساعت.



شکل ۸- تابع چگالی احتمال اندازه ذره و تابع توزیع تجمعی اندازه ذره بنتونیت طبیعی.



شکل ۱۰- عکس‌های میکروسکوپ الکترونی بنتونیت (سمت راست) و بنتونیت آسیا شده (سمت چپ).

جدول ۳- تجزیه شیمیایی بنتونیت طبیعی و بنتونیت‌های فعال شده با اسید در غلظت‌های گوناگون اسید (۲،۴ و ۶ مولار).

نمونه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI*	CEC
طبیعی	۶۷,۳۲	۱۴,۹۲	۴	۲,۸	۱,۶۸	۲,۳۳	۰,۴۴	۵,۸۲	۸۰
۲ مولار	۷۱	۱۳,۷۶	۳,۸	۲,۳	۱,۵۴	۱,۸۶	۰,۴۳	۵,۵	۶۵
۴ مولار	۷۵,۵	۱۱,۴۳	۳,۵	۱,۶	۱,۴	۱,۴۸	۰,۴۱	۵,۲	۵۲
۶ مولار	۷۸	۱۰,۴	۲,۹	۱,۱	۱,۲۱	۰,۹۳	۰,۳۸	۵	۳۲

*Loss on Ignition

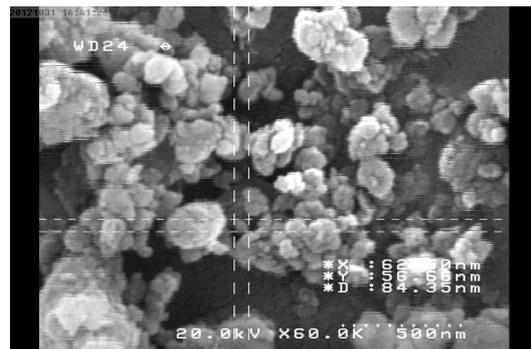
لایه‌های ۲ به ۱ مونتوریلونیت نیز حل می‌شوند. در اثر این فرایند تعداد زیادی گروه‌های فعال اسیدی (اعم از لویس و برونستد) درون مونتوریلونیت شکل می‌گیرد. درصدهای CaO، K₂O و Fe₂O₃ نیز کاهش یافته که نشان‌دهنده تأثیر اسید روی کانی‌های همراه مونتوریلونیت در بنتونیت است. رشد نسبی درصد SiO₂ در بنتونیت با توجه به افزایش غلظت اسید نشان می‌دهد که کاتیون‌های سیلیس صفحه چهار وجهی مونتوریلونیت خیلی تحت تأثیر اسید قرار نمی‌گیرند. شکل ۱۲ شمایی از عملیات اسیدی بروی مونتوریلونیت را نشان می‌دهد.

جدول ۴ سطح ویژه نمونه طبیعی، نمونه آسیا شده و نمونه اسیدی شده را نشان می‌دهد. افزایش سطح ویژه بنتونیت آسیا شده از ۳۳ m²/g به ۵۳ m²/g به طور عمده مربوط به ریز شدن ذره‌ها است، در حالی که سطح ویژه در نمونه اسیدی شده ۱۹۴ m²/g است که به علت تشکیل حفره‌ها در اثر انحلال جزیی ساختمان رس می‌باشد. این نتیجه بیان می‌کند که اصلاح ساختار رس در اثر آسیا کنی گلوله‌ای از طریق ریزتر شدن ذره‌ها و ایجاد پیوندهای شکسته انجام می‌شود.

ارزیابی قدرت رنگبری

شکل ۱۳ درصد رنگبری نمونه در زمان‌های گوناگون آسیای گلوله‌ای را نشان می‌دهد.

با افزایش زمان آسیای گلوله‌ای، قدرت رنگبری بنتونیت افزایش می‌یابد و پس از ۲ ساعت آسیای گلوله‌ای درصد رنگبری نمونه به ۸۰ درصد می‌رسد. این شکل بیان می‌کند عملیات شدید مکانیکی باعث اصلاح ساختار بنتونیت به منظور رنگبری از روغن‌های خام گیاهی شده است. زیرا افزون بر شکسته شدن پیوندهای ساختاری مونتوریلونیت و تشکیل مکان‌های فعال جذب، ریزتر شدن ذره‌ها نیز اتفاق افتاده و سطح ویژه افزایش می‌یابد. البته نکته بسیار مهم در این پژوهش کیفیت



شکل ۱۱- عکس میکروسکوپ الکترونی بنتونیت آسیا شده (۱۲۰ دقیقه) با بزرگنمایی زیاد.

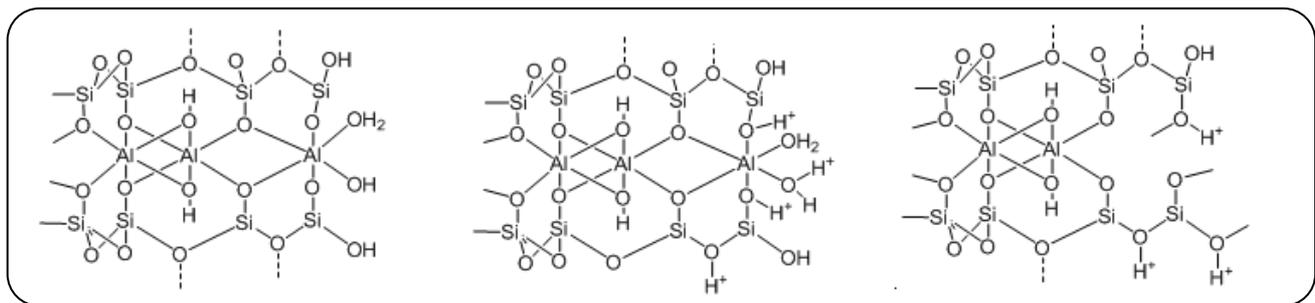
روی می‌دهد. مقایسه عکس‌ها، شکستگی‌های رخ داده روی لایه‌های مونتوریلونیت در اثر آسیای گلوله‌ای را به خوبی نشان می‌دهد. تغییر شکل و کاهش نظم لایه‌ای به طور کامل قابل دیدن است. شکل ۱۱ عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی زیاد از نمونه آسیا شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پس از آسیا کنی گلوله‌ای، ذره‌هایی با اندازه‌های زیر ۱۰۰ نانومتر نیز تولید می‌شود. البته این ذره‌های ریز و تغییر شکل یافته تا حدودی به هم می‌چسبند

تأثیر عملیات اسیدی

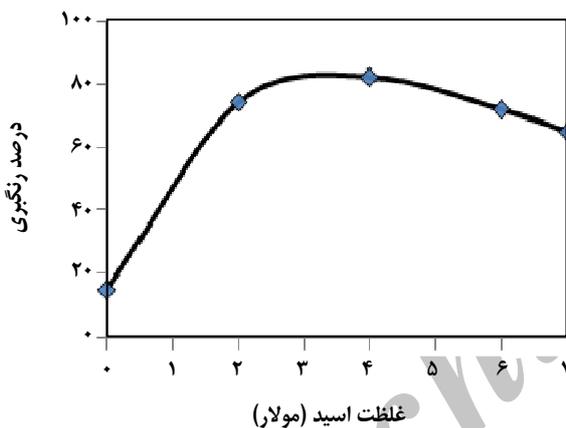
تجزیه شیمیایی بنتونیت طبیعی و بنتونیت‌های فعال شده با اسید در غلظت‌های گوناگون اسید در جدول ۳ خلاصه شده است مطابق جدول ۳، با افزایش غلظت اسید ظرفیت تعویض کاتیونی کاهش می‌یابد. این مسئله نشان دهنده آن است که کاتیون‌های بین لایه‌ای مونتوریلونیت (به طور عمده سدیم) با یون‌های اسیدی تعویض شده است. کاهش درصد Na₂O نیز همین مسئله را تأیید می‌کند. کاهش درصد MgO و Al₂O₃ با افزایش غلظت اسید نشان می‌دهد بخشی از کاتیون‌های صفحه‌های هشت وجهی

جدول ۴- سطح ویژه نمونه طبیعی و نمونه‌های آسیا شده (۲ ساعت) و اسیدی شده (۴ مولار).

نمونه	مساحت سطح ویژه m^2/g
بتنویت طبیعی	۳۳
بتنویت آسیا شده	۵۳
بتنویت اسیدی شده	۱۹۴

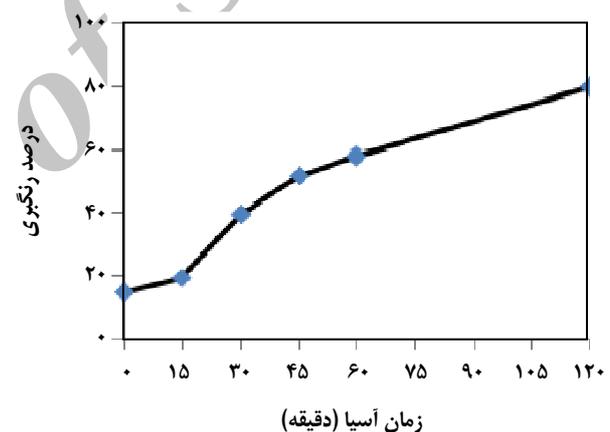


شکل ۱۲- شمایی از فعالسازی اسیدی مونتموریلونیت.



شکل ۱۴- درصد رنگبری بتنویت اسیدی شده در غلظت‌های گوناگون اسید.

۴ مولار، تغییرهای ساختاری مونتموریلونیت نتیجه عکس روی رنگبری آن داشته است. نکته چشمگیر این است که غلظت ۴ مولار اسید نیز غلظت بالایی است که فعالسازی اسیدی را در مقیاس اسیدی با مشکل روبه‌رو می‌کند زیرا اثرهای بد زیست‌محیطی فراوانی دارد و پرهزینه است. از سویی بیشترین میزان رنگبری بتنویت پس از عملیات اسیدی در غلظت بهینه ۴ مولار، ۸۲ درصد بوده که این مقدار به تقریب نزدیک به قدرت رنگبری بتنویت پس از ۲ ساعت آسیای گلوله است که ۸۰ درصد می‌باشد. از طرفی در مقیاس صنعتی روش فعالسازی اسیدی شامل



شکل ۱۳- درصد رنگبری بتنویت در زمان‌های گوناگون آسیای گلوله‌ای.

بتنویت اولیه است زیرا هر نمونه بتنویت تحت آسیای گلوله‌ای ممکن است نتیجه دلخواه را نداشته باشد. شکل ۱۴ درصد رنگبری بتنویت در اثر عملیات اسیدی را در غلظت‌های گوناگون اسید نشان می‌دهد. در شکل ۱۳، بیشترین درصد رنگبری برای نمونه‌ای است که تحت تأثیر اسید با غلظت ۴ مولار قرار گرفته است و این مقدار به ۸۲ درصد رسیده است. بعد از این با افزایش غلظت اسید، درصد رنگبری کاهش یافته است. در حقیقت اسید موجب افزایش سطح ویژه و مکان‌های فعال جذب درون مونتموریلونیت می‌شود که این تغییرها حالت بهینه داشته و با افزایش غلظت اسید بیش از

ویژه آن افزایش یافته است. مقایسه رنگبری بنتونیت آسیا شده و بنتونیت اسیدی شده نشان داد که در هر دو روش قدرت رنگبری به تقریب یکسان و زیاد است. البته می‌توان انتظار داشت که نمونه‌های بنتونیت معدن‌های دیگر که همانند نمونه بنتونیت مورد آزمایش باشند در این مورد نتیجه‌های یکسانی داشته باشند. البته نقش میزان و نوع مونتوریلونیت از نقش میزان و نوع ناخالصی‌ها به مراتب بیشتر خواهد بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت روش آسیاکنی گلوله‌ای می‌تواند به‌عنوان روشی ساده‌تر جایگزین روش معمول فعال‌سازی اسیدی برای تولید خاک رنگبر در یک شکل آزمایشگاهی در نظر گرفته شود.

مرحله‌های گوناگونی از قبیل خرد کردن، آسیا کردن، واکنش با اسید، فیلتر کردن، شستشو دادن، خشک کردن و آسیای مجدد و بسته‌بندی می‌باشد [۴] در نتیجه استفاده از آسیای گلوله‌ای با انرژی زیاد باعث کاهش مراحل تولید و در نتیجه کاهش هزینه‌ها می‌شود. این موردها نشان می‌دهند که روش آسیای گلوله‌ای با ایجاد شرایط مناسب و رعایت پارامترهای آزمایشگاهی در مقیاس صنعتی می‌تواند یک روش جدید و آسان برای تولید خاک رنگبر باشد.

نتیجه‌گیری

آسیاکنی گلوله‌ای با انرژی زیاد باعث تغییر گسترده‌ای در ساختمان بلوری بنتونیت شده است. همچنین آسیاکنی گلوله‌ای موجب کاهش اندازه ذره‌های بنتونیت شده و بدین ترتیب سطح

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۶/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲

مراجع

- [۱] کریم پور، م.ح.، "کانی‌ها و سنگ‌های صنعتی"، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۷۸).
- [2] Grim R.E., "Clay Mineralogy", McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [3] Grim R.E., Guven N., "Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses", Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [۴] شعبانی، ا.، تهیه و تولید خاک رنگبر، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۱۷، ص. ۱۱۰ (۱۳۷۷).
- [5] Diaz F.R.V., Santos P.D.S., Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectite Clays, *Quim. Nova*, **24**, No. 3, P.345 (2001).
- [6] Noyan H., Onal M., Sankaya Y., The Effect of Sulphuric Acid Activation on the Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity, and Bleaching Power of a Bentonite, *Food Chemistry*, **105**, p. 156 (2007).
- [7] Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C., Acid Activation and Bleaching Capacity of Bentonite from the Island of Milos and Chios, Aegean Greece, *Applied clay science*, **12**, p. 329 (1997).
- [8] Nguetnkam J. P., Kamgac R., Villiérás F., Assessment of the Surface Areas of Silica and Clay in Acid-Leached Clay Materials using Concepts of Adsorption on Heterogeneous Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289**, p.104 (2005).
- [9] Önal M., Sankaya Y., Preparation and Characterization of Acid-Activated Bentonite Powders, *Powder Technology*, **172**, p. 14 (2007).
- [10] Gates W. P., Anderson J. S., Raven M. D., Churchman G. J., Mineralogy of a Bentonite from Miles, Queensland, Australia and Characterization of Its Acid Activation Products, *Applied Clay Science*, **20**, p.189 (2002).

- [11] Zhansheng WU., Chun LI., Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xingjian, *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**, p.253 (2006).
- [12] Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M., The Effect of Micronization on Kaolinites and Their Sorption Behavior, *Applied Clay Science*, **12**, p.117 (1997) .
- [13] Dellisanti F., Valdrè G., Mondonico M., Changes of the Main Physical and Technological Properties of Talc Due to Mechanical Strain, *Applied Clay Science*, **42**, p.398 (2009).
- [14] Hrachová J., Komadel P., The Effect of Mechanical Treatment on the Structure of Montmorillonite, *Materials Letters*, **61**, p.3361(2007).
- [15] Dellisanti F., Valdre G., Study of Structural Properties of Ion Treated and Mechanically Deformed Commercial Bentonite, *Applied Clay Science*, **28**, p.233 (2005).

[۱۶] طهمورسی، م.، ابراهیمی، ع.، صرافی، ا.، جداسازی مونتوریلونیت از بنتونیت نوع سدیمی و کلسیمی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲)، ص. ۴۵ (۱۳۸۹).

[۱۷] طهمورسی، م.، صرافی، ا.، حسینی، س.م.ص.، ارزیابی بنتونیت‌های استان کرمان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲)، ص. ۹۱ (۱۳۸۹).

Archive of SID