

یک روش ساده فیزیکی خالص سازی سپیولیت

مهدیه مومن¹ - علیرضا کریمی^{2*} - اکرم حلاج نیا³ - پریسا میرحسینی موسوی⁴

تاریخ دریافت: 1396/02/18

تاریخ پذیرش: 1396/05/22

چکیده

سپیولیت یک کانی رسی فیبری است که معمولاً در رسوبات دوران سوم یافت می‌شود. این کانی در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما وجود برخی ناخالصی‌های رسی و غیررسی که عمده آن پالیگورسکیت، کوارتز و دولومیت است، باعث کاهش کیفیت سپیولیت می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی قابلیت کارایی خالص سازی فیزیکی مبتنی بر تفکیک اندازه ذرات بر اساس ته نشینی در سوسپانسیون، بدون استفاده از روش‌های شیمیایی بر میزان خالص سازی سپیولیت استخراجی از معدن الیاتو فریمان بود. سه گروه ذرات 20 تا 50، صفر تا 20 و کمتر از 2 میکرون جدا شدند. کارایی خالص سازی با این روش با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس مشخص شد. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از روش جداسازی اندازه ذرات، می‌تواند تأثیر زیادی در کاهش مقدار کوارتز در ذرات جدا شده و نیز حذف کامل دولومیت در ذرات کمتر از 2 میکرون و حذف پالیگورسکیت به طور کامل در ذرات 20-50 میکرون داشته باشد. نتیجه این پژوهش نشان داد که بدون استفاده از روش‌های شیمیایی و با استفاده از روش فیزیکی ساده و کم هزینه، می‌توان فرآیند خالص سازی سپیولیت را تا حد مناسبی انجام داد.

واژه‌های کلیدی: جداسازی اندازه ذرات، دولومیت، کانی‌های فیبری

مقدمه

کنندگی قوی و ویژگی‌های رئولوژیکی خاص این کانی اشاره کرد. از مهم‌ترین استفاده‌های این کانی می‌توان به تهیه گل‌های حفاری، رنگ‌ها، شوینده‌های مایع، چسب‌ها، مواد براق کننده اتومبیل، لوازم آرایشی و بهداشتی، جاذب‌های کف ساختمان و مواد تمیزکننده آلودگی‌های نفتی اشاره کرد (4 و 18). سپیولیت به عنوان عامل تعلیق در حفر چاه‌های نفت و گاز کاربرد دارد و به دلیل اینکه پایداری این کانی در مقایسه با بنتونیت در حضور شور آب‌ها و الکترولیت‌ها بیشتر است، مورد استفاده قرار می‌گیرد (18).

بزرگ‌ترین ذخایر سپیولیت دنیا در کشور اسپانیا قرار دارد و این کشور را می‌توان به عنوان بزرگ‌ترین صادرکننده این کانی در دنیا به شمار آورد (18). در رابطه با حضور کانی سپیولیت در ایران گزارشاتی وجود دارد که تعداد آنها بسیار محدود است. برای نمونه می‌توان به مطالعه خادمی و مرموت (13) اشاره کرد که مقادیر ناچیزی از این کانی را در سنگ‌های آهکی الیگوسن - میوسن در ایران مرکزی گزارش کردند. جنتی (8)، نیز حضور مقدار کمی کانی سپیولیت را در مارن‌های پلیوسن ایران مرکزی گزارش کرده است.

کانی‌های رسی از جمله سپیولیت به ندرت در طبیعت با درجه خلوص بالا یافت می‌شوند و با کانی‌های رسی و غیررسی دیگر همراه هستند. برای استفاده از آنها لازم است که تا رسیدن به درجات خلوص مورد نیاز، خالص شوند. خالص سازی باید به نحوی باشد که

کانی سپیولیت از کانی‌های فراوان در مناطق خشک دنیا است. پراکندگی زمانی و جغرافیایی این کانی نشان می‌دهد که فراوانی کانی یاد شده در رسوبات جوان‌تر از کرتاسه پسین، افزایش می‌یابد (19)، 20، 13، 1 و 7). همچنین، بیشترین فراوانی این کانی در عرض‌های جغرافیایی 30 تا 40 درجه در نیمکره‌های شمالی و جنوبی دیده می‌شود (24 و 7). سپیولیت از گروه کانی‌های سیلیکات ورقه‌ای با ساختار 2:1 است. هر واحد ساختمانی در این کانی از دو صفحه چهار وجهی در اطراف و یک صفحه هشت وجهی غنی از منیزیم در مرکز تشکیل شده است. فرمول ساختمانی ایده آل این کانی به صورت $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ می‌باشد (4). ساختار و ترکیب شیمیایی این کانی در لبه‌ها، به دلیل در بر گرفتن بخش بسیار زیادی از کل ساختار کانی در مقایسه با سایر سیلیکات‌های ورقه‌ای، موجب ظهور خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی در این کانی شده است که از میان آن می‌توان به تخلخل، سطح ویژه زیاد، جذب

1، 2، 3 و 4- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار، استادیار و دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
(E-mail: karimi-a@um.ac.ir)
* - نویسنده مسئول:

مواد و روش‌ها

تعیین ویژگی‌های سیپولیت

نمونه اولیه سیپولیت از شرکت درکاو مشهد تهیه شد که معدن آن پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان قرار دارد. نمونه به صورت تکه‌های نسبتاً سخت بود که آسیاب و به مدت 24 ساعت هواخشک شد. برای تعیین ترکیب کانی‌شناسی، نمونه پودری توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Explorer در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد مورد آنالیز قرار گرفت. ترکیب عنصری نمونه توسط دستگاه XRF مدل PHILIPS-PW1480 شرکت کانساران بینالود انجام شد. میزان کربنات کلسیم معادل در نمونه به روش تیتراسیون برگشتی (14) اندازه‌گیری شد.

خالص‌سازی

خالص‌سازی شامل دو بخش کلی خالص‌سازی و برآورد کارایی خالص‌سازی انجام می‌شود. برای خالص‌سازی معمولاً از روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. با توجه به این که کانی‌ها در اندازه‌های ذرات مختلف متمرکز می‌شوند، جدا کردن کلاس‌های مختلف ذرات می‌تواند یکی از روش‌های معمول خالص‌سازی باشد (14، 11، 6 و 15). برای این منظور، 20 گرم از نمونه پودر شده، پس از مرطوب کردن در محلول دیسپرس کننده (0/1 درصد کالگون و کربنات سدیم) از الک 270 مش (50 میکرون) عبور داده شد و ذرات کمتر از 50 میکرون (ذرات در اندازه سیلت و رس) به استوانه یک لیتری منتقل شد. براساس سرعت ته‌نشینی ذرات در سوسپانسیون براساس قانون استوکس، ذرات کمتر از 2 میکرون (در اندازه رس)، 0-20 میکرون و 20-50 میکرون تفکیک شدند (14).

بهترین روش‌های شیمیایی، برای حذف انواع کربنات‌ها (مانند کلسیت و دولومیت) استفاده از بافر استات سدیم - اسید استیک با pH=5 یا اسید کلریدریک رقیق می‌باشد (6 و 10). با توجه به کم بودن مقدار دولومیت در سیپولیت فریمان و نیز حساس بودن ساختار سیپولیت در مواجهه با اسید، در این مطالعه از روش‌های شیمیایی استفاده نشد.

تعیین کارایی خالص‌سازی

به منظور بررسی کارایی روش خالص‌سازی مورد استفاده، از آزمایشات پراش پرتو ایکس استفاده شد. نمونه اصلی پودری (سیپولیت)، ذرات کمتر از 2 میکرون، اندازه ذرات بین 20-0 میکرون و نیز اندازه ذرات بین 50-20 میکرون توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Explorer آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد مورد آنالیز قرار گرفتند و ترکیب کانی‌شناسی آنها مقایسه و مناسب-

علاوه بر حذف ناخالصی‌ها، ساختار کانی اصلی و ویژگی‌های آن تغییر نکند. مطالعات صورت گرفته بر روی خالص‌سازی کانی سیپولیت اندک می‌باشد. اینوکای و همکاران (10) برای حذف دولومیت از سیپولیت رسوبی در رسوبات ینی‌دوگان ترکیه، از اسید کلریدریک استفاده کردند. وقتی که سرعت اسید مصرفی کنترل شده نباشد، به دلیل کاهش سریع pH، واکنش‌های رقابتی اسید کلریدریک با دولومیت و سیپولیت ایجاد می‌شود و باعث خروج منیزیم و تجزیه سیپولیت و تشکیل سیلیس بی‌شکل می‌شود. با این حال، با افزایش کنترل شده اسید کلریدریک به نمونه در محلول 0/1 مولار $MgCl_2$ و تنظیم pH سوسپانسیون بالاتر از 6، امکان خالص‌سازی موفق سیپولیت فراهم شد و محتوای سیپولیت از 47 به 92 درصد افزایش یافت و محتوای دولومیت از 52 به 1 درصد کاهش یافت.

برای به دست آوردن اندازه ذرات کمتر از 2 میکرون، 0-20 میکرون و بین 20-50 میکرون، روش‌هایی مانند الک کردن، پراش مغناطیسی، پراکنش ذرات براساس سرعت ته‌نشینی، استفاده از امواج مافوق صوت (اولتراسونیک) برای جداسازی ذرات مونت موریلونیت از ذرات درشت ارائه شده است (11، 6 و 15). نمک‌های محلول و کربنات‌ها، سولفیدها، ترکیبات آلی، هیدروکسیدهای سیلیسیوم، تیتانیوم، آلومینیوم، آهن و منگنز با استفاده از تیمارهای مختلف حل شده و خارج می‌شوند (11 و 6). ژاکلین و همکاران (11) یک روش ساده با استفاده از ته‌نشینی و سانتریفیوژ با سرعت کم، جهت خالص‌سازی رس‌های خام ارائه کرده است. هاتوک و همکاران (6) برای جداسازی ذرات غیررسی، از روش ته‌نشینی، سانتریفیوژ و امواج مافوق صوت استفاده کردند و استفاده از این روش‌ها را برای حذف ناخالصی کوارتز مؤثر گزارش کرده‌اند. ژو و همکاران (25) برای جداسازی ذرات غیر رسی مانند کوارتز از روش رسوب‌گذاری و برای حذف کربنات‌ها از تابش مایکروویو همراه با اسید کلریدریک استفاده کردند.

با توجه به شرایط زمین‌شناسی ایران و شرایط تشکیل پالیگورسکیت و سیپولیت، احتمال حضور این کانی به‌صورت معدن وجود دارد. یک معدن سیپولیت پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان در شمال شرق ایران قرار دارد. میزان حضور کانی سیپولیت در ذخایر منطقه فریمان 70 تا 80 درصد برآورد شده است (9). جهت کاربردهای صنعتی و به ویژه کاربردهای دارویی، بهداشتی و غذایی، خالص‌سازی این کانی باید تا حد امکان و به شکل مناسبی انجام شود. با توجه به این که سیپولیت کانی حساسی است و در شرایط اسیدی تجزیه می‌شود، هدف از این مطالعه بررسی و تعیین روش مناسب فیزیکی بر اساس جداسازی ذرات در اندازه‌های مختلف برای خالص‌سازی این کانی بود.

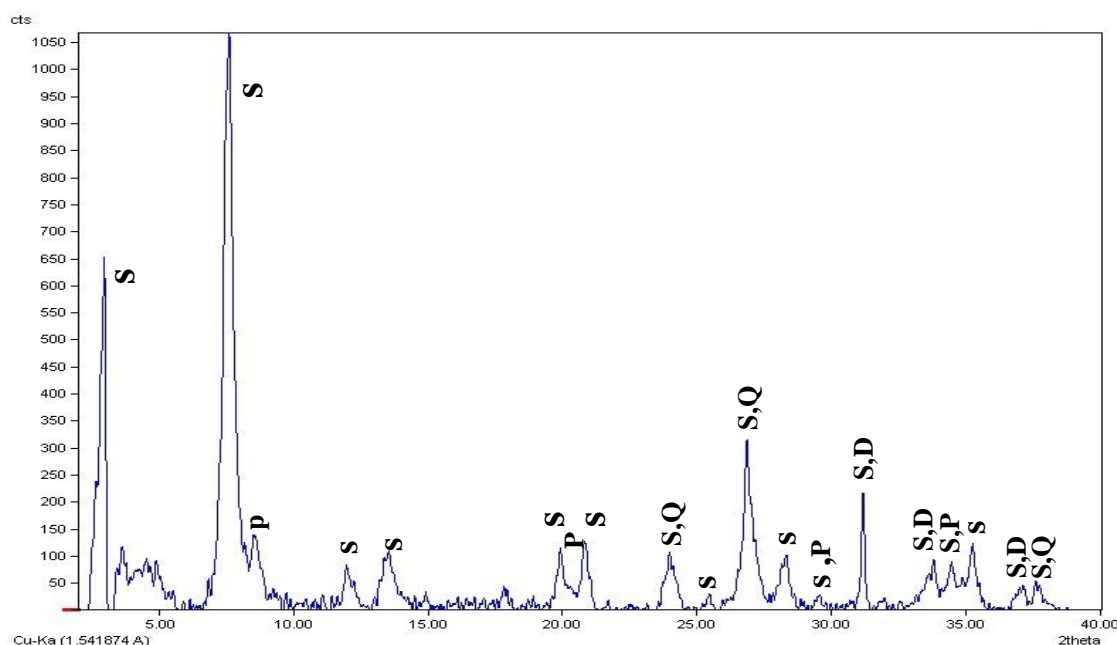
ترین ذرات انتخاب شد.

نتایج و بحث

کانی‌شناسی نمونه اولیه سپیولیت

بر اساس نتایج به دست آمده از پراش پرتو ایکس نمونه پودری اولیه (شکل 1)، کانی سپیولیت به عنوان فاز اصلی و کانی‌های کوارتز، دولومیت و پالیگورسکیت به عنوان کانی‌های همراه شناسایی شدند. سپیولیت یک قله شاخص با شدت زیاد در 12 آنگستروم و قله‌های با شدت کمتر در 3/18، 3/34، 3/74، 4/27، 4/47 و 4/74 آنگستروم دارد (19) و 22). در نمونه مورد مطالعه، شاخص‌ترین قله سپیولیت در این نمونه 12/3 آنگستروم می‌باشد و قله‌های با شدت متوسط معادل 4/47، 4/27، 3/74، 3/34 و 3/18 آنگستروم رده‌های دیگر این کانی هستند

(شکل 1). قله‌های 4/26 و 3/34 آنگستروم نشان دهنده حضور کوارتز، قله 2/87 آنگستروم نشان دهنده دولومیت و قله 10/27 آنگستروم قله شاخص پالیگورسکیت در نمونه مورد مطالعه می‌باشند. بر اساس آنالیزهای نیمه کمی، سپیولیت حدود 80 درصد، کوارتز حدود 10-20 درصد و دولومیت و پالیگورسکیت هر کدام حدود 5-10 درصد نمونه مورد آزمایش را تشکیل می‌دهند. دولومیت، کوارتز و پالیگورسکیت سه کانی معمول همراه در ذخایر سپیولیت در دنیا هستند (10، 21 و 9). با توجه به نتایج حاصله، مقدار سپیولیت موجود در نمونه معدن فریمان نسبتاً زیاد است، در حالی که در نمونه ذخایر سپیولیت سفیدینی دوگان ترکیه، میزان سپیولیت حدود 46 درصد است و دولومیت بیش از 50 درصد آن را شامل می‌شود (10).



شکل 1- پراش نگاشت پرتو ایکس نمونه اولیه سپیولیت (S: سپیولیت، P: پالیگورسکیت، Q: کوارتز، D: دولومیت)

Figure 1- X-ray diffractogram bulk sepiolite (S: Sepiolite, P: Paligorskite, Q: Quartz, D: Dolomite)

ترکیب عنصری

نتایج تجزیه عنصری سپیولیت فریمان در جدول 1 آورده شده است. برای مقایسه، ترکیب عنصری ذخایر سپیولیت در برخی از کشورها نشان داده شده است. در نمونه مورد مطالعه، مقدار SiO_2 معادل 54/51 درصد می‌باشد که با مقادیر SiO_2 در ویکالوارو اسپانیا (23)، ال‌بور سومالی (21) و نیز مقدار اندازه‌گیری شده در بررسی حجتی و خادمی (9) در همین منطقه تقریباً برابر است. مقدار SiO_2 در بینی‌دوگان ترکیه معادل 27/95 درصد بود که مقدار کم آن را می‌توان

به ناخالصی دولومیت ربط داد. منیزیم یکی از عناصر اصلی در ترکیب سپیولیت است و مقدار MgO بعد از SiO_2 بیشترین مقدار است. سپیولیت عمدتاً در محیط‌های رسوبی و با شوری و قلیائیت و فعالیت زیاد سیلیسیم و منیزیم و فعالیت بسیار کم آلومینوم تشکیل می‌شود (19). میزان منیزیم به کلسیم در سپیولیت در مطالعات نشان می‌دهد که تشکیل این کانی در محیط‌های غنی از منیزیم و فقیر از کلسیم می‌باشد (19). مقدار MgO در سپیولیت فریمان معادل 22/29 درصد است که با مقادیر MgO در ویکالوارو اسپانیا (23)، ال‌بور سومالی

دلالت دارد. زیرا در ساختار لایه چهار وجهی سپیولیت جایگزینی آلومینیوم و آهن با منیزیم وجود ندارد و یا بسیار ناچیز است. از این رو مقدار منیزیم در سپیولیت بیشتر از پالیگورسکیت است (8). مقدار LOI نیز معادل 19/68 درصد است که تقریباً برابر با مقدار LOI سایر کشورها است ولی این مقدار برای ینی‌دوگان ترکیه معادل 31/06 درصد می‌باشد که با مقدار بالای دولومیت در سپیولیت ینی‌دوگان مرتبط است.

(21) و ینی‌دوگان ترکیه تقریباً برابر است. مقدار CaO در سپیولیت فریمان معادل 1/7 درصد است که با مقدار CaO ال‌بور سومالی تقریباً برابر است، در حالی که مقدار CaO در ویکالوارو اسپانیا 0/21 درصد است ولی برای سپیولیت ینی‌دوگان ترکیه این مقدار معادل 16/3 درصد است که به دلیل وجود مقدار قابل توجهی دولومیت در ذخیره سپیولیت ینی‌دوگان ترکیه می‌باشد. مقدار کم Al_2O_3 بر وجود کانی پالیگورسکیت که یک سیلیکات آلومینیوم و منیزیم با نسبت تقریباً برابر از این دو عنصر است (19) به همراه سپیولیت

جدول 1- ترکیب عنصری (درصد) سپیولیت فریمان و در سایر کشورها
Table 1- Elemental composition (%) of Fariman sepiolite and in other countries

سپیولیت	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	*LOI	منبع
ایران، فریمان Iran (Fariman)	54.51	0.63	0.81	1.70	22.29	0.03	0.02	0.02	0.009	0.005	0.005	19.68	مطالعه حاضر
ایران، فریمان Iran, Fariman	55.32	0.3	0.61	2.74	15.73	0.02	0.01	0.02	-	-	-	25.11	حجتی و خادمی، 1391 Hojati and Khademi, 2012
اسپانیا، ویکالوارو Spain, Vicalvaro	56.44	1.28	0.38	0.21	23.50	0.10	0.64	0.06	0.02	-	-	17.32	ویسراس و همکاران، 1998 Viseras et al., 1998
سومالی، ال بور Somalia, El bor	56.70	1.00	0.50	1.30	20.80	0.00	0.47	0.12	-	-	-	0.19	سینگر و همکاران (1998) Singer et al., 1998
ترکیه، ینی‌دوگان Turkey, Yenidogan	27.95	0.54	0.19	16.3	23.72	0.10	0.08	0.04	-	-	-	31.06	اینوکای و همکاران، 1994 Inukai et al., 1994

*کاهش وزن در دمای بالا (LOI) (LOI) Weight loss at high temperatures

کردن ذرات کمتر از 2 میکرون، زمان زیادی و در نتیجه هزینه زیادی می‌طلبید. به همین دلیل ذرات صفر تا 20 میکرون که حدود 70 درصد نمونه را تشکیل می‌دهند، تفکیک و مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول 2- مقدار ذرات (درصد) در اندازه‌های مختلف (میکرون)
سپیولیت فریمان

Table 2- The amount of particles (percent) of different sizes (μ m) Fariman sepiolite				
>50	20-50	0-20	2-20	<2
19.27	11.23	69.50	32.25	37.25

بررسی کارایی تفکیک اندازه ذرات در خالص‌سازی در این مطالعه همان گونه که مشخص شد (شکل 1)، دولومیت، کوارتز و پالیگورسکیت ناخالصی‌های اصلی هستند. کوارتز و

توزیع اندازه ذرات

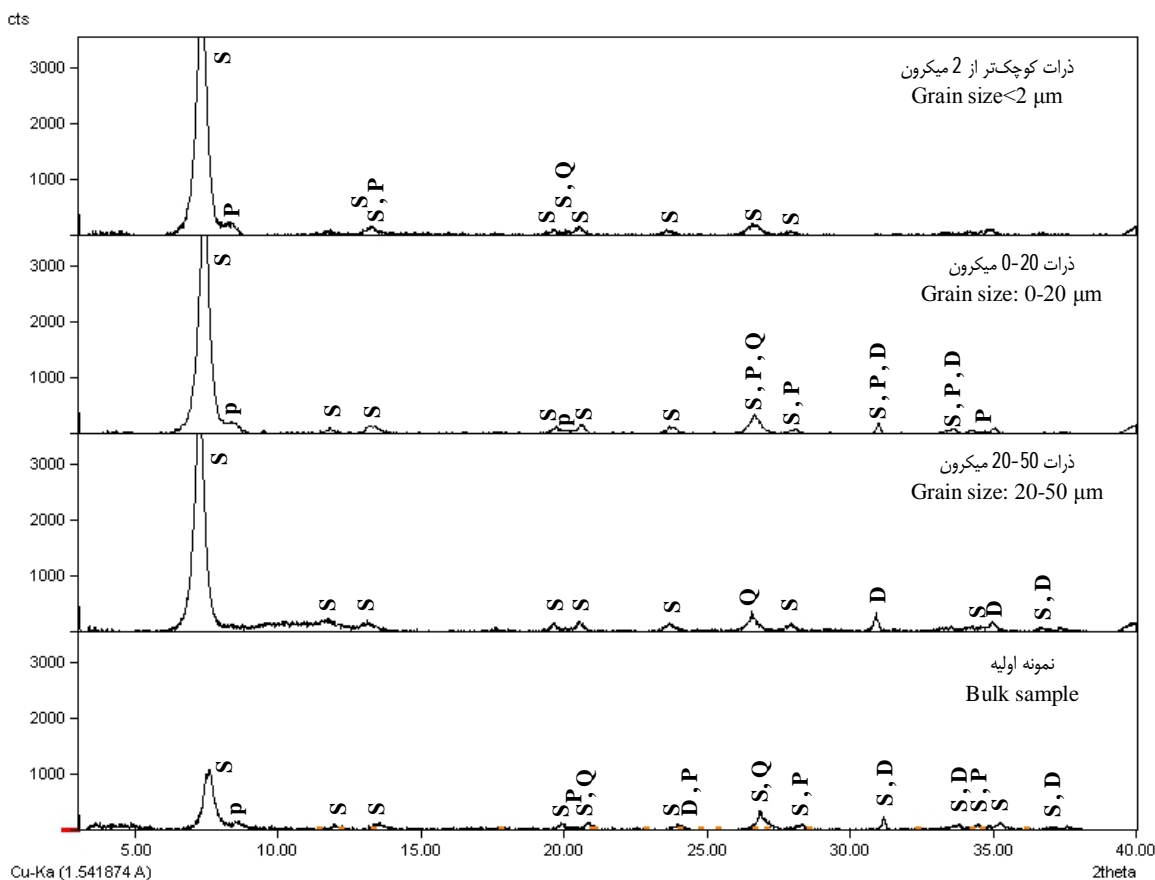
نتایج توزیع اندازه ذرات نمونه پودر شده در جدول 2 ارائه شده است. ذرات بزرگ‌تر از 50 میکرون (در اندازه شن) حدود 20 درصد و ذرات کمتر از 2 میکرون (در اندازه رس) حدود 37 درصد ذرات را تشکیل می‌دهند. حدود 43 درصد ذرات در اندازه سیلت است و حدود 32 درصد آن را ذرات در اندازه 2 تا 20 میکرون (سیلت ریز و متوسط) تشکیل می‌دهند.

میرحسینی و همکاران (17) نشان دادند که در نمونه‌های بنتونیت قائن، ناخالصی‌هایی مانند کوارتز در ذرات درشت‌تر نمونه پودر شده تجمع پیدا می‌کنند. به همین دلیل، بخش‌های سپیولیت پودر شده به اندازه‌های مختلف تفکیک شدند تا از نظر کانی شناسی بررسی شوند. از سوی دیگر، یکی از مواردی که باید در خالص‌سازی مد نظر قرار گیرد، انتخاب روشی است که از نظر اقتصادی به صرفه باشد. جدا

0-20 میکرون و ذرات کمتر از 2 میکرون در شکل 2 نشان داده شده است. پراش‌نگاشت نمونه اصلی برای مقایسه در این شکل آورده شده است. در ذرات 20-50 میکرون علاوه بر سپیولیت به عنوان کانی اصلی، کوارتز و دولومیت هم شناسایی شدند. در این اندازه ذرات، قله مربوط به پالیگورسکیت از بین رفته است. در اندازه ذرات 0-20 میکرون نیز علاوه بر سپیولیت، کانی‌های پالیگورسکیت، کوارتز و دولومیت هم شناسایی شدند. در دامنه ذرات کمتر از 2 میکرون، سپیولیت به همراه پالیگورسکیت و کوارتز قابل مشاهده است و قله مربوط به دولومیت در این اندازه ذره از بین رفته است.

پالیگورسکیت توسط روش‌های شیمیایی قابل حذف نیستند و معمولاً برای جدا کردن آنها از تیمارهای فیزیکی مانند الک کردن، پراکنش ذرات براساس سرعت ته‌نشینی و استفاده از امواج مافوق صوت استفاده می‌شود (11، 6 و 15). میرحسینی و همکاران (17)، جیمز و همکاران (12) و ماروکوبین کاردونا و همکاران (16) نیز برای خالص سازی بنتونیت توانستند بخش قابل توجهی از ناخالصی‌های غیررسی را با استفاده از الک 50 میکرومتر قبل از روش ته‌نشینی ذرات حذف کنند. هر چند که دو کانی کریستوبالیت و مقادیر کمی از کوارتز، هنوز در بخش رس قابل مشاهده بود.

کانی‌شناسی نمونه اولیه سپیولیت، ذرات 20-50 میکرون، ذرات



شکل 2- پراش‌نگاشت پرتو ایکس نمونه اولیه، ذرات کمتر از 2، 0-20 و 20-50 میکرون

Figure 2- X-ray diffractogram of bulk sample and particles <2, 0-20 and 20-50 μm

نشان دادن کارایی خالص‌سازی استفاده کردند. برای نشان دادن میزان حذف ناخالصی‌ها، نسبت شدت قله سپیولیت (12/3 آنگستروم) به قله پالیگورسکیت (10/27)، کوارتز (3/34) و دولومیت (2/87) در هر سه دسته اندازه ذرات جدا شده و نیز نمونه اصلی در جدول 3 ارائه شده است. بر این اساس، نسبت شدت قله سپیولیت به شدت قله‌های شاخص کوارتز، دولومیت و پالیگورسکیت به ترتیب 2/82، 5/11 و

پراش‌نگاشت‌های ذرات مختلف نشان می‌دهد که پالیگورسکیت در بخش درشت (20-50 میکرون) و دولومیت در بخش ریز (کمتر از 2 میکرون) حذف شده است. یکی از روش‌های تعیین میزان خالص شدن، استفاده از تغییر شدت قله‌های شاخص کانی‌ها یا نسبت آنها است. اینیوکای و همکاران (10) و ژو و همکاران (25) در مطالعات خود از مقایسه قله‌ها قبل و بعد از خالص‌سازی برای

در بخش‌های درشت حذف می‌شوند. نسبت سپیولیت به پالیگورسکیت در ذرات 20-50 میکرون و نسبت سپیولیت به دولومیت در ذرات کمتر از 2 میکرون، اعداد بسیار بزرگی هستند که نشان می‌دهد که پالیگورسکیت از بخش درشت (50-20 میکرون) و دولومیت از ذرات ریز (کمتر از 2 میکرون) کاهش پیدا کرده است.

7/28 است. این نسبت‌ها در همه اندازه‌های ذرات بیشتر شده است که می‌توان گفت که مقدار قابل توجهی از ناخالصی‌ها در ذرات بزرگ‌تر از 50 میکرون باقی مانده‌اند که در اصل با یک الک کردن ساده این اتفاق افتاده است. میرحسینی و همکاران (17) نیز در بررسی بر روی بنتونیت قائن، حضور ناخالصی کوارتز را در بخش سیلت گزارش کردند. آنها نشان دادند که بخش عمده کوارتز با تفکیک اندازه ذرات

جدول 3- نسبت شدت قله شاخص سپیولیت به شدت قله‌های شاخص پالیگورسکیت، کوارتز و دولومیت در اندازه ذرات جداسازی شده سپیولیت فریمان

Table 3- Ratio intensity of sepiolite indicator peak to indicator peaks of palygorskite, quartz and dolomite in the bulk and fractions of Fariman sepiolite

Bulk sample	20-50 μm	0-20 μm	<2 μm	کانی Mineral
7.28	High	20.28	17.60	پالیگورسکیت Palygoeskite
2.82	13.60	11.36	20.03	کوارتز Quartz
5.11	13.72	21.06	High	دولومیت Dolomite

ذرات کمتر از 2 میکرون 10 درصد بود. این در حالی است که، اثری از قله دولومیت مشاهده نشد. به نظر می‌رسد روش تیتراسیون با اسید، روش مناسبی برای اندازه‌گیری کربنات‌ها در سپیولیت نیست. این مسئله در جریان تیتراسیون برای اندازه‌گیری کربنات‌ها قابل مشاهده بود. در جریان اندازه‌گیری کربنات، پس از اتمام تیتراسیون و تغییر رنگ به صورتی، مجدداً نمونه پس از لحظاتی بی‌رنگ می‌شد و این روند به صورت ممتد پس از تیتراسیون ادامه داشت که نشان می‌داد سپیولیت در حال حل شدن است. مطالعات نیز نشان دهنده سرعت زیاد حل شدن آن در اسید است (3، 5 و 2). به همین دلیل است که در ذرات کمتر از 2 میکرون، با وجودی که در پراش‌نگاشت پرتو ایکس اثری از دولومیت مشاهده نشد (شکل 2) ولی به روش تیتراسیون، مقدار کربنات‌ها 10 درصد اندازه‌گیری شد که می‌تواند به دلیل ریزتر شدن ذرات و حلاط بیشتر سپیولت باشد.

در سپیولیت ینی‌دوگان ترکیه، تقریباً نیمی از آن را دولومیت تشکیل می‌داد که اینوکای و همکاران (10) برای جلوگیری از حل شدن سپیولیت در جریان حذف دولومیت با اسید کلریدریک، با اضافه کردن غلظت منیزیم با افزودن کلرید منیزیم، حل شدن سپیولیت را کاهش دادند. ولی به دلیل کم بودن مقدار دولومیت در سپیولیت فریمان و حذف مقدار قابل توجه آن با تفکیک اندازه ذرات، استفاده از اسید کلریدریک برای حذف دولومیت مناسب نیست.

ناخالصی دولومیت به طور کامل در بخش رس (ذرات کمتر از 2 میکرون) از بین رفته است و سهم آن در این اندازه ذرات 37/25 درصد می‌باشد (جدول 2). جدا کردن ذرات کمتر از 2 میکرون، از نظر زمان و هزینه برای مصارف صنعتی مقرون به صرفه نیست ولی برای استفاده‌های بهداشتی و دارویی و نیز مصارفی که از دقت و حساسیت بیشتری برخوردار هستند می‌توان از این بخش استفاده کرد. ضمن این که بیشتر ناخالصی این بخش، پالیگورسکیت است که با سپیولیت در گروه رس‌های فیبری قرار می‌گیرند و ویژگی‌های نسبتاً مشابهی دارند. در دامنه ذرات 20-50 میکرون نیز با وجود مقدار کم این بخش از ذرات (11/23 درصد) و نیز حضور ناخالصی‌های کوارتز و دولومیت، به نظر می‌رسد می‌توان از این بخش از ذرات صرف نظر کرد. با این حال، اگر نمونه سپیولیت عاری از پالیگورسکیت نیاز باشد، می‌توان از این بخش استفاده کرد. شاید بتوان گفت ذرات صفر تا 20 میکرون از نظر اقتصادی به صرفه باشد. زیرا از یک سو مقدار آن زیاد است و تا حدود 70 درصد می‌رسد و از سوی دیگر، مقدار ناخالصی‌های آن کم شده است. حتی می‌توان دولومیت را با اسید رقیق از بین برد.

کربنات‌ها یکی از ناخالصی‌های معمول همراه کانی‌ها هستند. در مطالعات شناسایی کانی‌ها در بخش رس از بافر استات سدیم - اسید استیک استفاده می‌شود که سرعت واکنش آن کم است؛ به همین دلیل برای خالص‌سازی از اسید کلریدریک رقیق استفاده می‌شود (10، 11 و 6). ولی نکته‌ای که باید در نظر داشت، حساسیت بالای سپیولیت در محیط اسیدی و حل شدن آن است. کربنات کلسیم اندازه‌گیری شده در نمونه اصلی 8/78 درصد و در نمونه خالص شده

از نظر زمان و هزینه برای خالص‌سازی است. ناخالصی‌ها با الک کردن ابتدایی، در ذرات بزرگ‌تر از 50 میکرون جدا شدند. در ذرات کمتر از 2 میکرون، دولومیت حذف شده بود ولی پالیگوسکایت به مقدار کمی در این بخش حضور داشت. به طور کلی، ذرات در اندازه صفر تا 20 میکرون که بخش اصلی نمونه را تشکیل می‌داد، از نظر اقتصادی و درجه خلوص مناسب تشخیص داده شد.

نتیجه‌گیری کلی

مقدار سپیولیت در ذخایر معدن الیاتو فریمان 70 تا 80 درصد است و کانی‌ها پالیگورسکیت، کوارتز و دولومیت به عنوان کانی‌های همراه سپیولیت هستند. نتایج این پژوهش نشان داد که تفکیک سپیولیت معدن فریمان در اندازه‌های مختلف، روشی مناسب

منابع

- 1- Akbulut A., and Kadir S. 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar- Acipayam Basin, Denizli, SW Turkey, *Clays and Clay Minerals*, 51: 279-292.
- 2- Cetisli H., and Gedikbey T. 1990. Dissolution kinetics of sepiolite from Eskisehir (Turkey) in hydrochloric and nitric acids, *Clay Minerals*, 25: 207-215.
- 3- Corma A., Mifsud A., and Perez J. 1986. Etude cinetique de l'attaque de la sepiolite: Modifications des proprietes texturales, *Clay Minerals*, 31: 69-84.
- 4- Galan E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clays and Clay Minerals*, 31: 443-453.
- 5- Gonzalez-Hernandez L., Ibarra-Ruoda L., Rodriguez-Dias A., and Chamorro-Anton C. 1986. Preparation of amorphous silica by acid dissolution of sepiolite kinetics and textural study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 109: 150-160.
- 6- Ha Thuc Grillet A.C., Reinert L., Ohashi F., Ha Thuc H., and Duclaux L. 2010. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites, *Applied Clay Science*, 220- 238.
- 7- Hojati S., and Khademi H. 2011. Genesis and distribution of palygorskite in Iranian soils and sediments. In: Galan E. and Singer A. (Eds.). *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Look at These Nanomaterials*, Elsevier, Amsterdam, PP. 201-218.
- 8- Hojati S. 2011. Distribution patterns, genesis and stability of fibrous clay minerals in selected soils associated Tertiary sediments in Central Iran and Zagros regions. Ph.D. Thesis, Department of Soil Science, Isfahan University of Technology. (In Persian with English abstract)
- 9- Hojati S., and Khademi H. 2012. Physicochemical and mineralogical characteristics of sepiolite deposits of Northeastern Iran, *Scientific Quarterly Journal Geosciences*, 165- 174: 23. (In Persian with English abstract)
- 10- Inukai K., Miyawaki R., Tomura S., Shimosaka K., and Irkec T. 1994. Purification of Turkish sepiolite through hydrochloric acid treatment, *Applied Clay Science*, 9: 11-29.
- 11- Jacqueline Arroyo L., Teppen B.J., and Boyd S. 2005. A simple method for partial purification of references clays, *Clays and Clay Mineral*, 53: 512- 520.
- 12- James O.O., Adediran Mesubi M., Adekola A., Odebunmi O., and Adekeye J.I.D. 2008. Beneficiation and characterization of a bentonite from north-eastern Nigeria, *Journal of the North Carolina Academy of Science*, 124: 154-158.
- 13- Khademi H., and Mermut A.R. 1998. Source of palygorskite in gypsiferous Aridisols and associated sediments from central Iran, *Clay Minerals*, 33: 561-578.
- 14- Klute A. 1986. *Methodes of soils Analysis. Part 1, Physical and mineralogical methods*, Soil Science Society of America Book Series Number 5, Madison, WI.
- 15- Liu X., Lu X., Qiu J., Wang Zh., and Wu P. 2012. Purification of low grade Ca-bentonite for Iron ore pellets, *Advanced Material Research*, 454: 237-241.
- 16- Marroquin-Cardona A., Deng Y., Garcia-Mazcorro J.F., Johnson N.M., Mitchell N.J., Tang L., Robinson A., Taylor J.F., Wang J.S., and Philips T.D. 2011. Characterization and safety of uniform particle size NovaSil clay as a potential aflatoxin entorsorbent, *Applied Clay Science*, 54: 248-257.
- 17- Mirhosseini Moosavi P., Astaraei A., Karimi A., and Karimi Gh. 2014. Identification and purification of montmorillonite mineral of Ghaen mine bentonite, *Journal of Water and Soil*, 987-997. (In Persian with English abstract)
- 18- Murray H.H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrence, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, Elsevier, Amsterdam, 180 p.

- 19- Singer A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. In: Dixon J.B. and Weed S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, WI, PP. 829-872.
- 20- Singer A., Kristen W., and Böhmann C. 1995. Fibrous clay minerals in the soils of Namaqualand, South Africa: characteristics and formation, *Geoderma*, 66: 43-70.
- 21- Singer A., Stahr K., and Zarei M. 1998. Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia, *Clay Minerals*, 33: 349-362.
- 22- Singer A. 2002. Palygorskite and sepiolite. In: Dixon J.B. and Schulze D.G. (Eds.), Soil mineralogy with environmental applications, Soil Science Society of America, Madison, PP. 555-583.
- 23- Viseras C., and Lopez- Galindo A. 1998. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (Sepiolite, palygorskite, bentonite): some reformulation studies, *Applied Clay Science*, 14: 69- 82.
- 24- Yalcin H., and Bozkaya O. 1995. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey), *Clays and Clay Minerals*, 43: 705-717.
- 25- Zhou F., Yan Ch., Yan Zh., Tan J., Wang H., Zhou S., and Pu S. 2016. *Applied Clay Science: Purification and defibering of a Chinese sepiolite*, Elsevier, 124- 125: 119- 126.



A Simple Physical Method for Purification of Sepiolite

M. Momen¹- A. Karimi^{2*}- A. Halajnia³- P. Mirhoseini Moosavi⁴

Received: 08-05-2017

Accepted: 13-08-2017

Introduction: Sepiolite is a fibrous clay mineral which is usually found in Tertiary sediments in arid environments. The most abundance of sepiolite is between 30⁰ to 40⁰ latitudes of both northern and southern hemispheres. Sepiolite is an Mg-rich clay minerals which is very sensitive to weathering. Sepiolite is an industrial mineral with a variety of applications due to its structural and chemical properties. However, the clay (e.g. palygorskite and smectite) and no-clay (e.g. dolomite and quartz) impurities reduce the quality of sepiolite. Therefore, removing the impurities enhances the quality of the main clay mineral. Mineral purification consists of a series of chemical (e.g. acid treatment) and physical (e.g. particle size fractionation, sieving, ultrasonic treatment) procedures. There is a sepiolite mine in the northeastern Iran, near the city of Fariman. The sepiolite is a sensitive clay to weathering, especially in acidic solution. Therefore, the objective of this study was to propose a simple physical method based on particle size fractionation to purify the sepiolite.

Materials and Methods: Sepiolite mine is located around Elyator, a village near the city of Fariman. The relatively hard sepiolite samples were grinded and passed through a 2 mm sieve. To determine the mineralogical composition, the powdered samples were analyzed by X-ray diffractometer (model: Explorer). XRF spectroscopy (model: PHILIPS-PW148) was used to identify the elemental composition. Pipette method was used to separate the particle size fractions. Firstly, the samples were passed through a 270 mesh (50 μm) sieve. The 0-50 μm fraction was then transferred to the cylinder containing dispersion solution (0.1% sodium carbonate and sodium hexametaphosphate solution). Based on the settling time of the particles in the suspension, three classes of particle size of 20-50, 0-20 and <2 μm were separated. Each fraction size was analyzed by X-ray diffractometer to determine the changes in mineralogical composition. In addition, the intensity ratio of the indicator peaks of sepiolite to dolomite, palygorskite and quartz were calculated to evaluate the efficiency of purification.

Results and Discussion: XRD diffractogram of the bulk sample indicated the presence of sepiolite as the major phase (70-80 %). Dolomite (5-10 %), quartz (10-20 %) and palygorskite (5-10 %) were the minor phases. Elemental analysis indicated that the amount of SiO₂, MgO and CaO were 54.51, 22.29 and 1.70 %, respectively. This composition confirmed the presence high amount of sepiolite which is in agree with the XRD results.

The particles with >50 μm size (sand size) were about 20 % and those with less than 2 μm size (clay size) consisted 37 % of the sample. Silt size particles (2-50 μm) were about 43 % of the sample. The XRD diffractograms indicated that particle size fractionation considerably decreased the amount of quartz. Dolomite peaks were completely absent in the diffractogram of the < 2 μm fraction. Furthermore, the peaks of palygorskite were not present in diffractogram of 20-50 μm . The intensity of sepiolite peaks considerably increased and the intensities of the other minerals decreased in relation to bulk samples. This confirmed that the most impurities were in the fraction > 50 μm . The ratios of the sepiolite indicator peak to the dolomite, palygorskite and quartz indicator peaks in bulk sample were 5.11, 7.28 and 2.82. This ratio was very high for dolomite in < 2 μm fraction and for palygorskite in 20-50 μm fraction. A purification procedure should be both efficient and economic. The 0-20 μm fraction composed about 70 % the particles. The separation time for this fraction is also pretty fast. Therefore, 0-20 μm particles seem to be economically purified. Based on the conventional measurement method for carbonates (HCl digestion and NaOH titration method), the calcium carbonate equivalent in < 2 μm fraction was calculated to be about 10 % despite removal of dolomite in this fraction. This illustrates that HCl dissolved the sepiolite. However, if removal of dolomite from coarser fraction by HCl is needed, it should be applied in the solution with high amount of Mg to prevent sepiolite dissolution.

Conclusion: Dolomite, palygorskite and quartz were the impurities in Fariman sepiolite. There is no chemical treatment to remove the quartz and palygorskite. Dolomite can be easily removed using HCl, but it dissociates the sepiolite, too. The result indicated that particle size fractionation as a simple physical method purifies sepiolite effectively.

Keywords: Fariman sepiolite, Dolomite, Particle size fractionation, Purification

1, 2, 3 and 4- M.Sc. Student, Associate Professor, Assistant Professor and Ph.D. Grduated of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, Respectively

(* - Corresponding Author Email: karimi-a@um.ac.ir)