

شناسایی و خالص سازی مونتوریلونیت از بنتونیت معدن قائن

پریسا میرحسینی موسوی^{۱*} - علیرضا آستارایی^۲ - علیرضا کریمی^۳ - غلامرضا کریمی^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۲۷

چکیده

مونتوریلونیت کانی غالب تشکیل دهنده بنتونیت است که در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما وجود ناخالصی‌های غیر از مونتوریلونیت موجب کاهش کیفیت آن می‌شود. هدف این پژوهش تعیین روشی مناسب جهت خالص سازی مونتوریلونیت از بنتونیت تولیدی معدن قائن بود. برای این منظور از ترکیبی از روش الک تر، استفاده از روش ته‌نشینی ذرات، سانتریفوژ و اولتراسونیک استفاده شد. کارایی روش خالص سازی با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس، تعیین اندازه ذرات، تبادل کاتیونی و نسبت شدت پیک کوارتز به مونتوریلونیت قبل و پس از خالص سازی تعیین شد. نتایج این مطالعه نشان داد که بکارگیری روش‌های مذکور برای تهیه ماده‌ای سرشار از مونتوریلونیت با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر مناسب است. کریستوبالیت تنها کانی بود که با وجود حذف مقدار زیادی از آن، هنوز به‌عنوان ناخالصی به همراه مونتوریلونیت باقی مانده است که احتمالا تنها راه حذف کامل آن استفاده از روش‌های شیمیایی است. نتیجه این پژوهش نشان داد که با استفاده از روش‌های سریع و ارزان می‌توان بنتونیت را تا حد مناسبی خالص سازی کرد.

واژه‌های کلیدی: مونتوریلونیت، بنتونیت، خالص سازی رس

مقدمه

گذاشته شده است (۱۴). بنابراین، بایستی گفته شود که بنتونیت یک واژه زمین‌شناسی و یا ماده‌ای صنعتی با محتوای اصلی رس مونتوریلونیت است که از مخلوطی از کانی‌ها تشکیل شده است و لذا یک ساختار فرمولی مشخصی مانند کانی مونتوریلونیت را نمی‌توان برای آن در نظر گرفت و تنها بر اساس کاتیون‌های غالب تبدلی موجود در ساختار رس آن (مونتوریلونیت) است که به صورت بنتونیت سدیم‌دار و یا بنتونیت کلسیم‌دار تعریف و گاهی نیز واژه‌های رس منبسط‌شونده و غیرمنبسط‌شونده نیز مترادف با این گروه در نظر گرفته شده است (۲۷).

مونتوریلونیت استخراج شده از بنتونیت به‌عنوان یک پرکننده در بسیاری از صنایع کاغذسازی، نانو مواد و پلیمرها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (۸، ۱۰، ۱۷ و ۲۶). امروزه نیز تقاضای زیادی برای بنتونیت در زمینه‌هایی مانند داروسازی، لوازم بهداشتی و آرایشی وجود دارد و معمولا بنتونیتی که برای این گونه مصارف مورد نیاز است بنتونیت سفید خالص با درجه بالایی از محتوی مونتوریلونیت است که قابلیت تبادل کاتیونی آن حداقل در حدود ۶۰ درصد کاتیون‌های هم ظرفیتی باشد (۱۱). ذرات غیررسی (ناخالصی) بنتونیت، اثرات منفی روی کیفیت بنتونیت و کاربردهای احتمالی آن دارد (۸، ۱۱ و ۲۶)؛ بنابراین، لازم است ناخالصی‌های بنتونیت تا حد ممکن حذف شوند. افزایش

واژه بنتونیت برای اولین بار برای رس‌هایی با خاصیت کلئیدی و پلاستیکی زیاد در رسوبات کرتاسه منطقه وایومینگ بکار برده شد (۱۴). این واژه مجدداً توسط رز و شانون (۲۱) به‌عنوان رس‌های تشکیل شده از هواپدگی در جای خاکسترهای آتشفشانی، تعریف شد. در حال حاضر واژه بنتونیت برای انتساب به رسوبات غنی از مونتوریلونیت بدون در نظر گرفتن منشا آنها استفاده می‌شود (۱۴).

بنتونیت‌های تجاری بیش از ۶۰ درصد و معمولا بیشتر از ۷۰ درصد مونتوریلونیت دارند که با کانی‌های دیگر نظیر کوارتز، کریستوبالیت، فلدسپار، زئولیت و دیگر کانی‌های رسی نظیر کائولینیت همراه می‌باشند که در واقع وجود این کانی‌ها به منشا بنتونیت بستگی دارد. مونتوریلونیت جزء اساسی و فعال بنتونیت است و در واقع اهمیت اقتصادی آن نیز بر همین مبنای، یعنی مقدار مونتوریلونیت

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکتری، دانشیار و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

*- نویسنده مسئول: (Email: pa_mi337@stu-mail.um.ac.ir)

۴- استاد گروه فارماکولوژی و سم شناسی دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

برای تعیین دقیق توزیع اندازه ذرات نمونه پودری، از روش ته‌نشینی بر اساس قانون استوکس و با استفاده از روش پیپت انجام شد (۲۵).

حذف کربنات کلسیم

برای اندازه‌گیری کربنات کلسیم از روش تیتراسیون برگشتی، یعنی حذف کربنات کلسیم با اسید کلریدریک و حذف اسید باقی‌مانده با سود استفاده شد (۲۵).

برای حذف کربنات کلسیم، از بافر اسید استیک-استات سدیم با $pH=5$ استفاده شد. نمونه رس جمع‌آوری شده را داخل بشرهای یک لیتری ریخته و به تدریج محلول بافر تهیه شده را به آن اضافه کرده و داخل حمام آب گرم حدود ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت حرارت داده و در حین گرم شدن، نمونه‌ها را در چندین نوبت بهم زده تا دی‌اکسید کربن تولید شده خارج و واکنش بهتر انجام شود این عمل تا زمانی که کربنات‌ها حذف و حباب‌های حاصل از تجزیه آهک مشاهده نشود ادامه داشت. در پایان، نمونه رس به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و محلول رویی دور ریخته شد.

روش گرانولومتری و سانتریفوژ جهت خالص‌سازی اولیه و جداسازی رس

به منظور پراکنش اولیه، بنتونیت خام با نسبت ۱:۲۰ (بنتونیت به آب مقطر) به بیست سیلندر یک لیتری منتقل شد و توسط هم‌زن برقی، نمونه‌ها را مخلوط نموده و سپس سوسپانسیون حاصله پس از حذف بخش شن توسط الک ۵۰ میکرومتری و شستشو با آب مقطر برای مدت ۱۶ ساعت رها شدند.

در مرحله اول و پس از گذشت این زمان، با استفاده از سرعت ته‌نشینی ذرات در سوسپانسیون بر اساس قانون استوکس، زمانی که ذرات رس (کمتر از ۲ میکرومتر) از عمق معینی از سوسپانسیون خارج می‌شوند تعیین شد (۲۵). سوسپانسیون بالاتر از این عمق، مکش و جمع‌آوری شده و این مراحل تا زمانی که سوسپانسیون بالاتر از عمق تعیین شده کاملاً صاف شود تکرار شد. برای خارج کردن آب اضافی و تغلیظ، سوسپانسیون جمع‌آوری شده برای مدت زمان ۱۰ دقیقه با ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. در این مرحله به دلیل شستشوی زیاد با آب مقطر، املاح محلول و گچ احتمالی از نمونه حذف شد.

اولتراسوند کردن نمونه‌های رس جداسازی شده

به دلیل این که جداسازی بر اساس اندازه ذرات انجام می‌شود، ممکن است برخی از ذرات غیررسی مانند کوارتز به ذرات رسی چسبیده باشند، برای جدا کردن این ذرات از دستگاه اولتراسونیک

محتوای مونتوریلونیت و یا بهبود ویژگی‌های این کانی با حذف ناخالصی‌ها به سطحی قابل قبول و مطلوب در کاربردهای مختلف ضروری است (۸، ۱۲، ۱۴ و ۲۵).

روش‌های گوناگونی به منظور خالص‌سازی بنتونیت و استخراج مونتوریلونیت مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور بدست آوردن ذرات مونتوریلونیت در اندازه کوچکتر از ۲ میکرومتر روش‌هایی مانند الک کردن، پراکنش مغناطیسی، پراکنش ذرات بر اساس سرعت ته‌نشینی و استفاده از امواج مافوق صوت (اولتراسونیک) برای جدا کردن ذرات مونتوریلونیت از ذرات درشت ارایه شده است (۷، ۸، ۱۲، ۱۷ و ۱۸). نمک‌های محلول، کربنات‌ها، سولفیدها، ترکیبات آلی، کربنات‌ها، هیدروکسیدهای سیلیسیم، تیتانیوم، آلومینیوم، آهن و منگنز با استفاده از تیمارهای مختلف حل شده و خارج می‌شوند (۸ و ۱۲). به دلیل تفاوت در ویژگی‌های رس مورد نظر برای خالص‌سازی و نوع ناخالصی، روش شناخته شده‌ای برای خالص‌سازی تجاری نمونه‌های رسی وجود ندارد.

ژاکلین و همکاران (۱۲) یک روش ساده با استفاده از روش ته‌نشینی و سانتریفوژ با سرعت کم، جهت خالص‌سازی رس‌های خام و یا رفرنس ارائه کردند. هاتوک و همکاران (۸) نیز به جداسازی و خالص‌سازی مونتوریلونیت از دو نوع بنتونیت مختلف با استفاده از روش ته‌نشینی، سانتریفوژ و اولتراسونیک پرداخته است و استفاده از روش‌های مذکور را موثر در حذف ناخالصی کوارتز گزارش کردند. لیو و همکاران (۱۷) نیز کارایی دو روش خالص‌سازی تر و خشک را برای خالص‌سازی سه نوع بنتونیت پیشنهاد کردند.

در کشور ما معادن بنتونیت وجود دارد ولی مورد خالص‌سازی قرار نمی‌گیرند. با توجه به این مساله که مونتوریلونیت در کشور ما به روش خالص‌سازی از بنتونیت تولید نمی‌شود و با در نظر گرفتن هزینه‌های بالای خرید و تهیه مونتوریلونیت خالص از خارج از کشور، لازم است که روشی برای خالص‌سازی بنتونیت در کشور فراهم شود. هدف از این مطالعه جداسازی ناخالصی‌های بنتونیت استخراج شده از معدن قائن به منظور افزایش درجه خلوص محتوی مونتوریلونیت آن است.

مواد و روش‌ها

خالص‌سازی

آماده‌سازی نمونه و تعیین توزیع اندازه ذرات

نمونه بنتونیت اولیه از شرکت زرین خاک قائن تهیه شد که معدن آن در قائن خراسان جنوبی قرار دارد. نمونه در کارخانه، آسیاب شده که میانگین اندازه ذرات آن معادل ۳۲۵ مش است. به منظور حذف میگرورگانسیم‌ها و برخی از مواد آلی، تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد.

الکترونی روشی (SEM) استفاده شد. همچنین ذرات مورد تجزیه عنصری نیمه کمی توسط IDAX قرار گرفتند. قابل ذکر است که در هر مرحله از خالص‌سازی آنالیز پراش نگاشت پرتو ایکس انجام شده است و پس از کنترل نتایج در کارایی روش به کار گرفته شده در حذف ناخالصی‌ها به مرحله بعد منتقل شد.

نتایج و بحث

توزیع اندازه ذرات بنتونیت قبل و بعد از خالص‌سازی

توزیع اندازه ذرات بنتونیت پودر شده، به روش پیت در جدول ۱ خلاصه شده است. نتایج روش پیت نشان می‌دهد که بخش زیادی از نمونه پودر شده (حدود ۶۷ درصد) در اندازه رس قرار دارد. ذرات در اندازه سیلت در حدود ۳۰ درصد در نمونه پودری بنتونیت و حدود ۳ درصد از نمونه شامل شن است. بر این اساس روش ته‌نشینی برای جداسازی ذرات می‌تواند قابل استفاده باشد.

جدول ۱- توزیع کلاس اندازه ذرات با استفاده از روش پیت

تکرار	شن		درصد
	سیلت	رس	
۱	۳/۳	۲۹/۵	۶۷/۲
۲	۲/۹	۳۰/۷	۶۶/۴
۳	۳/۱	۳۰/۱	۶۶/۸

از آنجایی که روش پیت اندازه ذرات را در طیف وسیعی از اندازه نشان می‌دهد، برای نشان دادن دقیق و پیوسته تغییرات اندازه ذرات، از دستگاه آنالیز اندازه ذرات استفاده شد و نتایج توزیع اندازه ذرات در نمونه اصلی و خالص شده با استفاده از دستگاه فوق اندازه‌گیری شده که در جدول ۲ و شکل ۱ ارایه شده است. قبل از بحث در مورد شکل‌ها ذکر این نکته لازم است که دقت تفکیک دستگاه در حدود ۱۰ میکرومتر است. بنابراین، این شکل‌ها فقط برای نشان دادن کیفی روش خالص‌سازی هستند. همان‌گونه که در شکل ۱- الف مشاهده می‌شود در نمونه خام بنتونیت، اندازه ذرات در گستره‌ای بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ نانومتر (۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر) تغییر می‌کند و پس از خالص‌سازی بیشتر ذرات در گستره‌ای با اندازه کوچکتر از ۱۰۰۰ نانومتر (۱ میکرومتر) قرار گرفته‌اند (شکل ۱- ب) و دارای اندازه متوسطی در حدود ۰/۵ میکرومتر می‌باشند، همچنین، آنالیز پراکنش اندازه ذرات در بنتونیت خام نشان دهنده یک دامنه گسترش پهن اندازه ذرات است که نشان دهنده حضور ناخالصی در این نمونه در مقایسه با نمونه خالص سازی شده با دامنه‌ای از گستردگی اندازه ذرات کوچکتر است. بنابراین، احتمال حضور رس (مونتموریلونیت) در این محدوده افزایش یافته که البته نیازمند تایید توسط آنالیزهای

استفاده شد. نمونه رس جداسازی شده با اندازه ذره کوچکتر از ۲ میکرومتر به بشرهای ۱ لیتری منتقل و پس از رقیق‌سازی در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه جهت پراکنندگی ذرات و جداسازی فازهای ناخالص غیر رسی قرار داده شدند. پس از گذشت زمان مذکور، نمونه‌ها را از دستگاه خارج کرده و توسط مکش، فاز رویی (رس خالص) از فاز زیرین جدا و به ظروف مجزا منتقل گردید. بخش‌های جدا شده در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و کانی‌های هر بخش توسط پراش پرتو ایکس شناسایی شد.

کارایی روش خالص‌سازی مورد استفاده

برای بررسی کارایی روش خالص‌سازی مورد استفاده از پارامترهای توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه آنالیز اندازه ذرات، اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی و آزمایشات پراش پرتو ایکس و نیز مقایسه شدت پیک کوارتز در هر مرحله از خالص‌سازی استفاده شد.

تعیین توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه لیزری

آنالیز اندازه ذرات

گستره پیوسته توزیع اندازه ذرات نمونه رس خالص‌سازی شده و بنتونیت خام اولیه با دستگاه لیزری آنالیز اندازه ذرات^۱ آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد تعیین شد. نتایج این روش کارایی روش‌های خالص‌سازی ذکر شده در پراکنش و جداسازی ذرات را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی

به منظور اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی در دو نمونه بنتونیت خام اولیه و بنتونیت خالص‌سازی شده از روش استات آمونیم (pH=۷) استفاده شد (۸).

آزمایشات پراش پرتو ایکس

کانی‌های نمونه اصلی پودری (بنتونیت)، بخش شن، سیلت و رس نمونه اولیه و رس نمونه‌ها پس از خالص‌سازی و ذرات جدا شده توسط اولتراسونیک توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد شناسایی قرار گرفتند. از بخش رس و سیلت، جدا شده، اسلایدهای رس اشباع با پتاسیم، پتاسیم و حرارت تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد، اشباع با منیزیم و اشباع با منیزیم و اتیلن گلیکول در فاصله ۲θ، ۴ تا ۴۰ درجه تهیه شد و توسط دستگاه پراش پرتو ایکس فیلیپس مدل PW1800 شرکت کانساران بینالود تهران مورد شناسایی قرار گرفت. برای مشاهده مورفولوژی ذرات جدا شده از دستگاه میکروسکوپ

مناسب مطابق با کانی مورد نظر بوده است که در اولین گام هدف اول، تحقق یافته است.

ویژگی های بنتونیت خالص سازی شده

در بخش قبلی نشان داده شد نمونه خالص شده در محدود اندازه ذره کوچکتر از ۲ میکرومتر قرار دارد که از نظر اندازه در حد رس می باشد. در ادامه آنالیز پراش نگاشت پرتو ایکس برای مشخص کردن ترکیب کانی شناسی ذرات مورد مطالعه ارائه می گردد.

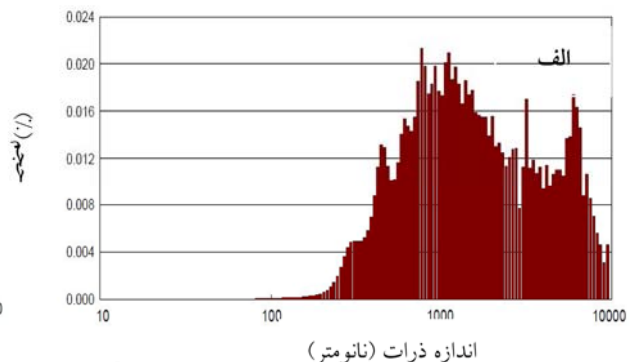
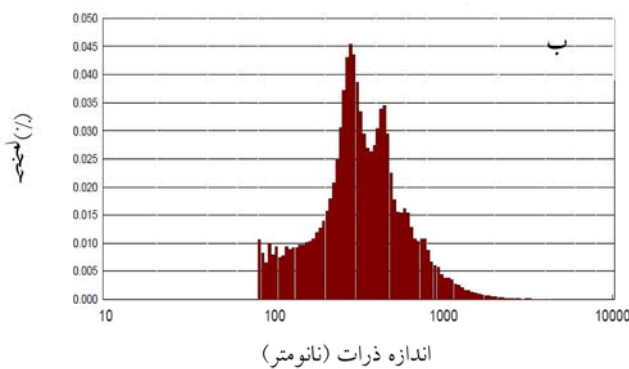
کانی شناسی نمونه بنتونیت اولیه

بر اساس آنالیز پراش نگاشت پرتو ایکس (شکل ۲) کانی های گروه اسمکتیت، کوارتز، کریستوبالیت، فلدسپار (آنورتیت)، کلیلوپتیلولیت، گچ، کربنات کلسیم و کائولینیت در نمونه پودری اولیه شناسایی شد. بنابراین، نمونه پودری شامل طیف وسیعی از ناخالصی های غیررسی به ویژه کوارتز است و لازم است که تا حد ممکن این ناخالصی ها حذف شوند.

تکمیلی می باشد. هاتوک و همکاران (۸) نیز با استفاده از روش ته نشین و سانتریفوژ در زمان های متفاوت به اندازه ذرات مذکور دست یافته و نشان دادند که احتمال حضور مونتموریلونیت در این بخش افزایش یافته است. در جدول ۲ پارامترهای گرفته شده از دستگاه تعیین اندازه ذرات مورد مقایسه قرار گرفته است.

همان طور که مشاهده می شود در نمونه خام بنتونیت ۹۰ درصد ذرات دارای اندازه ای در حد ۶ میکرومتر بوده است و تنها ۱۰ درصد ذرات شامل ذراتی با اندازه ۰/۴ میکرومتر می باشند. شاخص PDI که نشان دهنده درجه همگنی معادل با ۰/۵ است. هر چه میزان این شاخص از ۰/۱ افزایش یابد نشان دهنده ناهمگنی بیشتر ذرات در نمونه مورد نظر است. با توجه به جدول ۲ پس از جداسازی بخش رس، ۹۰ درصد ذرات در نمونه دارای اندازه ۰/۷ میکرومتر و شاخص پراکندگی ۰/۱ بوده است که نشان دهنده همگنی در نمونه مورد نظر است.

بنابراین، روش ته نشینی و سانتریفوژ روشی کارا در جداسازی بخش رس در اندازه ذره کوچکتر از ۲ میکرومتر از کانی بنتونیت است. در واقع اولین و مهم ترین قدم در خالص سازی، رسیدن به اندازه ذره

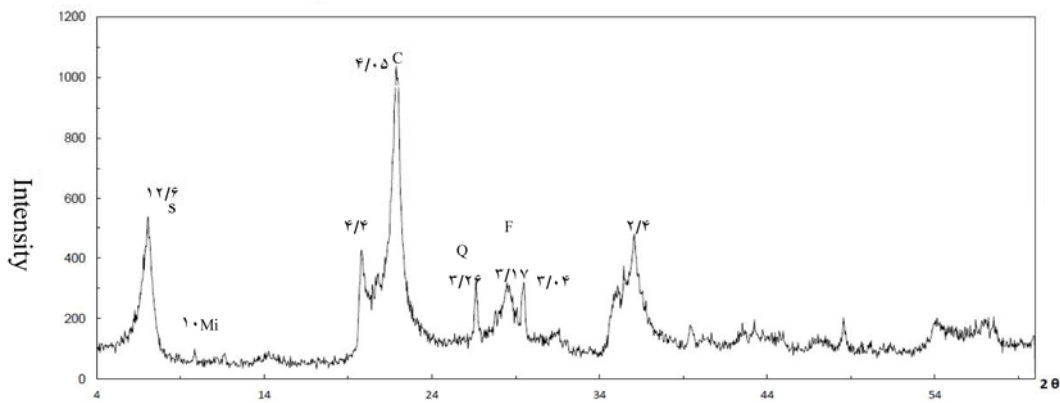


شکل ۱ - گستره اندازه ذرات اندازه گیری شده با دستگاه تعیین اندازه ذرات الف) بنتونیت اولیه و ب) رس خالص شده

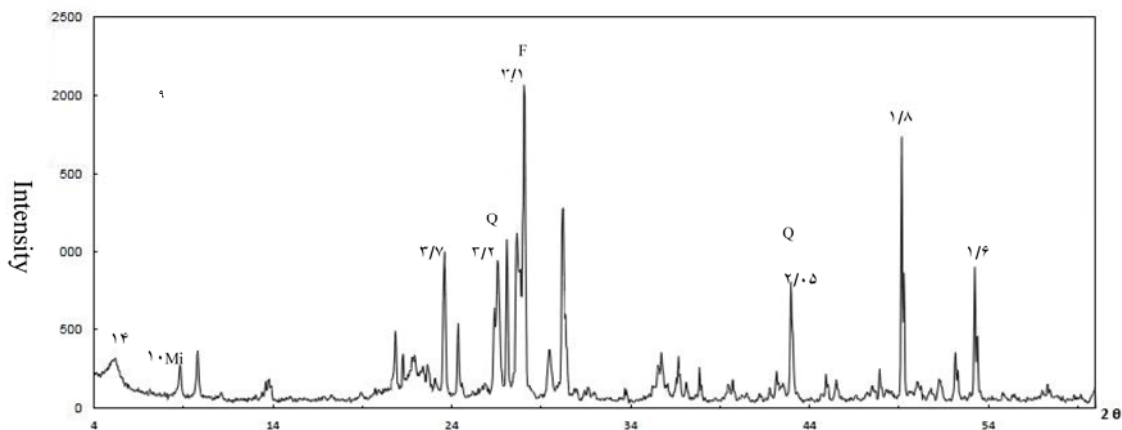
جدول ۲- پارامتر های آماری وابسته به تعیین اندازه ذرات

D mean number+++	mean value++	D mean intensity+	PDI****	Dv90*** (nm)	Dv50** (nm)	(nm)*Dv10	
۳۸۰/۷۸	۲۳۵۶/۵۸	۱۲۲۵/۶۵	۰/۵۸	۶۱۶۷/۵۸	۱۴۱۲/۹۱	۴۶۷/۸۶	نمونه پودری اولیه
۳۵۲/۲۴	۴۹۲/۳۸	۴۷۹/۴	۰/۱	۷۴۱/۵۱	۴۴۶/۸	۲۹۵/۲	نمونه خالص

Dv10* : ۱۰ درصد از ذرات در این محدوده اندازه قرار دارند، DV50** : ۵۰ درصد از ذرات در این محدوده اندازه قرار دارند، DV90*** : ۹۰ درصد از ذرات در این محدوده اندازه قرار دارند، PDI**** : شاخص همگنی ذرات، + میانگین ذرات بر حسب شدت، ++ مقادیر میانگین، +++ میانگین ذرات بر حسب تعداد



شکل ۲ - آنالیز پودری پراش پرتو اشعه ایکس بر روی بنتونیت پودری (Q کوارتز)، C (کریستوبالیت) و F (فلدسپار) S (اسمکتایت)، Mi (میکا)



شکل ۳ - پراش نگاشت پرتو ایکس بخش شن بنتونیت، Q (کوارتز)، C (کریستوبالیت) و F (فلدسپار)، M (مونتموریلونیت)، Mi (میکا)

حضور یا شدت کم قله‌های ۱۰، ۳/۱۷، ۶/۴، ۲/۹۵، و ۲/۸ که به ترتیب مربوط به کانی‌های میکا و فلدسپار (آنورتیت) و دولومیت هستند، نشان می‌دهد که این کانی‌ها فقط در بخش شن حضور داشته و وارد بخش رس نشده‌اند.

با توجه به پراش نگاشت‌های شکل‌های ۴ و ۵ مشخص می‌شود که جداسازی فیزیکی ذرات موجب حذف بخش عمده‌ای از ناخالص‌ها شده ولی کریستوبالیت و کمی کوارتز، هنوز در بخش رس قابل مشاهده است همچنین در بخش رس افزایش در شدت پیک‌ها و سطح زیر آنها قابل مشاهده است.

کانی‌شناسی بخش رس پس از اولتراسوند

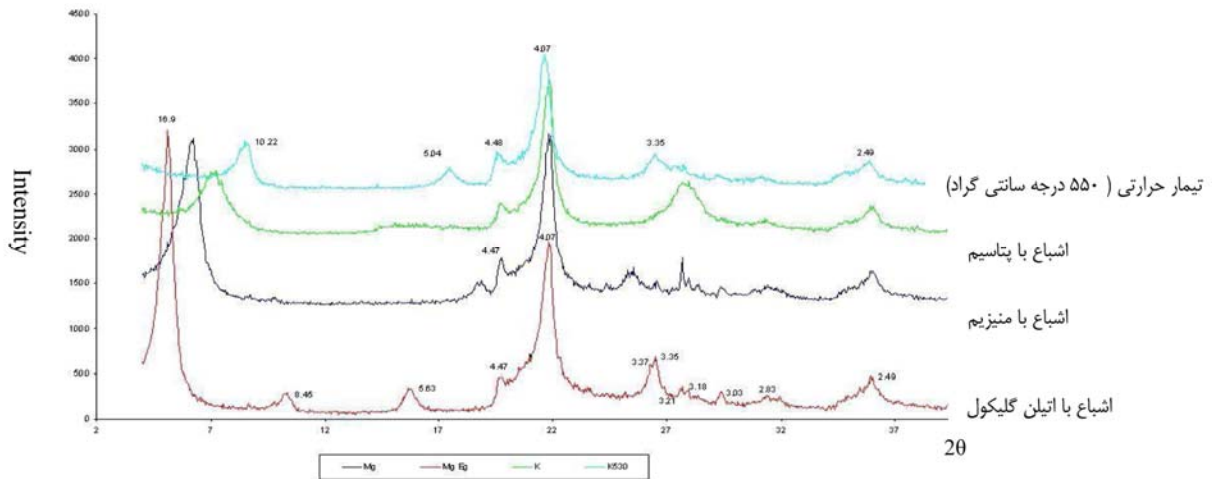
بر اساس شکل ۵ کریستوبالیت و مقادیر اندکی کوارتز در نمونه رس خالص سازی شده قابل مشاهده است. ایلوا و همکاران (۱۳) نیز نشان دادند که کریستوبالیت یک ناخالصی یا یک جزء غالب همراه با مونتموریلونیت در نمونه‌های بنتونیت است. استفاده از دستگاه اولتراسونیک سبب تشکیل دو فاز کاملاً جداگانه در نمونه رس شد.

کانی‌شناسی شن بنتونیت

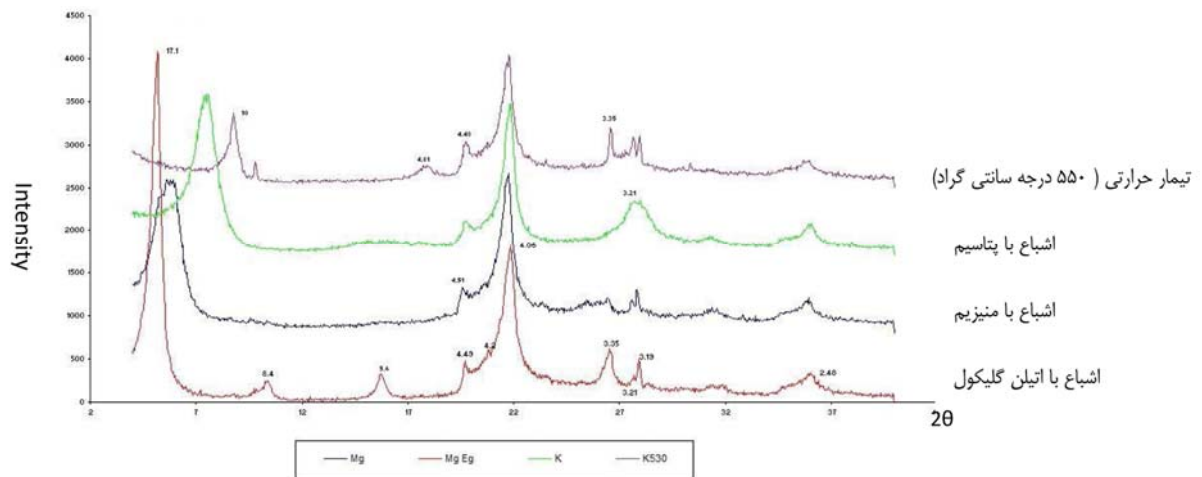
همان طور که نتایج آنالیز پراش نگاشت پرتو ایکس در شکل ۳ نشان می‌دهد کانی‌های موجود در بخش شن به طور غالب شامل کوارتز، فلدسپار، کلیلوپتیلولیت، میکا و مقادیر ناچیزی مونتموریلونیت است بنابراین، با توجه به این مساله که عمدتاً ذرات درشت به ویژه کوارتز در بخش شن حضور دارند، حذف شن وسط الک به سادگی بخشی از ناخالصی را جدا می‌کند.

کانی‌شناسی سیلت و رس در نمونه اولیه بنتونیت

نتایج آنالیز پراش نگاشت پرتو ایکس ذرات در بخش اندازه ذرات سیلت و رس پس از آهک‌زدایی در بخش رس به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ ارایه شده است. در هر دو پراش نگاشت، قله ۱۴ آنگستروم در تیمار اشباع با منیزیم که توسط تیمار اتیلن گلیکول تا حدود ۱۷ آنگستروم منبسط شده است و در اثر تیمار حرارتی K550 به ۱۰ آنگستروم رسیده است، نشان دهنده حضور مونتموریلونیت است. قله‌های ۳/۳، ۳/۲ و ۴/۰۷ آنگستروم نشان دهنده حضور کوارتز و کریستوبالیت به عنوان ناخالصی در بخش سیلت و رس است. عدم



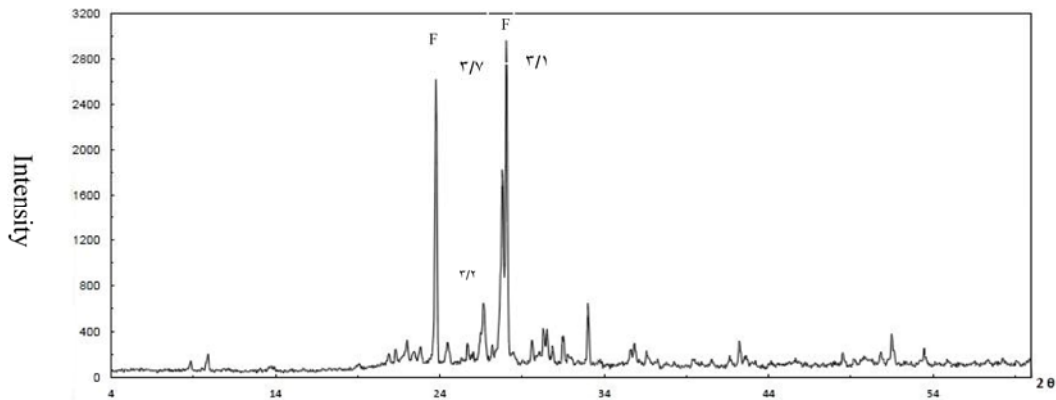
شکل ۴ - پراش نگاشت پرتو ایکس بخش سیلت بنتونیت



شکل ۵ - پراش نگاشت پرتو ایکس بخش رس خالص سازی شده بنتونیت

اندازه ذره در گستره ذرات مونتموریلونیت قرار داشته باشند، روش استفاده از الک و شستشوی بخش شن تنها روش موثر در حذف این ناخالصی ها به ویژه کوارتز و فلدسپار نبوده است و استفاده از اولتراسونیک همراه با روش سانتریفیوژ و الک تر بایستی انجام شود. بنابراین استفاده از روش فوق صوت نیز یک مرحله مهم و بسیار کارا در حذف ناخالصی ها به شمار رفته و توصیه می شود در روش خالص سازی رس، پس از روش ته نشینی و الک تر و سانتریفیوژ استفاده از حمام اولتراسونیک نیز مد نظر قرار داده شود زیرا روشی بسیار موثر در حذف بسیاری از کانی های غیررسی است که از لحاظ اندازه در محدوده اندازه ذره مونتموریلونیت هستند که در روش های اولیه خالص سازی از کانی مونتموریلونیت جدا نشده است و روش ته نشینی ذرات قادر به جداسازی آنها نبوده است.

بخش زیرین که در بشرهای آزمایش بعد اولتراسونیک باقی مانده نسبت به بخش رویی کاملاً از نظر رنگ متفاوت بود. ته نشین شدن آن در ته ظرف به دلیل چگالی بیشتر بوده است که به احتمال زیاد از نظر کانی شناسی نیز متفاوت می باشد. این فرضیه مطرح شد که ذرات کوارتز و کریستوبالیت به دلیل چگالی بیشتر از مونتموریلونیت جدا شده و در ته ظرف رسوب کرده اند. برای پاسخ به این فرضیه، بخش ته نشین شده و بخش رویی جدا شده و سپس توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد آنالیز قرار گرفتند. پراش نگاشت های پرتو ایکس دو بخش مذکور، در شکل ۶ نشان می دهد که در بخش تیره رنگ باقی مانده در ته ظروف، کانی های غالب شامل کوارتز، فلدسپار (آنورتیت)، میکا و کلیلوپتیلولیت بوده است. بنابراین، با استفاده از نتایج پراش پرتو ایکس بر روی ذرات باقی مانده از بخش اولتراسونیک نیز مشخص شد که این ذرات تنها در جزء شن غالب نبوده است و چنانچه از نظر



شکل ۶ - آنالیز پودری پراش پرتو ایکس بر روی بخش جدا شده

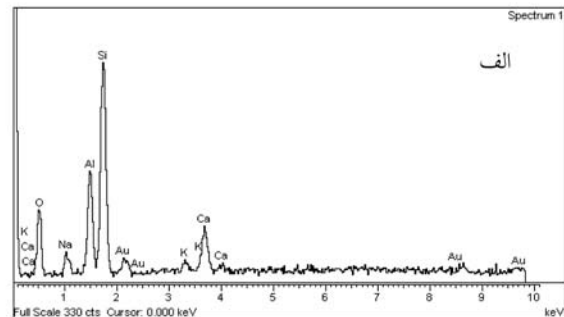
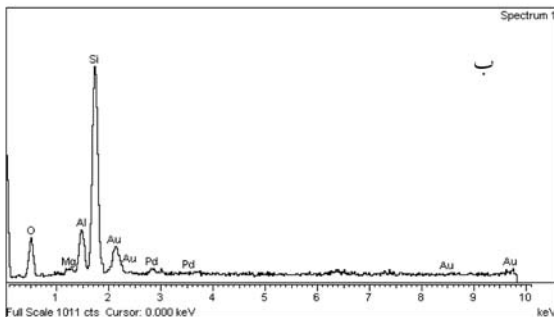
که می توان به حضور کریستوبالیت، کوارتز، فلدسپار بیشتر در بخش زیرین نسبت داد. بنابراین منشاء سیلیسیم اضافی در بنتونیت خام به حضور فلدسپار، کوارتز کریستوبالیت نسبت داده می شود. قابل ذکر است در یک نمونه خالص مونتموریلونیت نسبت سیلیسیم به آلومینیوم نایستی متجاوز از ۲/۵ باشد (۲۶).

ظرفیت تبادل کاتیونی

کارایی روش های به کار گرفته شده در خالص سازی بنتونیت در این مطالعه علاوه بر استفاده از پراش نگاشت پرتو ایکس، با استفاده از تخمین ظرفیت تبادل کاتیونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آنالیز نیز نشان داد که ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه بنتونیت اولیه از ۱۰۵ به ۱۳۰ سانتی مول بار مثبت بر کیلوگرم در نمونه خالص سازی شده رسیده است که نشان دهنده افزایش درجه خلوص مونتموریلونیت پس از خالص سازی است. ظرفیت تبادل کاتیونی مونتموریلونیت خالص ۸۰-۱۵۰ سانتی مول بار مثبت بر کیلوگرم گزارش شده است (۳ و ۱۸).

همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می شود ناخالصی های فوق از نمونه اولیه بنتونیت حذف و در مقایسه با پراش نگاشت پرتو ایکس اولیه نمونه بنتونیت خام بخش رس یا مونتموریلونیت جدا شده عاری از ذرات فوق است و یا میزان آن به حدی کاهش یافته است که در حد تشخیص دستگاه قرار نگرفته است. بنابراین روش های فوق در کاهش میزان سیلیسیم اضافی در نمونه می تواند کارا و مفید باشد. در شکل شماره ۵ پراش نگاشت پرتو ایکس مونتموریلونیت خالص سازی شده پس از آنالیز های شیمیایی و فیزیکی مشاهده می شود که در ادامه کارایی روش های فوق در خالص سازی مورد بحث قرار گرفته است. لازم به ذکر است که با توجه به شکل ۷ و بر اساس نتایج آزمایشات پراش نگاشت پرتو ایکس در نمونه خالص سازی شده کانی های کوارتز، فلدسپار، تا حدودی کریستوبالیت و میکا حذف گردیده است.

در بررسی جداگانه هر دو این بخش ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد آنالیز نیمه کمی عنصری قرار گرفتند نتایج آنالیز IDAX در این بخش نشان دهنده حضور مقادیر بیشتر سیلیسیم در بخش زیرین نسبت به بخش رویی است (شکل ۷)



شکل ۷- آنالیز نیمه کمی عنصری (IDAX) (الف) بخش رویی و (ب) بخش باقی مانده تیره رنگ زیرین پس از اولتراسونیک

کوارتز و کریستوبالیت بود که به‌ویژه حذف کوارتز از کانی اولیه اهمیت زیادی در خالص سازی بنتونیت دارد. به‌نظر می‌رسد در بین کانی‌های غیررسی، کریستوبالیت، یک کانی معمول همراه مونتموریلونیت است. هاندرسون و همکاران (۹) به حضور کریستوبالیت در ته نشست‌های مونتموریلونیت اشاره کردند، آنها کریستوبالیت را یک جزء معمول در خاکسترهای آتشفشانی تازه ندانسته‌اند و معتقدند که سیلیسیم اضافی در محیط ممکن است منجر به تشکیل کریستوبالیت در بنتونیت شود. ایلویا و همکاران (۱۳) نیز به حضور کریستوبالیت در نمونه های مونتموریلونیت اشاره کردند. هم چنین به نقل از رز و هندریکس (۱۹۴۵) بیان می‌کنند که سیلیکا به احتمال زیاد یک ناخالصی معمول در مونتموریلونیت های موجود در بنتونیت است.

به هر حال، حذف کانی‌های غیررسی بنتونیت و دستیابی به ماده‌ای سرشار از کانی مونتموریلونیت زمینه تحقیقات زیادی بوده است. جامس و همکاران (۱۱) به منظور خالص سازی بنتونیت به منظور استفاده از آن در حفاری، روش عبور از الک را به تنهایی و یا استفاده از روش خشک که در آن تنها از الک ۱۵۱ میکرومتری استفاده می‌شود را به‌عنوان روشی موثر در حذف ناخالصی ندانسته است و اشاره دارد که روش تر روش کارتری در حذف ناخالصی‌ها از بنتونیت بوده است. آنها استفاده از سود ۰/۵ نرمال را در هضم کانی‌های کلوییدی سیلیسیمی نظیر کوارتز، کریستوبالیت و فلدسپار در سوسپانسیون موثر بیان کردند. در مطالعه حاضر مشاهده شد که بخش زیادی از کانی‌های غیررسی توسط ته‌نشینی، سانتیفریژ و اولتراسوند جدا شدند ولی هنوز مقداری کانی کریستوبالیت در نمونه وجود داشته که شاید بتوان در صورت نیاز به کانی خالص‌تر، از سود برای حذف کریستوبالیت استفاده کرد.

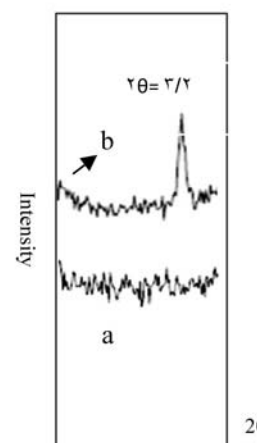
آرروبو و همکاران (۱۲) نیز به استفاده از روش جداسازی ذرات بر اساس اندازه ذرات تاکید و از این روش جهت خالص سازی دو نوع بنتونیت تجاری استفاده کردند. هاتوک و همکاران (۸) روش جداسازی ذرات را بر اساس اندازه ذرات و با سرعت کم سانتیفریژ قبل از انجام آهک زدایی روش موثری در حذف کربنات دانستند. در مطالعه حاضر نیز جداسازی ذرات با استفاده از روش ته نشینی و سپس تغلیظ توسط سانتیفریژ قبل از آهک زدایی روش موثری در حذف کربنات‌ها با استفاده از بافر استات سدیم می‌باشد.

مونگان و جنس (۱۹) چهار نوع مختلف بنتونیت را با استفاده از روش الک تر و ته‌نشینی مورد خالص‌سازی قرار داده و نشان دادند که به همراه رس مونتموریلونیت جداسازی شده، ناخالصی‌هایی کریستوبالیت، تالک، کوارتز و کلسیت در اندازه به کوچکی ۰/۱۵ میکرومتر وجود دارد. آنها اندازه ذرات را حتی عامل موثری در شدت پیک‌های حاصل از پراش پرتو ایکس بیان کردند. در مطالعه حاضر

در مطالعه هاتوک و همکاران (۸) نیز مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی پس از انجام خالص سازی در دو نوع مختلف بنتونیت به ترتیب از ۰/۵۹، ۰/۶۲ میلی‌اکی‌الان بر گرم به ۰/۹۷ و ۰/۹۳ میلی‌اکی‌الان بر گرم افزایش یافت.

بررسی شدت پیک کوارتز به مونتموریلونیت

قله ۳/۳ آنگستروم، قله اصلی برای شناسایی کوارتز بوده است که پس از خالص‌سازی تقریباً اثری از آن مشاهده نمی‌شود (شکل ۸). با بررسی شدت قله کوارتز در نمونه قبل و پس از از خالص‌سازی نیز در این دو آنالیز کاهش بسیار زیادی در شدت های قله حاصله مشاهده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کوارتز نسبت به کریستوبالیت، به‌نسبت بیشتری از نمونه رس جدا شده است.



شکل ۸- a) حضور پیک قوی کوارتز در نمونه بنتونیت خام (b) عدم حضور پیک کوارتز و یا با شدت بسیار کم در نمونه خالص شده نسبت به پیک کوارتز در نمونه خام بنتونیت

نتایج و بحث

اگرچه روش‌های زیادی به منظور خالص‌سازی و جداسازی ذرات رس آرایه شده است اما روش واحد و عمومی برای خالص سازی رس وجود ندارد و برخی از محققان حتی از نمونه های خام و یا اولیه رس در مطالعات خود استفاده کرده‌اند. اما پیشنهاد می‌شود قبل از استفاده از رس‌های خام و یا مرجع به ویژه در واکنش‌های جذب و سینتیک، خالص‌سازی بر روی نمونه های خام رس انجام گیرد. آریو و همکاران (۱۲) نیز به حذف رس و ناخالصی‌ها قبل از هر گونه کاربردی در مطالعات شیمی تاکید کرده‌اند.

در این مطالعه به منظور خالص‌سازی بنتونیت معدن قائن اغلب ناخالصی‌های موجود در نمونه اولیه بنتونیت شامل فلدسپار، میکا،

به منظور ارزیابی روش در خالص‌سازی دو نمونه بنتونیت استفاده کردند و ایشان نیز کاهش این نسبت را به عنوان شاخصی در بازدهی مثبت روش خالص‌سازی ذکر کردند، هم‌چنان که در مطالعه انجام شده این نسبت کاهش یافت. ایشان استفاده از روش اولتراسونیک بدون روش ته‌نشینی را نیز موثر در حذف ناخالصی‌ها دانستند. در مطالعه حاضر نیز نسبت شدت قله مونتموریلونیت به کوارتز در نمونه اصلی دو برابر و پس از ته‌نشینی هم‌چنان قله مربوط به کوارتز باقی مانده است در حالی که در نمونه خالص شده عدم حضور قله مربوط به کوارتز و کاهش نسبت قله مونتموریلونیت به کوارتز نشان از خالص شدن نمونه دارد.

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیقات در این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از روش ته‌نشینی بر پایه اصول نمونه‌برداری با استفاده از روش پیپت روش موثری در جداسازی ذرات کوچکتر از ۲ میکرومتر است. استفاده از تیمارهای شیمیایی و فیزیکی نظیر اولتراسونیک روش‌هایی موثر در حذف ناخالصی‌های غیر رسی بود. آنالیزهای پراش پرتو ایکس، ظرفیت تبادل کاتیونی و مقایسه شدت پیک کوارتز و کریستوبالیت نسبت به مونتموریلونیت در این مطالعه حاکی از کارایی و مناسب بودن روش‌های به کار گرفته شده در خالص‌سازی بنتونیت بود. کرنات‌های موجود در نمونه اولیه بنتونیت با استفاده از بافر استات سدیم به نحو موثری از نمونه اولیه بنتونیت حذف شده است.

سپاسگزاری

از آقای مهندس میرزاده، مدیر شرکت زرین خاک قائن به جهت قرار دادن نمونه خام بنتونیت و نیز حمایت‌های مالی جهت انجام آنالیزها تقدیر و تشکر می‌گردد. از آقای سودمند به خاطر همکاری بی‌دریغ و صمیمانه نیز تقدیر و تشکر می‌گردد. از خانم دکتر حلاج نیا در آزمایشگاه شیمی و حاصلخیزی خاک دانشگاه فردوسی مشهد، خانم خاکراه در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد و خانم جنانی در شرکت کانسارن بینالود تهران به منظور همکاری صمیمانه و بی‌دریغ نهایت تشکر و قدردانی می‌شود.

نیز این نتیجه در رابطه با حضور کریستوبالیت تایید شده و روش‌های جداسازی فوق روش‌هایی موثر در حذف کامل کریستوبالیت ارزیابی نمی‌گردد. لیو و همکاران (۱۷) نیز دو روش برای خالص‌سازی بنتونیت شامل روش خشک و تر بیان کردند. روش خشک را مناسب برای جداسازی ناخالصی‌ها با استفاده از روش رسوب‌گذاری با توجه به اختلاف بین دانه‌بندی، سختی و چگالی دانسته که برای بنتونیت‌های با مقادیر بیش از ۸۰ درصد مونتموریلونیت مناسب است و روش تر که شامل روش ته‌نشینی نرمال، سانتریفوژ و تیمارهای شیمیایی است، برای حذف ناخالصی‌ها در بنتونیت‌های با درجه متوسط و پایین (۲۰ - ۸۰ درصد) مناسب می‌باشد. ایشان از سه روش خالص‌سازی با استفاده از الک تر، و فسفات (افزودن ۵/۰ درصد کالگن) (هگزامتافسفات سدیم) و یا ۱ درصد سدیم پیروفسفات استفاده کرده‌اند و بیان داشتند که ترکیبی از روش‌های فوق تنها توانسته است مونتموریلونیت را لحاظ حذف ناخالصی و شاخص تورم و جذب آب و محتوی رطوبت به حد قابل قبول استاندارد برای استفاده در صنعت ذوب آهن برساند.

هاتوک و همکاران (۸) به خالص‌سازی رس بنتونیت با استفاده از روش گرانولومتری و سانتریفوژ و اولتراسونیک و نیز حذف نمک‌های محلول، آهنک، مواد آلی و اکسیدهای آهن پرداختند. ایشان ترکیب روش ته‌نشینی و سانتریفوژ بعد از ته‌نشینی بعد از ۵۵ ساعت را موثرتر در حذف ناخالصی‌ها و تولید مونتموریلونیت خالص گزارش کردند. در مطالعه آنها استفاده از روش سانتریفوژ با سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه برای ۱۰ دقیقه و یا استفاده از روش اولتراسونیک همراه با سه ساعت ته‌نشینی روش کارایی در حذف اکسیدهای آهن نیز توصیه شده است.

وی و همکاران (۲۶) ویژگی‌های دو نوع بنتونیت را بررسی کرده و به حضور مقادیر اضافی سیلیسیم در نمونه‌های بنتونیت اشاره داشته و عنوان کردند که در یک مونتموریلونیت کامل مجموع سیلیسیم به آلومینیوم برابر ۹۲ درصد است و چنانچه از این عدد کمتر باشد نشان دهنده حضور مقادیر اضافی سیلیسیم در نمونه‌ها می‌باشد (۳۵). در مطالعه حاضر نیز حضور مقادیر اضافی سیلیسیم را در نمونه اولیه بنتونیت به حضور کوارتز و کریستوبالیت عمدتاً می‌توان نسبت داد که نتایج نیمه‌کمی آنالیز عنصری حضور مقادیر اضافی سیلیسیم را در بخش غیر رسی در شکل ۷-ب تایید می‌نماید.

هاتوک و همکاران (۸) نیز از شدت پیک کوارتز به مونتموریلونیت

منابع

- 1- Akther S., Hwang J. and Lee H. 2008. Sedimentation characteristics of two commercial bentonites in aqueous suspensions. *J. Clay Mineralogy*, 43, 449-457.
- 2- Albenia I., Mihailova B., Tsintsov Z. and Petrov O. 2007. Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study. *J. American Mineralogist*, 92, 1325- 1333.
- 3- Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G. 2006. Structure and mineralogy of clay minerals In: Bergaya, F., Theng,

- B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, pp. 743–752.
- 4- Bhattacharyya K.G. and Gupta S.S. 2008. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J. Environmental Management*. 87, 46–58
 - 5- Chantawong V. 2004. Adsorption of heavy metals by Montmorillonite. The joint international conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE). Hua Hin, Thailand.
 - 6- Duman O. and Tunc S. 2009. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *J. Microporous and Mesoporous Materials* 117, 331–338
 - 7- Earley J.W., Osthaus B.B. and Milne I.H. 1985. Purification and properties of montmorillonite. *Gulf Research and Development Company*, Pittsburgh, Pennsylvania. 707-724.
 - 8- Ha Thuc Ch.N, 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. *J. Applied Clay Science* .49, 229–238.
 - 9- Henderson J.H., Jackson M.L. and Syers J.K. 1971. Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites. *J. Clays and Clay Minerals*, 19, 229-238.
 - 10- Holtzer M., Bobrowski A. and Grabowska B. 2011. Montmorillonite: a comparison method for its determination in foundry bentonites. *J. Metalurgija*. 2, 119-122.
 - 11- James O.O., Adediran Mesubi M., Adekola A., Odeunmi O. and Adekeye J.I.D. 2008. Benefication and characterisation of a bentonite from north –eastern Nigeria. *J. North Carolina Academy of Science*, 124(4), 154–158.
 - 12- Jacqueline Arroyo L., Teppen B.J. and Boyd S. 2005. A simple method for partial purification of references clays. *J. Clays and Clay Minerals*, 53(5), 512-520.
 - 13- Ilieva A. and Dimov V. 2005. Montmorillonite – Cristobalite association in bentonite clays from Bulgarian deposits. *Bulgarian geological society*, 80-th anniversary. 71- 74.
 - 14- Inglethorpe S.D.J., Morgan D.J., Highley D.E., and Bloodworth A.J. 1993. Thchinal report WG/93/20. Mineralogy and Petrology Series. *British Geological Survey*. 1-115.
 - 15- López-Galindo A., Viseras C. and Cerezo P. 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *J. Applied Clay Science*. 36, 51–63.
 - 16- Luckham P.F. and Rossi S. 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspension. *J. Advances in colloidal and interface science*. 82, 43-92.
 - 17- Liu X., Lu X., Qiu J., Wang Zh. and Wu P. 2012. Purification of Low Grade Ca-bentonite for Iron Ore Pellets. *J. Advanced Materials Research*. 454, 237-241.
 - 18- Moore D.M. and Jr Reynolds R.C. 1989. Sample preparation techniques for clay minerals. pp. 179-201 In: X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York.
 - 19- Muungan N. and Jessen F.W. 1962. Studies in fractionated montmorillonite suspensions. *J. Clays and Clay Minerals*. 11(1). 282-294.
 - 20- Ross C.S. 1958. Review of the relationship in the montmorillonite group of clay minerals. U.S. geological survey, Washington D.C. *J. Clays and Clay Minerals*. 7 (1), 225.229.
 - 21- Ross C.S. and Shannon E.V. 1926. The minerals of bentonites and related clays and their physical properties. *The American Ceramic Society. Bull.* 9, 77-96.
 - 22- Schultz Ch. and Grundl T. 2000. pH dependence on reduction rate of 4-Cl-nitrobenzene by FeII/montmorillonite systems. *J. Environmental Science & Technology*. 34, 3641–3648.
 - 23- Shirvani M., Shariatmadari H., Kalbasi M., Nourbakhsh F. and Najafi B. 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibrium and organic ligand affected kinetics. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* 287, 182–190.
 - 24- Srinivasan R. 2011. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *J. Advances in Materials Science and Engineering*. 1-17.
 - 25- Klute A. 1986. Methods of soil analysis. Part 1- physical and mineralogical methods. 1- 1173. Madison, Wisconsin USA.
 - 26- Wei L., Zitian F. and Xueting H. 2009. Performance characteristics of EZhou bentonite of Hubei province and its modification. *China foundry* .6 (4), 308-313.
 - 27- Adamis Z. and Williams R.B. 2005. Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. Environmental Health Criteria. *World Health Organization Library*, Vol. 231. Cataloguing-in-Publication Data, Geneva.



Identification and Purification of Montmorillonite Mineral of Ghaen Mine Bentonite

P. Mirhoseini Moosavi^{1*} - A. Astaraei² - A. Karimi³ - Gh. Karimi⁴

Received: 03-09-2013

Accepted: 27-07-2014

Abstract

Montmorillonite is the major mineral of Bentonite with many applications in industrial fields but some impurities decreases the quality of the bentonite. The main objective of this study was to investigate the suitable method for purification of Ghaen mine bentonite. A combination of methods was considered including wet sieving and sedimentation, centrifuge and ultrasound. The efficiency of purification methods was determined based on X-ray, particle size, cation exchange capacity (CEC) and ratio peak of the Quartz/Montmorillonite analysis before and after experiments. The results showed that such methods were efficient for preparing of the materials having high quantity of montmorillonite with less than 2 microns particle sizes. Cristobalite was the only mineral remained in samples, however many of particles were exempted from the samples. Cristobalite was the main impurity remained with montmorillonite. Chemical treatment is the only way for its complete removal. The results of this study revealed that by using easy, cheap and fast methods, it is possible for acceptable purification of bentonite.

Keywords: Montmorillonite, Bentonite, Purification of Clay

1,2,3- PhD Student, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively

(*- Corresponding Author Email: pa_mi337@stu-mail.um.ac.ir)

4- Professor, Medical Toxicology Research Center, School of Pharmacy, Mashhad University of Medical Science