**افزایش میزان جذب رس­ها توسط فرآیند پیلارینگ**

**فتانه شهرکی1و[[1]](#footnote-1)، مرتضی رزم آرا2**

1- ارشد زمین شناسی زیست محیطی، گروه زمین شناسی، دانشکده­ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

2- دانشیار کانی شناسی گروه زمین شناسی، دانشگاه فردوسی مشهد

\*نویسنده مسئول: [f.shahreki1369@gmail.com](mailto:f.shahreki1369@gmail.com)

**Increasing the amount of clays absorption by the pillaring process**

**Fattane shahraki1, Morteza razmara2**

1.Master's degree in Environmental Geology, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad

2. Associate Professor of Mineralogy Geology Department, Ferdowsi University of Mashhad

**ABSTRACT**

*The Pillaring process of montmorillonite has been carried out in order to promote the increase of clay mineral absorption capacity*. *The characteristics of clay minerals were investigated using XRD, XRF and ICP analyzes*. *Since the absorption capacity increase in the clays is possible by increasing the distance between the layers (d001), for the pillaring operation, AlCl3.CrCl3.6H2O and AlCl3.FeCl3.6H2O metal polycations were used*.

*All factors affecting pillaring action such as pH, heat, balance time, and so on were investigated*. *The base spacing in the raw material was 12.21A, and after the Pillared process, the Al-Fe polycations sample was 18.35 Aº and in the Pillared sample with Al-Cl reached 14.06Aº.*

**Keywords:** Montmorillonite, Pillaring, Polycations Metal

**چکیده**

فرآیند پیلارینگ مونتموریلونیت جهت ارتقاء افزایش ظرفیت جذب کانی­های رسی در این پژوهش انجام شده است. مشخصات کانی­های رسی با استفاده از آنالیز­های XRD، XRFو ICP مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که افزایش ظرفیت جذب در رس­ها با افزایش فاصله بین لایه­ای (d001) امکان­پذیر است، برای عمل پیلارینگ از پلی کاتیون­های فلزی AlCl3.CrCl3.6H2O و AlCl3.FeCl3.6H2O استفاده شد. تمامی عوامل موثر بر عمل پیلارینگ مانند pH، حرارت، زمان تعادل و غیره مورد بررسی قرار گرفت. میزان فاصله­ی پایه در نمونه خامAº 21/12 بود و پس از فرآیند پیلارد در نمونه با پلی کاتیون آلومینیوم-آهن بهAº 35/18 و در نمونه پیلارد شده با آلومینیوم- کروم بهAº 06/14 رسیده است.

**کلمات کليدي:** مونتموریلونیت، پیلارینگ، پلی کاتیون­های فلزی

**1. مقدمه**

رس­های پیلارد طبقه بندی جالبی از مواد ریز منفذ دو بعدی هستند. با توجه به سطح ویژه­ی بالا و تخلخل دائمی آن­ها جامدات بسیار پر کاربردی برای اهداف جذب و تجزیه هستند. رس­های پیلارد برای اولین بار در سال 1979 در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شدند .[1] اصطلاح Pillared (ستون دار) برگرفته از کار بریندلی، سمبلز (1977) و وایوگان، لاسیر در سال 1973 بود. آن­ها دریافتندکه گونه­ای اکسید فلزی معدنی با پایداری حرارتی می­تواند در بین لایه­های رس قرار بگیرد. این مواد که امروزه با نام رس­های پیلارد ( ) شناخته می­شوند، شامل کاتیون­های قابل تبادل بین لایه­ای در رس­ها، به همراه اکسید­های فلزی غیر آلی و مقاوم شده می­باشند. کاتیون­های فلزی در بین لایه­های رس باعث افزایش فضای بین لایه­ای می­شود که با افزایش حرارت، در اثر آب­زدایی (Dehydration) و دهیدرکسیلاسیون (Dehydroxylation)، تبدیل به اکسید­های فلزی خوشه­ای می­شود. این اکسید­های فلزی خوشه­ای، ستون (Pillar) نامیده می­شود که در بین لایه­های رس قرار می­گیرند و در اثر حرارتی که می­بینند باعث جدایش بین لایه­های رس به حالت ستونی شده و از فروپاشی آن جلوگیری می­کنند. در نتیجه، فضای بین لایه­ای رس به حالت شبکه­ای در می­آید. در حال حاضر پلی کاتیون­های معدنی به دلیل استحکام حرارتی بالا بزرگترین گروهی است که در فرآیند پیلارینگ به کار می­روند[2].

اگرچه رس­ها برای مصارف زیادی در زمینه­ی جذب، کاتالیز و تبادل یونی و غیره به کار می­روند، اما یکی از نقاط ضعف اصلی آن­ها عدم تخلخل دائمی است. اسمکتیت­ها بر اثر هیدراسیون متورم شده اما با از دست دادن شدید آب لایه­های آن از هم فروپاشیده و سطح بین لایه­ها برای دسترسی طولانی مدت مواد شیمیایی کافی نمی­باشد. برای جلوگیری کردن از این مشکل محققان بوسیله­ی ایجاد ستون پایدار بین دو لایه راهی برای باز نگه داشتن لایه­های رس پیداکرده اند. رس­های پیلارد در هنگام هیدراسیون و دهیدراسیون تخلخل خود را حفظ می­کنند.

Pillaring (ستونی کردن) روندی است که در آن ستون­های اکسید فلزی بین لایه­های رس قرار گرفته و باعث جدا نگه داشتن بخشی از لایه­های رس طبیعی می­شود. ستون­های قوی اکسید فلزی بین لایه­های رس تشکیل شده و از سقوط لایه­ها جلوگیری می­کنند و در نتیجه گسترش می­یابد و منجر به تشکیل منافذ بزرگ می­شوند که البته این منافذ بستگی به میزان پیلارینگ دارد. پیلارد کردن یکی از روش­های موجود در تغییر در ساختار رس­هاست که هم در صنعت و هم در اهداف علمی استفاده می­شود.

**2. مواد و روش ها**

اولین مرحله در آماده­سازی رس، جدایش رس از کانی­های غیر­رسی است. برای این جداسازی از روش جدایش ثقلی استفاده شد.gr 200 بنتونیت در یک لیتر آب مقطر مخلوط گردید. سپس مخلوط به مدت 15 دقیقه آرام در جایی قرار داده شد تا رسوب کند و مواد رسی از غیررسی آن جدا شود. پس از گذشت این زمان مایع معلق بالایی را از بخش رسوب جدا کرده و در دمای مناسب آون قرار داده تا خشک شود.

در مرحله­ی بعد، کربنات­ها و سایر ناخالصی­ها از بنتونیت، جداسازی گردید. جهت جدایش کربنات­ها معمولا از استیک اسید 3/0 مولار استفاده می­شود. مقدارml 5/4 استیک استیک 97% مرک در بالن ژوژه به حجمml 250 رسانده شد، ابتداml 100 آن به نمونه رس اضافه و پس از گذشت 30 دقیقه،ml 150 باقیمانده در چند مرحله به آن اضافه گردید. مخلوط یک شبانه روز در دمای اتاق به حال خود رها و سپس همین عملیات دوباره تکرار گردید تا جایی که دیگر جوششی رخ ندهد.

**فرآیند پیلارینگ رس با استفاده از پلی کاتیون آهن -آلومینیوم**

ابتدا محلول 2/0 مولار از AlCl3.6H2Oو محلول 05/0 مولار از FeCl3.6H2O آماده گردید. سپس سوسپانسیون رس(gr10) به مدت 2 ساعت در دمایC 80º استیره شده و پس از گذشت دو ساعت، دما بهC 40º کاهش داده می­شود. یک محلول 12/0مولار از NaOH به آهستگی باید به مخلوط بالا (FeCl3+AlCl3) اضافه شود. در این آزمایش نسبت OH/ Al+Fe برابر با 5/2 و نسبت Al+Fe/g clay برابرmmol 6 می­باشد. مخلوط مورد نظر به مدت 4 ساعت در دمای 40º استیره شده و سپس به مدت 2 روز در دمای اتاق راکد می­ ماند. مرحله­ی بعد شامل شست و شو می­باشد که 6 مرتبه تکرار شد. پس از آن نمونه باید به مدت 24 ساعت در حرارت 105º در آون خشک شود. این عمل برای هر دو نمونه رس به همین صورت انجام می­شود.

**فرآیند پیلارینگ با پلی کاتیون کروم- آلومینیوم**

ابتدا محلول 5/0 مولار از AlCl3.6H2Oو محلول 1/0 مولار از CrCl3.6H2O آماده گردید و به آرامی و در حال هم زدن به هم اضافه می­شود. یک محلول 2/0مولار از NaOH به آهستگی به مخلوط بالا (CrCl3+AlCl3) اضافه می­شود. سپس سوسپانسیون رس(gr5) به مدت 2 ساعت در دمایC80º استیره شده و مخلوط بالا به آن افزوده می­شود. در این آزمایش نسبت OH/ Al+Fe برابر با 4/2 می­باشد. . مخلوط مورد نظر به مدت 12 ساعت در دمای 60º استیره شده و سپس به مدت آن دو روز در دمای اتاق راکد ماند. مرحله بعد شامل شست و شو می­باشد که 6 مرتبه تکرار شده و پس ازآن نمونه به مدت 24 ساعت در حرارت 105º در آون خشک شود.

**3. نتیجه و بحث**

بنتونیت مورد استفاده متشکل از مقدار زیادی مونتموریلونیت، مقدار کمی کوارتز و طبق آنالیز XRF (جدول 1) شامل ترکیبات ذکر شده می­باشد. هم چنین جدول 2 آنالیز ICPبوده که مقدار فلزات سنگین موجود در این نمونه را نشان می­دهد. جدول 3 برخی خواص و مشخصات نمونه رس را نشان می­دهد.

امروزه انواع رس­های پیلارد در صنعت به عنوان ژل، قوام دهنده و پر کننده استفاده می­شوند[3]. علاوه بر این کاربرد­های رس پیلارد در زمینه­های محیط زیست، عایق حرارتی، رنگدانه، الکترود و غشا­ها پیدا شده است.

رس­های پیلارد CEC قابل توجهی دارند. آن­ها ممکن است برای حذف مواد رادیویی هسته از محیط­های پیچیده مثل دستگاه گوارش انسان­ها و حیوانات موثر باشند[4].

یکی دیگر از کاربرد­های رس پیلارد در فاز بخار واکنش­هاست که انجام آن­ها با مونتموریلونیت امکان پذیر نیست .هم چنین در ترک خوردگی بخش سنگین نفت یا نفت سنگین به کار می­رود [5].

**جدول 1- آنالیز XRF نمونه مونتموریلونیت**

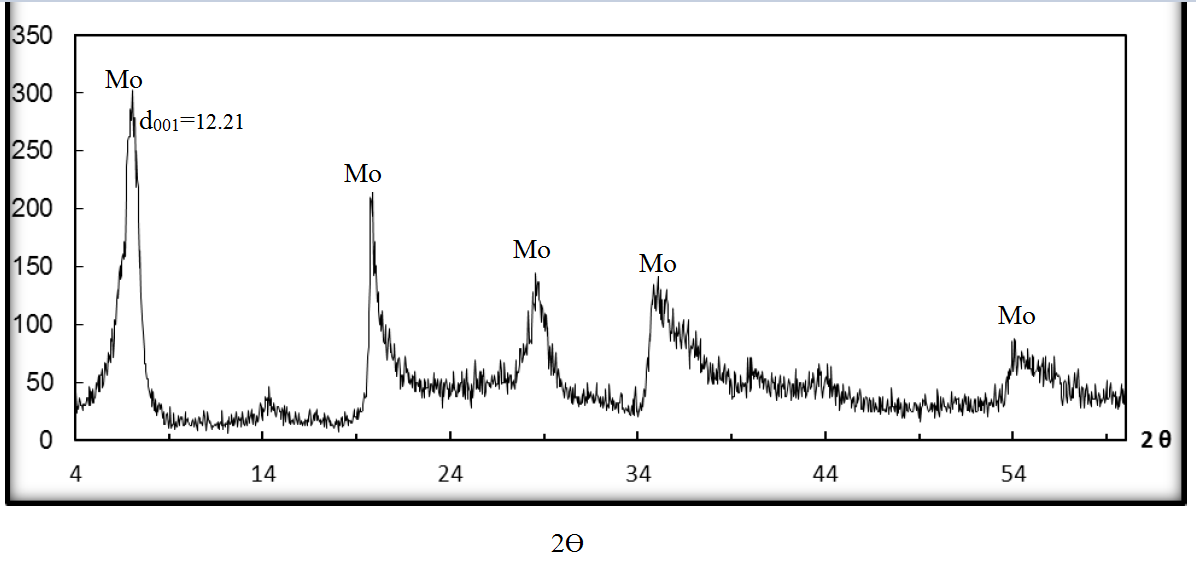
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| نمونه | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | CaO | Na2O | K2O | MgO | TiO2 | MnO | P2O5 | S | LOI |
| درصد | 63/56 | 63/17 | 50/3 | 78/0 | 21/2 | 58/0 | 86/3 | 487/0 | 008/0 | 009/0 | 06/0 | 14 |

**جدول 2- میزان فلزات سنگین موجود در نمونه مونتموریلونیت خام**

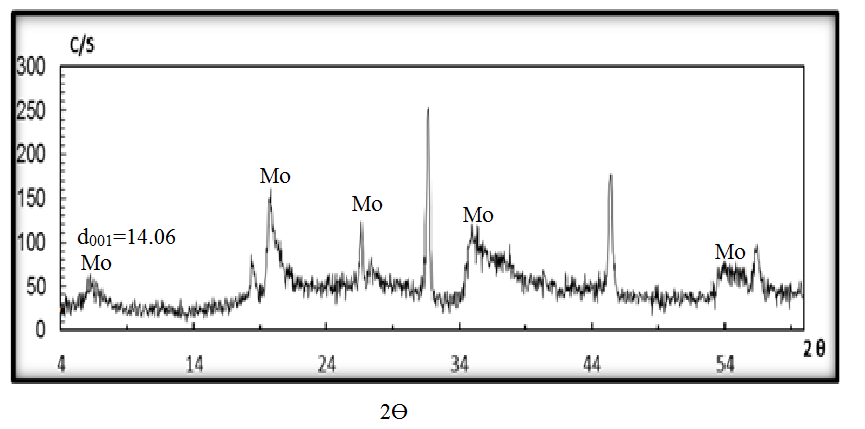
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| نوع فلز سنگین | As | Cd | Cr | Pb | Hg |
| مقدار بر حسب ppm | 478/109 | 995/137 | 557/48 | 063/1 | 338/8 |

**جدول3- خواص و مشخصات نمونه**

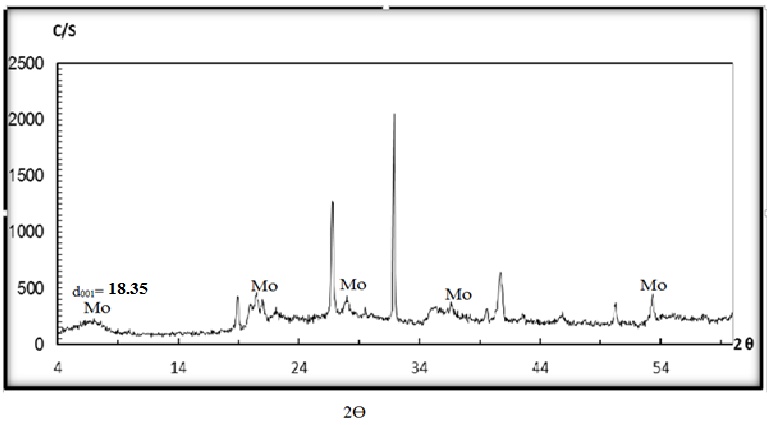
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| نمونه | pH | تبادل کاتیونی | جذب آب در دوساعت(%) | جذب آب در 24 ساعت(%) | اندیس تورم | ماده آلی |
| مونتموریلونیت | 6 | 46 | 5/228 | 61/246 | 11 | 47/0 |



**.شکل 4- نگاره­ی نمونه بنتونیت خام منطقه­ی درگز، کانی غالب در این نمونه مونتموریلونیت (Mo) می­باشد. در این آنالیز کانی در23/7= ϴ 2، در صفحه­ی (001) بیشترین ارتفاع پیک را با فاصله­ی بین لایه­ای A°21/12نشان می­دهد.**



**شکل5- نگاره­ی نمونه مونتموریلونیت پیلارد شده با پلی کاتیون Al-Cr، کانی غالب در این نمونه مونتموریلونیت (Mo) می­باشد. در این آنالیز کانی در28/6= ϴ 2، در صفحه­ی (001) بیشترین ارتفاع پیک را با فاصله­ی بین لایه­ای A°06/14 نشان می­دهد.**



**شکل6- نگاره­ی نمونه مونتموریلونیت پیلارد شده با پلی کاتیون Al-Fe، کانی غالب در این نمونه مونتموریلونیت (Mo) می­باشد. در این آنالیز کانی در36/6= ϴ 2، در صفحه­ی (001) بیشترین ارتفاع پیک را با فاصله­ی بین لایه­ای A°35/18 نشان می­دهد.**

اگرچه رس­ها برای مصارف زیادی در زمینه­ی جذب، کاتالیز و تبادل یونی و غیره به کار می­روند، اما یکی از نقاط ضعف اصلی آن­ها عدم تخلخل دائمی است. اسمکتیت­ها بر اثر هیدراسیون متورم شده اما با از دست دادن شدید آب لایه­های آن از هم فروپاشیده و سطح بین لایه­ها برای دسترسی طولانی مدت مواد شیمیایی کافی نمی­باشد. با عمل پیلارینگ با ایجاد ستون در داخل لایه­های رس علاوه بر افزایش تخلخل، این ویژگی نیز می­تواند ثابت بماند. در این تحقیق پس از انجام فرآیند­های مختلف مانند جدا کردن سیلت از رس، اسیدشویی، سدیم دار کردن و درنهایت فرآیند اصلی یعنی پیلارینگ که خود دارای مراحل پیچیده ای می­باشد میزان فاصله­ی بین لایه­ای افزایش یافت. این عمل بوسیله­ی پلی کاتیون­های فلزی انجام شد که توانست تا حد قابل ملاحظه ای ظرفیت جذب را ارتقا دهد. عوامل زیادی مانند pH ، دما، زمان واکنش و ... در فرآیند پیلارد کردن تاثیر دارد که تحت شرایط خاص انجام شده است. همچنین نوع کانی رسی مورد استفاده بسیار مهم است که در اینجا از مونتموریلونیت استفاده شده است که ویژگی­ های کامل آن قبیل از انجام آزمایش مورد بررسی قرارگرفته است. از زس­های پیلارد برای حدف سموم و قارچی و همچنین حذف ارسنیک از آب استفاده شده است.

**5- مراجع**

1. Bergaya, F., Aouad, A., & Mandalia, T. (2006). .5 Pillared Clays and Clay Minerals. Developments in Clay Science, 1, 393-421.‏

2. Mitchell IV (1990) Pillared layered structures: current trends and applications. Elsevier,

London Unusan N. Occurrence of aflatoxin M1 in UHT milk inTurkey. Food Chem Toxicol. 2006;44(11):1897-900.

3. Schoonheydt, R. A., Van den Eynde, J., Tubbax, H., Leeman, H., Stuyckens, M., Lenotte, I., & Stone, W. E. E. (1993). The A1 pillaring of clays. Part I. Pillaring with dilute and concentrated A1 solutions. Clays Clay Miner, 41(5), 598-607.‏

4. Karamanis, D. T., Aslanoglou, X. A., Assimakopoulos, P. A., Gangas, N. H., Pakou, A. A., & Papayannakos, N. G. (1997). An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions

5. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, E. Herrero, C. Panico andS. Casuscelli, "Pillared Clay in Cracking of Heavy Oil Fractions,"Applied Catalysis*,* A: General181, 71-76 (1999).

1. 1. **Corresponding author:**Master's degree in Environmental Geology, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad

   **Email:** [f.shahreki1369@gmail.com](mailto:f.shahreki1369@gmail.com) [↑](#footnote-ref-1)