

به نام

پروردگار مهربان



بررسی عوامل موثر بر جانشینی ایزومرفی در بنتونیت‌ها

شیماء عزیزی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی - صنایع شیمیایی معدنی

اسفندماه ۱۳۸۴



دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی عوامل موثر بر جانمایی ایزومرفی در بنتونیت ها

استاد راهنما

دکتر سید حمید جزایری

ارائه کننده

شیماء عزیزی

اسفندماه ۱۳۸۴

اکنون که مجالی برای ارائهٔ آموخته‌هایم یافته‌ام، آن را به پدر و مادر فرهیخته و بردبارم تقدیم می‌کنم که اگر در طول زندگی خود به موفقیتی رسیده‌ام بی شک به واسطه دگرمی‌ها و پشتیبانی‌های آنها بوده و نگاه امیدوار و روحیه خستگی ناپذیرشان همواره انگیزه تلاشم است.

کاش حاصل این تلاش را لایق این تقدیم می‌دانستم و یا چیز شایسته‌تری در زندگی‌ام می‌یافتم تا مطمئن می‌شدم که با تقدیم آن، دست کم به اندکی از آنهمه تکاپو و دلواپسی، آنهمه صبوری و مهربانی پاسخ گفته‌ام.

چکیده

بنتونیت ارزیابی شده در این پژوهش، استخراجی معادن شهر بابک و از نوع سدیمی بوده و درصد نیمه کمی مونت موریلونیت در آن در حدود ۲۹٪ می باشد که در دمای ۹۰ °C و توسط اسید سولفوریک مورد فعال سازی قرار گرفت.

در این پژوهش اثر سه پارامتر مدت زمان فعال سازی، نسبت اسید به رس و نسبت وزنی سوسپانسیون به رس در میزان فعالیت بنتونیت فعال شده مورد بررسی قرار گرفت.

قدرت جداسازی کلروفیل از روغن خوراکی بعنوان معیار فعال شدن نمونه های تولید شده در نظر گرفته شد و بر این اساس با بررسی عملکرد نمونه ها در جذب کلروفیل، بهترین نمونه تولید شده تعیین شد.

ترکیب فازهای کریستالی، آنالیز شیمیایی عناصر تشکیل دهنده، سطح ویژه و مورفولوژی بهترین نمونه تولید شده با نمونه طبیعی مورد مقایسه قرار گرفت.

نتایج ترکیب فازهای کریستالی و آنالیز شیمیایی نشان می دهد که در بهترین نمونه فعال شده، در نتیجه جانشینی ایزومرفی تنها کاتیونهای بین لایه ای که عمدتاً سدیم می باشد از ساختار رس جدا شده و پروتون جانشین آن می شود در حالیکه اتمهای مرکزی ساختار هشت وجهی دست نخورده باقی می ماند.

همچنین از نتایج ترکیب فازهای کریستالی مشاهده شد که درصد فاز مونت موریلونیت در نمونه فعال کاهش یافته و همچنین ساختار محصول به حالت آمورف نزدیکتر شده است.

اندازه گیری سطح ویژه نشان می دهد که سطح ویژه رس که در حالت طبیعی $59/67 \text{ m}^2/\text{gr}$ بوده است در حالت فعال شده به $80/43 \text{ m}^2/\text{gr}$ رسیده است.

لغات کلیدی : فعال سازی با اسید، بنتونیت فعال، جذب سطحی، کلروفیل.

سپاس

پروردگارا، بارها و بارها، چنان که در حد توانم است و نه آنچنان که سزاوار توست، می ستایمت.

افتخار دارم که در دوران تحصیلات دانشگاهی ام سعادت شاگردی جناب آقای دکتر سید حمید جزایری نصیب من شد. بی شک بدون راهنمایی های علمی و حمایت معنوی ایشان پیشبرد مراحل مختلف این پایان نامه مقدور نبود.

همچنین از جناب آقای ناصر قاسم اصفهانی تشکر می کنم که با حس مسئولیت و همکاری خود نقش بسزایی در پیشبرد مراحل مختلف این پایان نامه داشته اند.

و در پایان از سرکار خانم مهشید گودرزیان تشکر می کنم که با صرف وقت و دلسوزی فراوان زحمت ویرایش متن این پایان نامه را پذیرفتند.

فهرست

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲	پیشگفتار
	فصل اول - بنتونیت
۶	۱-۱ مقدمه
۷	۲-۱ ساختار
۷	۱-۲-۱ کانی های رسی
۸	۲-۲-۱ فیلوسیلیکاتها
۱۲	۳-۲-۱ اسمکتیتها
۱۳	۴-۲-۱ مونت موریلونیت
۱۴	۳-۱ خواص سطحی
۱۴	۱-۳-۱ تورم پذیری (Swelling)

۱۶	۲-۳-۱ سطح ویژه
۱۷	۳-۳-۱ بار سطحی
۱۸	۴-۳-۱ ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
۱۸	۱-۴-۳-۱ تعریف
۱۹	۲-۴-۳-۱ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی
۲۰	۵-۳-۱ اسیدیته
۲۰	۱-۵-۳-۱ انواع مکانهای اسیدی
۲۰	۱-۱-۵-۳-۱ مکانهای اسیدی برونستد
۲۱	۲-۱-۵-۳-۱ مکانهای اسیدی لوئیس
۲۲	۲-۵-۳-۱ تعیین اسیدیته سطح
۲۴	۴-۱ کاربرد

فصل دوم- فعال سازی

۲۶	۱-۲ مقدمه
۲۶	۲-۲ تعریف فعال سازی
۲۷	۳-۲ روشهای فعال سازی
۲۷	۱-۳-۲ روش فعال سازی با اسید
۲۸	۲-۳-۲ روش فعال سازی توسط تبادل یونی
۲۹	۱-۲-۳-۲ فعال سازی با قلیا

۳۰	۲-۲-۳-۲ فعال سازی با کاتیونهای آلی
۳۰	۳-۳-۲ روش پیلار (Pillaring)
۳۲	۴-۲ فعال سازی با اسید
۳۲	۱-۴-۲ جانشینی ایزومرفی
۳۳	۲-۴-۲ تئوری
۳۵	۱-۲-۴-۲ افزایش سطح ویژه
۳۶	۲-۲-۴-۲ افزایش اسیدیته
۳۶	۳-۲-۴-۲ حجم حفرات
۳۷	۳-۴-۲ پارامترهای موثر در فعال سازی
۳۸	۱-۳-۴-۲ دما، زمان و نسبت اسید به رس
۳۸	۲-۳-۴-۲ نوع اسید
۳۹	۳-۳-۴-۲ نسبت جرمی سوسپانسیون به رس (L/S)
۳۹	۵-۲ مطالعات

فصل سوم - جذب سطحی کلروفیل

۴۳	۱-۳ جذب سطحی
۴۳	۱-۱-۳ تئوری جذب سطحی
۴۳	۱-۱-۱-۳ جذب فیزیکی
۴۳	۲-۱-۱-۳ جذب شیمیایی

۴۴	۲-۳ جذب کلروفیل روی سطح رس فعال
۴۴	۱-۲-۳ امکانیزم جذب کلروفیل روی سطح رس
۴۷	۳-۳ روشهای ارزیابی قدرت جذب کلروفیل
۴۷	۱-۳-۳ اسپکتروسکوپی
۴۸	۲-۳-۳ لایباند

فصل چهارم- آزمایش‌ها

۵۰	۱-۴ آماده سازی مواد اولیه
۵۰	۲-۴ تعیین مشخصات مواد اولیه
۵۰	۱-۲-۴ بنتونیت
۵۰	۱-۱-۲-۴ تعیین رطوبت
۵۳	۲-۱-۲-۴ سختی
۵۳	۳-۱-۲-۴ میزان جذب آب
۵۴	۴-۱-۲-۴ تعیین فازهای کریستالی موجود (XRD)
۵۵	۵-۱-۲-۴ ترکیب عنصری (XRF)
۵۶	۶-۱-۲-۴ سطح ویژه
۵۷	۷-۱-۲-۴ مورفولوژی
۵۷	۲-۲-۴ اسید سولفوریک
۵۸	۳-۲-۴ روغن

۵۸	۳-۴ فعال سازی
۵۹	Set up ۱-۳-۴ معرفی
۵۹	۱-۱-۳-۴ راکتور
۶۰	۲-۱-۳-۴ همزن
۶۱	۳-۱-۳-۴ کنترل دما
۶۱	۴-۱-۳-۴ خروج محصول
۶۲	۵-۱-۳-۴ جداسازی
۶۲	۲-۳-۴ طریقه فعال سازی
۶۶	۴-۴ ارزیابی
۶۷	۱-۴-۴ جذب
۶۷	۱-۱-۴-۴ دستگاه روتاری
۶۸	۲-۱-۴-۴ روش کار
۷۰	۲-۴-۴ جداسازی
۷۱	۳-۴-۴ آنالیز
۷۱	۱-۳-۴-۴ شرح دستگاه
۷۲	۲-۳-۴-۴ روش کار
۷۲	۵-۴ تعیین مشخصات محصول
۷۳	۱-۵-۴ تعیین فازهای موجود (XRD)
۷۳	۲-۵-۴ ترکیب عنصری (XRF)

۷۳ ۴-۵-۳ تعیین سطح ویژه

۷۴ ۴-۵-۴ مورفولوژی

فصل پنجم - نتایج و بحث

۷۶ ۱-۵ اسپکتروسکوپی

۸۴ ۲-۵ فازهای موجود (XRD)

۸۸ ۳-۵ ترکیب عنصری (XRF)

۹۰ ۴-۵ سطح ویژه و حجم حفرات

۹۲ ۵-۵ مورفولوژی

فصل ششم - جمع بندی و پیشنهادها

۹۵ ۱-۶ جمع بندی

۹۶ ۲-۶ پیشنهادات

فصل هفتم - رویکرد اقتصادی

۱۰۰ ۱-۷ عرضه و تقاضا

۱۰۱ ۲-۷ قیمت

۱۰۲ ۳-۷ فرایند تولید

- ۱۰۵ پیوست الف : محاسبات مربوط به تهیه سوسپانسیون
- ۱۰۷ پیوست ب : محاسبات مربوط به اندازه‌گیری سطح ویژه
- ۱۰۹ مراجع

فهرست شکلها

فصل اول

- ۸ شکل (۱-۱) : نمودار شاخه ای دسته بندی سیلیکاتها
- ۹ شکل (۲-۱) : آرایش هگزاگونال صفحه چهار وجهی
- ۹ شکل (۳-۱) : محور های تقارن صفحات چهار وجهی
- ۱۰ شکل (۴-۱) : ساختار دو لایه ای فیلو سیلیکاتها
- ۱۰ شکل (۵-۱) : ساختار سه لایه ای فیلوسیلیکاتها
- ۱۱ شکل (۶-۱) : ساختار مختلط فیلوسیلیکاتها
- ۱۵ شکل (۷-۱) : متورم شدن اسمکتیت ها
- ۱۶ شکل (۸-۱) : متورم شدن اسمکتیت ها در حضور آب
- ۱۷ شکل (۹-۱) : مکانهای فعال سطحی روی لبه ها

فصل دوم

- ۳۱ شکل (۱-۲) : تولید رسهای پیلار

فصل سوم

- ۴۷ شکل (۱-۳) : میزان جذب نور در طول موجهای مختلف

فصل چهارم

- ۵۱ شکل (۱-۴) : تغییرات وزن نمونه در اثر از دست دادن رطوبت
- ۵۴ شکل (۲-۴) : دستگاه D8 Advanced - پراش اشعه ایکس
- ۵۵ شکل (۳-۴) : دستگاه S4EXPIORER - آنالیز عنصری

- ۵۶ شکل (۴-۴) : دستگاه Nova2000- اندازه گیری سطح ویژه
- ۵۷ شکل (۵-۴) : میکروسکوپ الکترونی- بررسی مورفولوژی
- ۵۹ شکل (۶-۴) : راکتور، همزن و هیتر
- ۶۱ شکل (۷-۴) : نحوه تخلیه محصول
- ۶۲ شکل (۸-۴) : سیستم فیلتراسیون
- ۶۸ شکل (۹-۴) : نمای دستگاه روتاری
- ۶۹ شکل (۱۰-۴) : تفاوت رنگ روغن الف) قبل از اثر جاذب ب) پس از اثر جاذب
- ۷۱ شکل (۱۱-۴) : دستگاه سانتریفوژ بکار گرفته شده
- ۷۲ شکل (۱۲-۴) : اسپکتروفتومتر مدل UV-2550

فصل پنجم

- ۸۰ شکل (۱-۵) : مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی - (%acid=/.۱۵)
- ۸۰ شکل (۲-۵) : مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی - (%acid=/.۲۰)
- ۸۰ شکل (۳-۵) : مقایسه قدرت جذب بر حسب زمان فعال سازی - (%acid=/.۲۵)
- ۸۲ شکل (۴-۵) : تغییرات قابلیت جذب بر اساس غلظت - (L/S=12)
- ۸۲ شکل (۵-۵) : تغییرات قابلیت جذب بر اساس مدت زمان فعال سازی - (L/S=12)
- ۸۳ شکل (۶-۵) : تغییرات قابلیت جذب بر اساس غلظت - (L/S=8)
- ۸۴ شکل (۷-۵) : تغییرات قابلیت جذب بر اساس مدت زمان فعال سازی - (L/S=8)
- ۸۴ شکل (۸-۵) : الگوی پراش اشعه ایکس نمونه طبیعی
- ۸۷ شکل (۹-۵) : الگوی پراش اشعه ایکس برای بهترین نمونه فعال شده
- ۸۸ شکل (۱۰-۵) : الگوی ادغام شده دو نمونه
- ۹۱ شکل (۱۱-۵) : ایزوترم جذب و دفع نیتروژن برای نمونه طبیعی
- ۹۱ شکل (۱۲-۵) : نمودار BET برای نمونه طبیعی
- ۹۱ شکل (۱۳-۵) : ایزوترم جذب و دفع نیتروژن برای بهترین نمونه فعال شده

- ۹۲ شکل (۵-۱۴) : نمودار BET برای بهترین نمونه فعال شده
- ۹۲ شکل (۵-۱۵) : مشاهده سطح بنتونیت در بزرگنمایی ۵۰۰
الف) نمونه طبیعی ب) نمونه فعال
- ۹۳ شکل (۵-۱۶) : مشاهده سطح بنتونیت در بزرگنمایی ۲۰۰۰
الف) نمونه طبیعی ب) نمونه فعال
- ۹۳ شکل (۵-۱۷) : مشاهده سطح بنتونیت در بزرگنمایی ۱۶۰۰۰
الف) نمونه طبیعی ب) نمونه فعال

فصل ششم

فصل هفتم

- ۱۰۲ شکل (۷-۱) : دیاگرام بلوکی فرایند تولید بنتونیت فعال

فهرست جداول

فصل اول

فصل دوم

جدول (۱-۲) : برخی مقادیر پارامترهای فعال‌سازی بکارگرفته شده در مقالات ۴۰

فصل سوم

فصل چهارم

جدول (۱-۴) : تغییرات وزن نمونه در اثر از دست دادن رطوبت ۵۱

جدول (۲-۴) : مشخصات اسید سولفوریک ۵۷

جدول (۳-۴) : مشخصات روغن استفاده شده ۵۸

جدول (۴-۴) : خلاصه شرایط تولید نمونه ها ۶۶

جدول (۵-۴) : شرایط عملیاتی دستگاه روتاری برای جذب کلروفیل ۶۸

فصل پنجم

جدول (۱-۵) : نتایج جذب در طول موجهای مورد نظر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ۷۶

جدول (۲-۵) : غلظت کلروفیل در نمونه های روغن ۷۹

جدول (۳-۵) : فازهای تشکیل دهنده نمونه طبیعی ۸۳

جدول (۴-۵) : فازهای تشکیل دهنده بهترین نمونه فعال شده ۸۷

جدول (۵-۵) : آنالیز نیمه کمی نمونه های طبیعی و بهترین نمونه فعال شده ۸۹

جدول (۶-۵) : نتایج اندازه گیری سطح ویژه ۹۰

فصل ششم

فصل هفتم

- ۱۰۰ جدول (۱-۷) : سهم تولید جهانی کشورهای تولید کننده بنتونیت
- ۱۰۱ جدول (۲-۷) : قیمت بنتونیت فعال با توجه به محل تحویل

پیشگفتار

پیشگفتار

مهمترین جاذبی که از دیر باز در رنگبری مورد استفاده قرار می‌گرفته، نوع خاصی از خاک است که ایرانیان قدیم تحت عنوان گل سرشوی آن را می‌شناختند و در شستشوی پشمها و الیاف از آن بهره می‌جستند. ابن سینا در کتاب قانون از این ماده معدنی تحت عنوان "ماده‌ای زود شکن که در آب بخوبی حل می‌شود و جاذب رنگها و چربی‌هاست" یاد کرده است. این ماده نخستین بار در آمریکا در محلی بنام "بنتون شیل" یافته شد و بر این اساس "بنتونیت" نام گرفت [۱]. در اروپا نیز اولین بار در سوئد و فرانسه یافته شد که در سوئد تحت عنوان "اسمکتیت" و در فرانسه بر اساس محل کشف آن "مونت‌موریلونیت" نامیده شد [۲].

ویژگیهای متنوع، برجسته و کاربردی بنتونیت به همراه سهولت دسترسی و کم‌هزینه بودن، سبب شده تا به تدریج در صنایع مختلف جایگاه خاصی بیابد.

یکی از ویژگیهای منحصر به فرد بنتونیت تورم پذیری آن در محیطهای قطبی است که در نتیجه آن خواص رئولوژیکی خاصی در دوغاب حاصل می‌شود که این پدیده سبب بکارگیری آن در صنایع بالادستی نفت از جمله ساخت گل حفاری شده است.

ساختار متخلخل و گروههای عاملی موجود روی سطح بنتونیت عامل استفاده این ماده بعنوان کاتالیست و یا جاذب در فرایندهای مختلف است.

دیگر ویژگیهای این ماده سبب شده که بعنوان چسباننده (Binder)، پرکننده (Filler) و ... در موارد گوناگون استفاده شود.

ویژگیهای ذاتی و قابل توجه بنتونیت این امکان را فراهم می‌کند تا با اعمال روشهای خاصی بتوان خواص مورد نیاز یک فرایند را در آن ایجاد کرد. بعنوان مثال روشهایی وجود دارد که با نشاندن گروههای عاملی خاص روی سطح بنتونیت می‌توان خواص کاتالیستی آن را ارتقاء بخشید و یا اصولاً کاتالیست جدیدی تولید کرد.