

# تهیه رس پیلارد شده با آلومینیوم و بررسی اثر pH در مرحله جایگزینی بین لایه ای

مجید طهمورسی\*<sup>+</sup>، فریا جعفری

گروه مواد نو، پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری کرمان، کرمان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش نخست یک نمونه بنتونیت از معدن تنگ قوچان انتخاب و مونتموریلونیت موجود در آن از ناخالصی ها جدا شد. از نمونه خالص شده در تهیه رس پیلارد شده با آلومینیوم استفاده شد و سپس اثر تغییر pH در مرحله جایگزینی بین لایه ای بر ویژگی های رس پیلارد شده بررسی شد. pH مرحله اینترکالاته نخست ۴٫۱ اندازه گیری شد و نسبت Al/Clay برابر با ۴ میلی مول بر گرم رس در نظر گرفته شد. با افزایش چند قطره هیدروکلریک اسید رقیق pH مرحله جایگزینی بین لایه ای تغییر داده شد. نمونه های رس اینترکالاته شده با آلومینیوم، در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس گرما داده شدند و سپس توسط الگوی پراش پرتو ایکس و همدماهای جذب/واجذب نیتروژن فاصله بین لایه ای و سطح ویژه آن ها مشخص شد. نتیجه های به دست آمده حاکی از آن بود که در مقدارهای pH بین ۴٫۱-۳٫۷ رس های پیلارد شده دارای فاصله مبنایی و سطح ویژه قابل قبولی بودند. بیشترین فاصله مبنایی و سطح ویژه (BET) به ترتیب برابر با ۱۸٫۰۴ آنگستروم و ۱۶۰ مترمربع بر گرم به دست آمد که متعلق به رس پیلارد شده با pH مرحله جایگزینی بین لایه ای ۳٫۸ بود.

**واژه های کلیدی:** بنتونیت؛ مونت موریلونیت؛ رس پیلارد شده با آلومینیوم؛ pH؛ جایگزینی بین لایه ای.

**KEYWORDS:** Bentonite; Montmorillonite; Al-pillared clay; pH; Intercalation.

## مقدمه

افزایش می یابد. این پلی کاتیون ها بعد از تکلیس، تبدیل به اکسیدهای فلزی در بین لایه های رس شده و تخلخل رس پیلارد شده را افزایش می دهند [۳].

پلی کاتیون های فلزی کمپلکس های بزرگی متشکل از اتم های اکسیژن و فلز می باشند که از هیدرولیز جزئی محلول آبدار کاتیون های چند ظرفیتی نظیر آلومینیوم، تیتانیوم، آهن و مس به وجود می آیند و بیشترین توجه را در فرایند پیلارد کردن به خود معطوف کرده اند. در ابتدا فرایند پیلارد کردن توسط پلی کاتیون های آلومینیوم

در چند دهه ای اخیر، رس های پیلارد شده به دلیل ساختار میکرو متخلخل و عملکرد کاتالیستی، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [۱]. فرایند پیلارد کردن رس شامل تهیه محلول پیلارد، آماده سازی سوسپانسیون رس، جایگزینی بین لایه ای<sup>(۱)</sup> (اینترکالاته)، شست و شو، خشک کردن و در آخر تکلیس فرآورده خشک شده می باشد [۲]. جایگزینی بین لایه ای مرحله اصلی در فرایند پیلارد کردن بوده که در طی آن پلی کاتیون های بزرگ فلزی جانشین کاتیون های بین لایه ای رس شده و فاصله مبنایی

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: m.tahmooreesi@kgut.ac.ir ; tahmooreesi@icst.ac.ir

(۱) Intercalation

با وجود انجام پژوهش‌های زیاد در رابطه با تهیه رس‌های پیلارد شده در دنیا، تاکنون مطالعه چندانی در این زمینه در ایران انجام نشده و نظر به این که در ایران ماده معدنی بنتونیت فراوان است و مونت موریلونیت کانی اصلی موجود در بنتونیت می‌باشد، در این پژوهش از بنتونیت معدن تنگ قوچان برای تهیه رس پیلارد شده با آلومینیوم استفاده شده است. از آنجا که اثر pH در مرحله جایگزینی بین لایه ای مورد توجه بیش‌تر پژوهشگران قرار نگرفته، در نتیجه در این پژوهش در نظر است که اثر این پارامتر بررسی شود تا pH مناسب برای تهیه رس پیلارد شده با آلومینیوم از بنتونیت معدن تنگ قوچان به دست آید.

### بخش تجربی

#### رس مورد استفاده و خالص‌سازی آن

معدن بنتونیت تنگ قوچان در ۸۰ کیلومتری جنوب شرق سیرجان (۱۸۰ کیلومتری غرب شهر کرمان) واقع شده و بنتونیت آن کلسیمی و به طور عمده سفید رنگ است. آنالیز شیمیایی، الگوی پراش پرتو ایکس<sup>(۱)</sup> (XRD)، اندیس تورم و ظرفیت تعویض کاتیونی<sup>(۲)</sup> (CEC) آن در مقاله‌های پیشین داده شده است [۳۸، ۳۹]. شایان ذکر است که در این بنتونیت افزون بر مونت موریلونیت به-عنوان کانی اصلی کانی‌های دیگری مانند کوارتز، کلسیت، مگنتیت و ایلیت نیز وجود دارند [۳۸].

برای سدیمی کردن نمونه ابتدا بنتونیت با آب مقطر مخلوط شد و سپس سدیم کربنات به آرامی به مخلوط افزوده و به مدت یک ساعت هم‌زده شد (نسبت وزنی کربنات سدیم به بنتونیت ۰/۲ بود). مخلوط به مدت ۴۸ ساعت نگه داشته شد و پس از شست و شو در دمای محیط خشک شد [۴۰].

بنتونیت سدیمی شده با نسبت ۱ به ۵۰ با آب مقطر مخلوط و برای یک ساعت هم‌زده و سپس درون لوله خالص‌سازی ریخته شد. این لوله با قطر ۷ و ارتفاع ۸۰ سانتی متر دارای یک شیر به فاصله ۵ سانتی متر از کف آن بود [۴۰]. پس از گذشت ۲۴ ساعت در درون لوله سه بخش دیده شد. بخش بالایی لوله مایعی شفاف بود. این مایع وجود نمک‌های موجود در بنتونیت تنگ قوچان که قابل حل در آب بودند را نشان می‌داد. در بخش میانی لوله مونت موریلونیت با خلوص بالا وجود داشت. در بخش پائینی لوله (پائین شیر) مخلوط خاکستری رنگی که به طور عمده مخلوط آب و ناخالصی‌های

صورت می‌گرفت اما بعدها از پلی کاتیون‌های دیگری مانند کروم، تیتانیوم، آهن، مس، گالیم، کبالت و نیکل نیز استفاده شد. همچنین برای بهبود ویژگی‌های گرمایی و کاتالیستی رس پیلارد شده از ترکیب دو تایی پلی کاتیون‌های فلزی استفاده شده و بیش‌تر در استفاده از ترکیب دوتایی، یکی از آن‌ها پلی کاتیون آلومینیوم بوده و دیگری پلی کاتیونی از فلزهای دیگر با درصد‌های گوناگون است [۱۴ - ۳].

نام پلی کاتیون آلومینیوم، یون کجین<sup>(۱)</sup> می‌باشد. ساختار هندسی این پلی کاتیون توسط "کجین" از الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده و از این رو نام وی به این ساختار داده شده است. یون کجین از افزودن نمک آلومینیوم (مانند  $AlCl_3$ ) به یک باز (بیش‌تر NaOH) به وجود می‌آید. این پلی کاتیون با فرمول شیمیایی  $[Al_{12}AlO_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{3+}$  که به اختصار  $Al_{13}$  نامیده می‌شود، متشکل از یک چهاروجهی با  $AlO_4$  مرکزی است که توسط ۱۲ هشت وجهی  $Al(OH)_2H_2O$  دوره شده است. با توجه به این که هر کدام از هشت وجهی‌ها شامل یک مولکول آب هستند، یون کجین یک اسید چند پروتونی با ۱۲ گروه عاملی یکسان می‌باشد [۱۸ - ۱۵].

به طور کلی پارامترهای زیادی از جمله طبیعت رس اولیه، پلی کاتیون‌های فلزی استفاده شده به عنوان عامل پیلارد و همچنین شرایط آزمایشگاهی همچون دما، زمان ماند و pH بر فرایند پیلارد کردن مؤثر می‌باشند [۲۱ - ۱۹]. وجود پارامترهای زیاد و تأثیرگذار در پیلارد کردن رس باعث شده که نتیجه‌های متفاوتی در کارهای انجام شده توسط پژوهشگران دیده شود که این خود نشان دهنده پیچیدگی انجام فرایند پیلارد کردن است [۲۹ - ۲۱]. تاکنون گستره وسیعی از رس‌ها مانند مونت موریلونیت [۳۱، ۳۰]، ساپونیت [۳۲]، بیدلیت [۳۳] و هکتوریت [۳۴] در تهیه رس‌های پیلارد شده استفاده شده است که مونت موریلونیت بیش‌ترین مطالعه‌های انجام شده (حدود ۸۰٪) را به خود اختصاص داده است [۳۵].

فرایند پیلارد کردن یک روش فعال‌سازی رس‌ها می‌باشد و از رس‌های پیلارد شده به عنوان کاتالیست در واکنش‌هایی مانند کراکینگ، ریفرمینگ متان، هیدروکسیلاسیون و همچنین به عنوان جاذب، غربال مولکولی و عایق گرمایی استفاده می‌شود [۳۶، ۳۷، ۲۰].

(۱) Keggin Ion

(۲) X-Ray Diffraction

(۳) Cation Exchange Capacity

دستگاه سانتریفیوژ انجام گرفت. شست و شو آن قدر ادامه پیدا کرد تا هدایت الکتریکی محلول شست و شو کمتر از ۲۰ میکرو زیمنس شود [۳۴].

پس از شست و شو برای حذف رطوبت موجود، نمونه های رس اینترکالاته در دمای محیط خشک شدند و سپس برای حذف بیش تر رطوبت، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس درون آن قرار گرفتند.

تکلیس رس اینترکالاته به منظور تبدیل پلی کاتیون های بین لایه ای آن به اکسیدهای فلزی، به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی انجام شد.

برای بررسی تاثیر pH در مرحله جایگزینی بین لایه های بر ویژگی های رس پیلارد شده، نمونه های ۲، ۳ و ۴ با pH های گوناگون ساخته شدند. بدین صورت که پس از افزودن محلول پیلارد به سوسپانسیون رس، چند قطره هیدروکلریک اسید رقیق به سوسپانسیون اینترکالاته اضافه شد تا pH آن تغییر کند [۴۱].

pH نمونه های ۲، ۳ و ۴ در مرحله جایگزینی بین لایه ای به ترتیب ۳/۹۵، ۳/۸ و ۳/۷ اندازه گیری شدند. بقیه مرحله های تهیه نمونه های ۲، ۳ و ۴ مانند نمونه ۱ بود. شایان ذکر است که محلول پیلارد استفاده شده برای ۴ نمونه یکسان بوده و pH آن برابر با ۳/۸ می باشد.

#### روش های مشخصه یابی

- اندیس تورم نمونه خالص شده بر طبق استاندارد ASTM D5890 اندازه گیری شد.

- CEC نمونه ی بنتونیت، نمونه ی خالص شده و نمونه های پیلارد شده، با روش جذب کمپلکس اتیلن دی آمین مس تعیین شد [۴۲].

- از XRD برای بررسی فاصله مبنایی نمونه ها استفاده شد. این کار به وسیله دستگاه XRD مدل D8 Advance در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ آمپر، با تیوپ مس و با سرعت یک درجه ی ۲ در هر دقیقه انجام گرفت.

- برای تعیین سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع اندازه حفره های نمونه خالص شده و نمونه های پیلارد شده از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت ژاپنی BelJapan استفاده شد. نمودارهای جذب و دفع گاز نیتروژن در دمای ثابت ۷۷ درجه کلوین (دمای جوش نیتروژن) به دست آمد. برای حذف بخار آب، کربن دی اکسید و سایر مولکول هایی که ممکن است حجم حفره های ماده را اشغال کرده باشند، هر نمونه به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.



شکل ۱- لوله خالص سازی.

همراه مونت موریلونیت بود دیده شد (شکل ۱). شایان ذکر است که مخلوط خاکستری رنگ پائین شیر به علت داشتن ارتفاع بسیار کم در شکل ۱ به خوبی دیده نمی شود. پس از ۵ روز با باز کردن شیر ابتدا بخش میانی جداسازی و طی سه مرحله با آب مقطر شست و شو داده شد. پس از خشک شدن، از این نمونه خالص شده برای فرایند پیلارد کردن استفاده شد.

#### تهیه رس پیلارد شده

در این پژوهش برای تهیه ی چهار نمونه رس پیلارد شده با آلومینیوم ابتدا محلول پیلارد از افزودن محلول ۰/۴ مولار NaOH با شدت ۱ میلی لیتر بر دقیقه در دمای محیط به محلول ۰/۲ مولار  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  با هم زدن شدید به دست آمد. در این مرحله نسبت هیدرولیز (نسبت مولی OH/Al) ۲/۲ در نظر گرفته شد. این محلول به مدت ۱۸ ساعت در دمای محیط هم زده شد. برای تهیه نمونه ۱ محلول پیلارد به سوسپانسیون رس با ۲٪ وزنی در حالی که مرتباً هم زده می شد در دمای محیط افزوده شد

(Al/Clay) برابر با ۴ میلی مول بر گرم رس) و سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲۰ ساعت هم خورد. pH نهایی در این مرحله (جایگزینی بین لایه ای) ۴/۱ اندازه گیری شد.

برای حذف ترکیب های موجود در سوسپانسیون رس اینترکالاته، شست و شوی آن به وسیله آب مقطر و با استفاده از

جدول ۱- اندیس تورم و CEC بنتونیت تنگ قوچان و نمونه خالص شده.

| نمونه                   | اندیس تورم (میلی لیتر بر دو گرم رس) | CEC (میلی اکی والان بر صد گرم رس خشک) | فاصله مبنایی (آنگستروم) |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| نمونه بنتونیت تنگ قوچان | ۱۲                                  | ۸۱                                    | ۱۳٫۶۶                   |
| نمونه خالص شده          | ۲۶                                  | ۱۳۵                                   | ۱۲٫۶۵                   |

جدول ۲- pH مرحله جایگزینی بین لایه‌ای، CEC و فاصله مبنایی نمونه‌های پیلارد شده ۱ تا ۴.

| شماره نمونه | pH مرحله جایگزینی بین لایه ای | CEC (میلی اکی والان بر صد گرم رس خشک) | فاصله مبنایی (آنگستروم) |
|-------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| نمونه ۱     | ۴٫۱                           | ۵۱                                    | ۱۷٫۱۳                   |
| نمونه ۲     | ۳٫۹۵                          | ۵۳                                    | ۱۷٫۱۶                   |
| نمونه ۳     | ۳٫۸                           | ۵۰                                    | ۱۸٫۰۴                   |
| نمونه ۴     | ۳٫۷                           | ۵۵                                    | -                       |

همچنین اندیس تورم نمونه های پیلارد شده نیز اندازه گیری شد که مقدار آن ناچیز بود. با توجه به جدول ۱ و ۲، CEC نمونه‌ها حدود ۶۰٪ نسبت به نمونه ی خالص شده کاهش و همچنین فاصله ی مبنایی نمونه های پیلارد شده ۱، ۲ و ۳ نسبت به نمونه خالص شده به ترتیب ۴٫۴۸، ۴٫۵۱ و ۵٫۳۹ آنگستروم افزایش یافته است که مورد انتظار می باشد و با مطالعه‌های انجام شده همخوانی دارد [۲۵، ۲۲، ۱]. کاهش pH از مقدار ۴٫۱ تا مقدار ۳٫۸ باعث افزایش فاصله ی مبنایی نمونه ها شده و نمونه‌ی ۳ بیشترین فاصله‌ی مبنایی را در بین نمونه‌ها دارد (جدول ۲).

همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، تنها در نمونه ۴ پیک مربوط به فاصله مبنایی به دلیل افزایش یون‌های  $H^+$  در سوسپانسیون اینترکالاته بسیار پهن شده و می توان نتیجه گرفت این نمونه بی‌شکل شده است. شایان ذکر است که شرایط تهیه‌ی محلول پیلارد (یون کجین) برای تمامی نمونه‌ها یکسان بوده و در نتیجه این محلول در مرحله ی جایگزینی بین لایه‌ای تأثیر به‌تقریب یکسانی بر نمونه خالص شده دارد [۴۳]. بر طبق نتیجه‌های جدول ۲ نمونه خالص شده در بازه‌ی pH بین ۳٫۷ تا ۴٫۱ (نمونه های ۱، ۲ و ۳) ساختار بلوری خود را در مرحله جایگزینی بین لایه‌ای حفظ می کند و در pH پایین تر (اسیدیته‌ی بیش‌تر) بی‌شکل می‌شود.

با توجه به اینکه پیک‌های XRD نمونه‌های ۱ و ۲ شبیه هم بودند در نتیجه برای بررسی سطح ویژه و تخلخل از بین این دو نمونه تنها نمونه‌ی ۱ انتخاب شد.

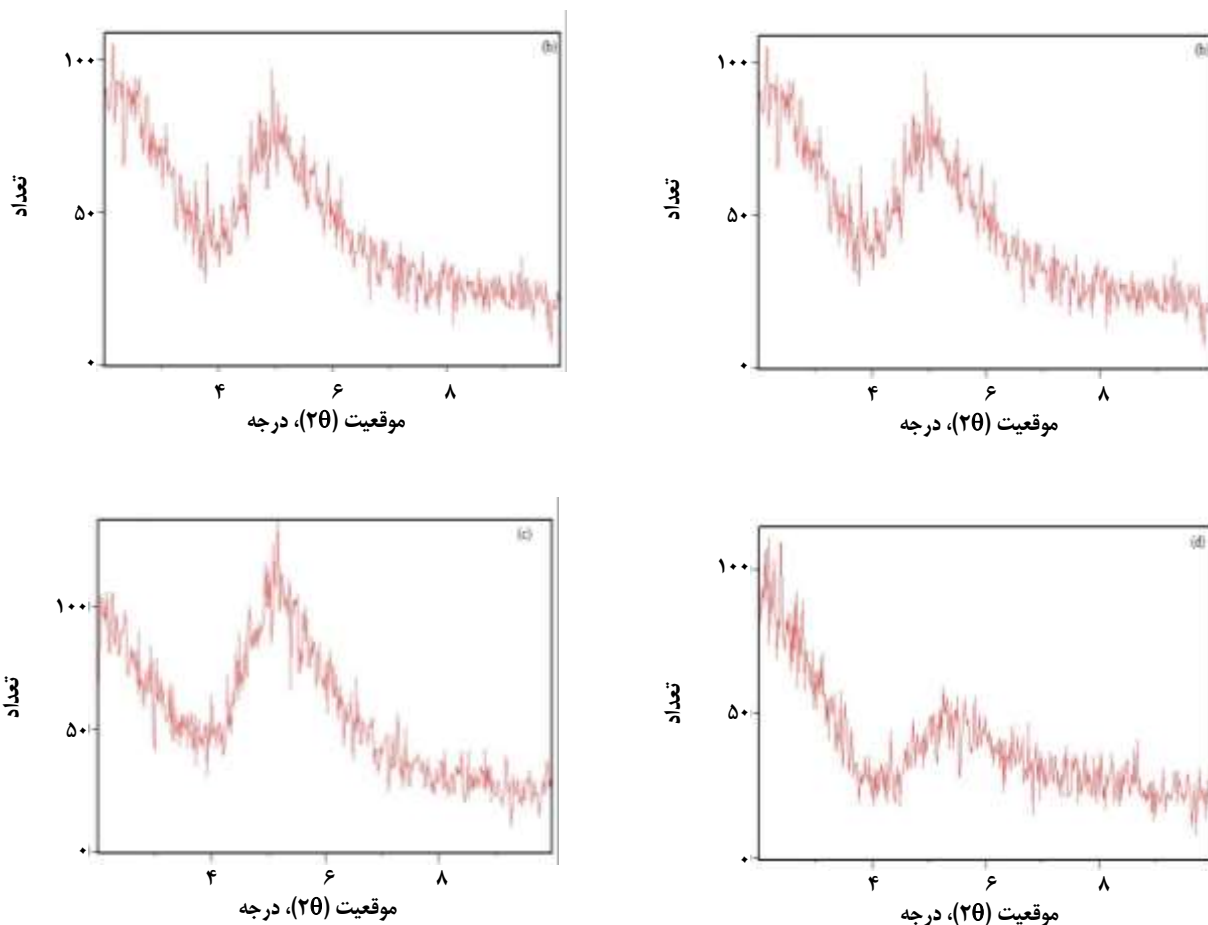
-آنالیز شیمیایی نمونه ها توسط طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس<sup>(۱)</sup> (XRF) مدل Advant'x ساخت شرکت ARL انجام شد.

## نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری اندیس تورم، CEC و فاصله مبنایی نمونه بنتونیت تنگ قوچان و نمونه خالص شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود نمونه بنتونیت تنگ قوچان، اندیس تورم و CEC کم‌تری نسبت به نمونه خالص شده دارد. از آنجایی که خالص‌سازی باعث شده که ناخالصی‌های همراه مونت موریلونیت به شدت کاهش یابد در نتیجه این تفاوت CEC بین نمونه ی بنتونیت و نمونه‌ی خالص شده به‌وجود آمده که برابر با ۵۴ میلی اکی والان بر ۱۰۰ گرم رس است. افزایش اندیس تورم نمونه خالص شده به میزان ۱۴ میلی لیتر به ازای دو گرم رس به واسطه سدیمی شدن نمونه ی بنتونیت و جداسازی ناخالصی‌ها از مونت موریلونیت می باشد. با توجه به جدول ۱ سدیمی شدن نمونه منجر به کاهش فاصله ی مبنایی به میزان یک آنگستروم شد.

جدول ۲ اثر pH در مرحله جایگزینی بین لایه‌ای نمونه خالص شده را نشان می‌دهد. در این جدول pH مرحله جایگزینی بین لایه‌ای، ظرفیت تعویض کاتیونی و فاصله مبنایی نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ داده شده و الگوی پراش پرتو ایکس آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

(۱) X-Ray Fluorescence



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پیلارد شده (a) نمونه ۱، (b) نمونه ۲، (c) نمونه ۳ و (d) نمونه ۴.

به تقریب ۱۸٪ بیش تر از مقدار به دست آمده از نمودار BET می‌باشد. علت آن را می‌توان به ضعیف بودن معادله BET در محاسبه سطح میکروخفره‌ها نسبت داد که جذب در این خفره‌ها در فشار نسبی کم اتفاق می‌افتد و مقدار جذب آنقدر کم هست که معادله BET دقت مناسب برای اندازه‌گیری سطح ویژه در این بازه فشار نسبی را ندارد [۴۴].

سطح خارجی که به‌طور عمده نشان دهنده‌ی سطح مزوخره‌ها می‌باشد، در نمونه‌ی خالص شده با نمونه‌های دیگر چندان تفاوتی ندارد. ولی سطح میکروخره‌ها در نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ نسبت به نمونه‌ی خالص شده به ترتیب حدود ۶، ۸ و ۴ برابر شده است که این افزایش در مورد حجم میکروخره‌ها نیز صدق می‌کند.

با توجه به جدول‌های ۲ و ۳، نمونه‌ی ۳ که pH مرحله‌ی جایگزینی بین لایه‌ای آن ۳۸ است، بیش‌ترین سطح ویژه، حجم خفره‌ها و فاصله‌ی مبنایی را در بین نمونه‌ها دارد و می‌توان

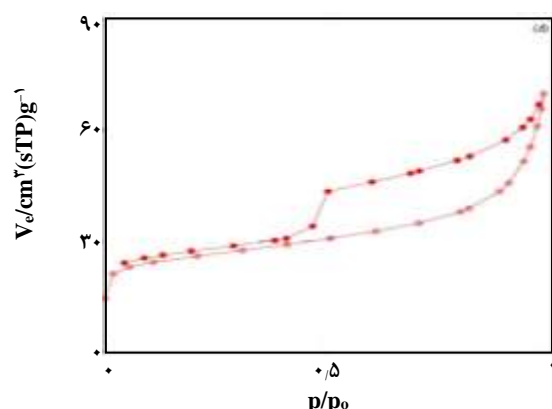
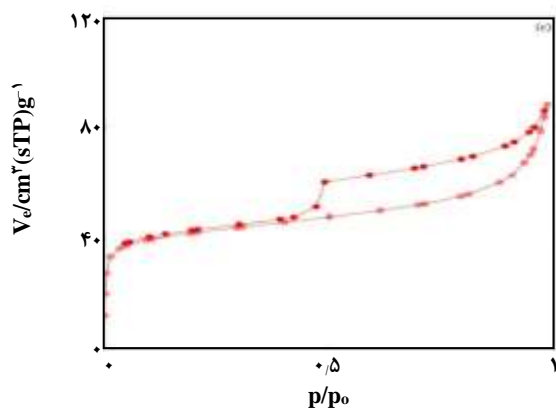
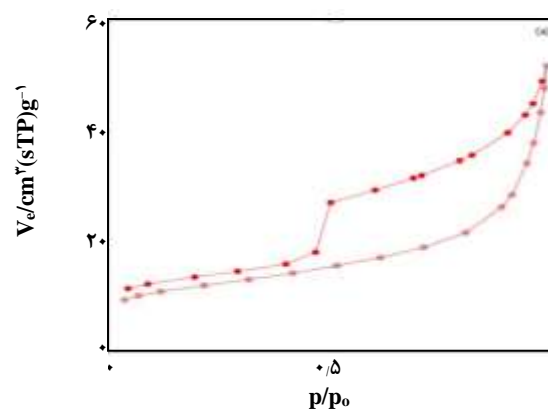
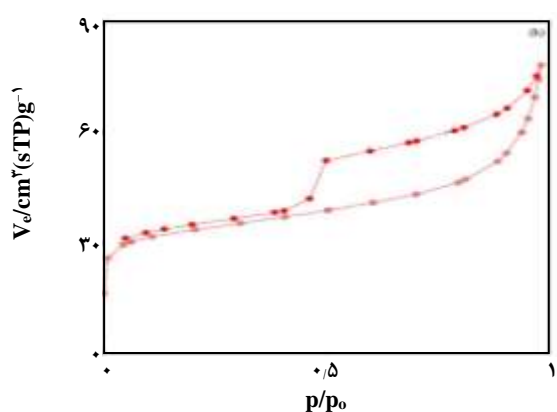
شکل ۳ هم‌دماهای جذب/ واجذب نمونه‌ی خالص شده و نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، در هر چهار هم‌دما جذب/ واجذب نمونه‌ها هیسترسیس وجود دارد که نشان دهنده‌ی وجود مزوخره در هر چهار نمونه است و در نمونه‌ی خالص شده نسبت به نمونه‌های پیلارد شده خفره‌های کم‌تری وجود دارد زیرا حجم گاز جذب شده در این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر کم‌تر است و به همین دلیل در بین سه نمونه‌ی پیلارد شده نمونه‌ی ۳ بیش‌ترین حجم خفره را دارد.

جدول ۳ نشان دهنده‌ی نتیجه‌های نمودار t و BET برای نمونه‌ی خالص شده و نمونه‌های پیلارد شده ۱، ۳ و ۴ است و برای هر ۴ نمونه سطح ویژه به دست آمده از نمودار BET کم‌تر از سطح ویژه به دست آمده از نمودار t می‌باشد. سطح ویژه به دست آمده از نمودار t، برای نمونه‌ی خالص شده ۸٪ و برای نمونه‌های ۱، ۳ و ۴

جدول ۳- سطح ویژه BET، سطح ویژه نمودار t، سطح خارجی، سطح میکرو حفره‌ها، حجم کل حفره‌ها و حجم میکرو حفره‌ها برای نمونه خالص شده و نمونه‌های پیلارد شده ۱، ۳ و ۴.

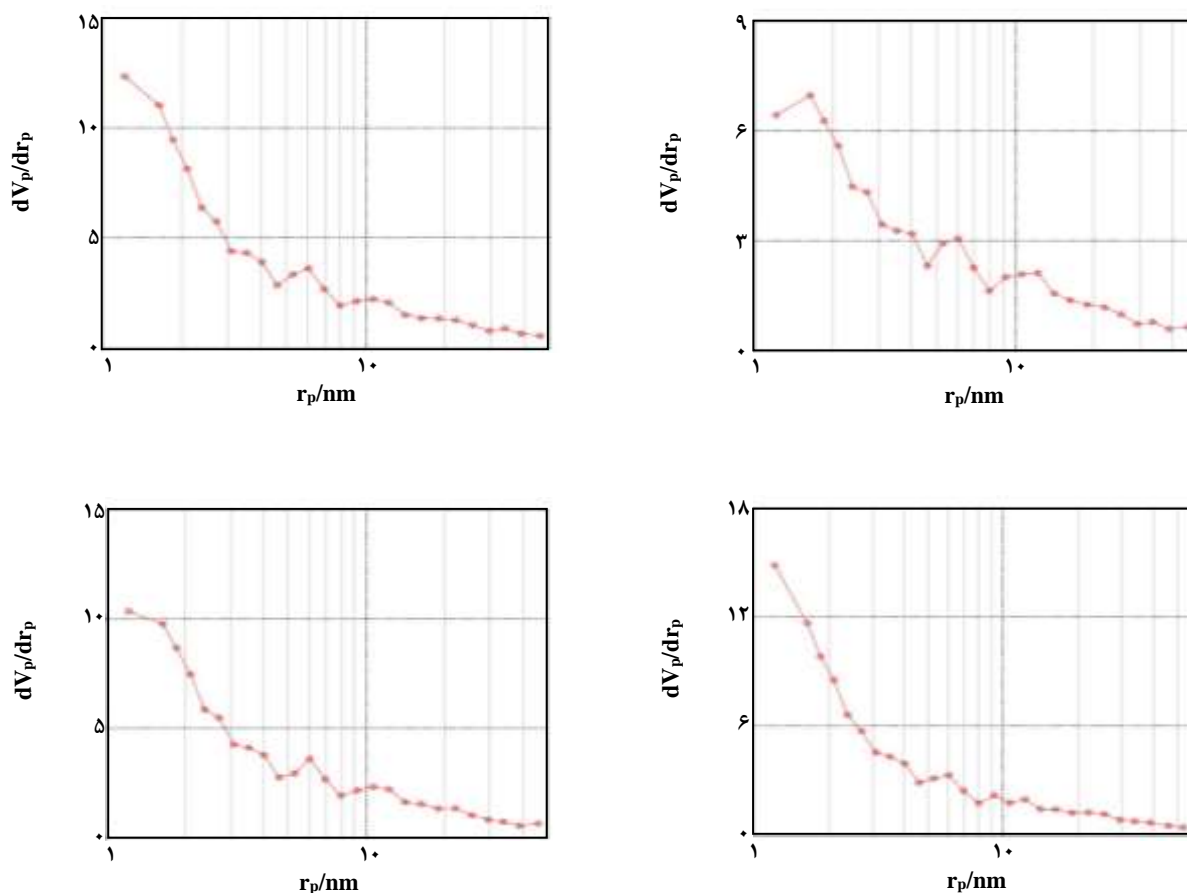
| نمونه    | سطح ویژه BET<br>(متر مربع بر گرم) | سطح ویژه نمودار t<br>(متر مربع بر گرم) | سطح خارجی<br>(متر مربع بر گرم) | سطح میکرو حفره‌ها<br>(متر مربع بر گرم) | حجم کل حفره‌ها<br>(سانتیمتر مکعب بر گرم) | حجم میکرو حفره‌ها<br>(سانتیمتر مکعب بر گرم) |
|----------|-----------------------------------|--|--------------------------------|--|--|---|
| خالص شده | ۴۴                                | ۴۸                                     | ۲۸                             | ۲۰                                     | ۰٫۰۸۰                                    | ۰٫۰۰۷                                       |
| ۱        | ۱۲۶                               | ۱۵۴                                    | ۳۰                             | ۱۲۴                                    | ۰٫۱۲۱                                    | ۰٫۰۴۴                                       |
| ۳        | ۱۶۰                               | ۱۹۶                                    | ۲۹                             | ۱۶۷                                    | ۰٫۱۳۷                                    | ۰٫۰۵۸                                       |
| ۴        | ۹۷                                | ۱۱۷                                    | ۳۲                             | ۸۵                                     | ۰٫۱۰۸                                    | ۰٫۰۲۸                                       |



شکل ۳- ایزوترم جذب/دفع (a) نمونه خالص شده، (b) نمونه ۱، (c) نمونه ۳ و (d) نمونه ۴.

نمونه ی ۴ (pH مرحله‌ی جایگزینی بین لایه‌ای برابر با ۳/۷) به خوبی دیده نمی‌شود و این نمونه در مقایسه با نمونه‌های ۱ و ۳ از سطح ویژه و حجم میکرو حفره بسیار کم‌تری برخوردار است. شکل ۴ توزیع اندازه مزو حفره‌ها (نمودار BJH) را در نمونه خالص شده و نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ نشان می‌دهد. نمودار توزیع مزو حفره‌های مربوط به نمونه ۳ نشان می‌دهد که این نمونه

گفت مناسب‌ترین نمونه ی پیلارد شده است. شایان ذکر است که سطح ویژه نمونه ۳ بر اساس نمودار BET و t به ترتیب برابر با ۱۶۰ و ۱۹۶ مترمربع بر گرم است و این مقادارها با مقادارهای به‌دست آمده توسط پژوهشگران دیگر همخوانی دارد [۱۳، ۱۲]. نمونه ی ۱ با pH مرحله ی جایگزینی بین لایه ای ۴/۱ نسبت به نمونه ی ۳ دارای سطح ویژه‌ی کم‌تری می‌باشد و فاصله مبنایی



شکل ۴- نمودار توزیع مزوحفره‌ها (B.J.H): (a) نمونه خالص شده، (b) نمونه ۱، (c) نمونه ۳ و (d) نمونه ۴.

همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود میزان  $Al_2O_3$  در نمونه پیلارد شده مناسب (نمونه ۳) به علت قرار گرفتن یون کجین در بین لایه‌های مونت موریلونیت و تبدیل شدن آن به آلومینیوم اکسید، نسبت به نمونه خالص شده افزایش چشمگیری یافته است. شایان ذکر است که کاهش میزان  $CaO$  و  $Na_2O$  در نمونه ۳ نسبت به نمونه خالص شده نیز به دلیل قرار گرفتن یون کجین به جای یون‌های سدیم و کلسیم در بین لایه‌های مونت موریلونیت است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا نمونه‌ی خالص شده‌ی از بنتونیت معدن تنگ قوچان استان کرمان تهیه و از آن برای تهیه رس پیلارد شده با آلومینیوم استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که بهترین pH برای مرحله‌ی جایگزینی بین لایه‌های این رس ۳/۸ است

در بازه اندازه حفره‌های بین ۲ تا ۱۰ نانومتر بیش‌ترین مزوحفره‌ها را داراست. نمودارهای شکل ۴ نشان می‌دهند که پیلارد کردن باعث افزایش مزوحفره‌های با اندازه بین ۲ تا ۱۰ نانومتر می‌شود که این نتیجه با استفاده از مقایسه‌ی نمودارهای نمونه خالص شده با نمونه‌های پیلارد شده به‌دست آمده است.

آنالیز شیمیایی نمونه بنتونیت تنگ قوچان [۳۸]، نمونه خالص شده و نمونه پیلارد شده مناسب (نمونه ۳) در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه آنالیز شیمیایی نمونه بنتونیت تنگ قوچان با نمونه خالص شده نشان می‌دهد که میزان  $SiO_2$  در نمونه خالص شده کاهش یافته و این کاهش به واسطه‌ی جدا شدن کانی‌های سیلیسیسیم‌دار مانند کوارتز از مونت موریلونیت می‌باشد و همچنین افزایش میزان  $Na_2O$  و کاهش  $CaO$  در نمونه خالص شده به واسطه‌ی سدیمی شدن آن است.

جدول ۴- آنالیز شیمیایی نمونه بنتونیت تنگ قوچان، نمونه خالص شده و نمونه پیلارد شده مناسب (نمونه ۳) (L.O.I بیانگر درصد مواد فرار است).

| L.O.I | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                            |
|-------|------------------|-------------------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|
| ۱۱٫۲۱ | ۰٫۰۸             | ۰٫۵۷              | ۱٫۵۳ | ۲٫۶۰ | ۱٫۳۰                           | ۱۳٫۰۸                          | ۶۹٫۳۴            | نمونه بنتونیت تنگ قوچان    |
| ۱۲٫۹۲ | ۰٫۰۷             | ۱٫۷۴              | ۰٫۶۲ | ۲٫۷۷ | ۱٫۱۷                           | ۱۴٫۴۲                          | ۶۶٫۳۵            | نمونه خالص شده             |
| ۱۲٫۲۵ | ۰٫۰۶             | ۰٫۷۴              | ۰٫۲۳ | ۲٫۷۳ | ۱٫۱۱                           | ۱۷٫۵۵                          | ۶۵٫۲۸            | نمونه پیلارد شده (نمونه ۳) |

### قدردانی

نویسندگان مقاله بدین وسیله از مسئولان دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته به واسطه حمایت مالی و فراهم آوردن امکانات لازم برای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند (شماره پروژه: ۱۸۹۳).

و به‌طور کلی این نتیجه به‌دست آمد که برای تهیه رس پیلارد شده ی مناسب، بایستی در مرحله جایگزینی بین لایه‌ای pH مناسب به‌دست آید تا افزون بر جلوگیری از تخریب ساختار رس سطح ویژه آن نیز به‌دلیل افزایش میکروحفره‌ها افزایش یابد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵٫۶٫۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶٫۶٫۶

### مراجع

- [1] Aouad A., Mandalia T., Bergaya F., [A Novel Method of Al-Pillared Montmorillonite Preparation for Potential Industrial Up-Scaling](#), *Applied Clay Science*, **28**(1-4): 175-182 (2005).
- [2] Fetter G., Bosch P., ["Microwave Effect on Clay Pillaring"](#), Springer, New York (2010).
- [3] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., ["Hand Book of Clay Science"](#), Developments in Clay Science 1246 (2006).
- [4] Humphrey J.P., Boyd D.E., ["Clay: Types, Properties and Uses"](#), Nova Science Publishers (2011).
- [5] Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G., [Copper-Pillared Clays \(Cu-PILC\) for Agro-Food Waste Water Purification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**(1-2): 46-57 (2008).
- [6] Hamza W., Chtara C., Benzina M., [Characterization and Application of Fe and Iso-Ti-Pillared Bentonite on Retention of Organic Matter Contained in Wet Industrial Phosphoric Acid \(54 %\): Kinetic Study](#), *Research on Chemical Intermediates*, **41**(9): 6117-6140 (2015).
- [7] Tomul F., [Adsorption and Catalytic Properties of Fe/Cr-Pillared Bentonites](#), *Chemical Engineering Journal*, **185-186**: 380-390 (2012).
- [8] Embaid B.P., Biomorgi j.G., Gonzalez-Jimenez F., Josefina Perez-Zuritaa M., Scott C.E., [Using Fe-PILC as Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **400**(1-2): 166-170 (2011).
- [9] Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., [Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Para-Chlorophenol over Al/Fe Pillared Clays \(AlFePILCs\) Prepared from Different Host Clays](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**(3-4): 451-460 (2011).



- [10] Chen G., Wang X., Zhao C., Du S., [Montmorillonite Supported Titanium/Antimony Catalyst: Preparation, Characterization and Immobilization](#), *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, **29** (3): 455-462 (2014).
- [11] Bankovic P., Milutinovic-Nikolic A., Mojovic Z., Jovic-Jovicic N., Zunic M., Dondur V., Jovanovic D., [Al,Fe-Pillared Clays in Catalytic Decolorization of Aqueous Tartrazine Solutions](#), *Applied Clay Science*, **58**: 73-78 (2012).
- [12] Gao Y., Li W., Sun H., Zheng Z., Cui X., Wang H., Meng F., [A Facile in Situ Pillaring Method—The Synthesis of Al-Pillared Montmorillonite](#), *Applied Clay Science*, **88-89**: 228-232 (2014).
- [13] Mnasri S., Hamdi N., Frini-Srasra N., Srasra E., [Acid-Base Properties of Pillared Interlayered Clays with Single and Mixed Zr-Al Oxide Pillars Prepared from Tunisian-Interstratified Illite-Smectite](#), *Arabian Journal of Chemistry* (2014).
- [14] Bertella F., Pergher S.B.C., [Pillaring of Bentonite Clay with Al and Co](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **201**: 116-123(2015).
- [15] Klopogge J.T., Seykens D., Jansen J.B.H., Geus W.J.W., [A Al Nuclear Magnetic Resonance Study on the Optimization of the Development of the Al<sub>13</sub> Polymer](#), *Journal of Non-Crystalline Solids*, **142**: 94-102 (1992).
- [16] Furrer G., Ludwig C., Schindler P.W., [On the Chemistry of the Keggin Al<sub>13</sub> Polymer I. Acid-Base Properties](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **149**(1): 56-67 (1992).
- [17] Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E., [Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solutions. 1. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions](#), *Journal of Physics Chemistry*, **84** (22): 2933-2939 (1980).
- [18] Tomlinson A.A.G., [Characterization of Pillared Layered Structures](#), *Journal of Porous Materials*, **5**(3-4): 259-274 (1998).
- [19] Bineesh K.V., Park D.W., [Structural Modification of Montmorillonite Clay by Pillaring Process: Its Characterization and Applications](#), *Nova Science Publishers*, New York (2011).
- [20] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A., [Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts](#), *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **50**(2): 153-221 (2008).
- [21] Lahodny-Sarc O., Khalaf H., [Some Considerations of the Influence of Source Clay Material and Synthesis Conditions on the Properties of Al-Pillared Clays](#), *Applied Clay Science*, **8**(6): 405-415 (1994).
- [22] Ge Z., Li D., Pinnavaia T.J., [Preparation of Alumina-Pillared Montmorillonites with High Thermal Stability, Regular Microporosity and Lewis/Bronsted Acidity](#), *Microporous Materials*, **3**(1-2): 165-175 (1994).

- [23] Gil A., Montes M., Evolution of the Microporous Accessibility with the Hydrolysis Degree and the Intercalation Solution Ageing Time Conditions in Aluminium-Pillared Clays, *Microporous Materials*, **3**(4): 319-329 (1994).
- [24] Gonzalez F., Pesquera C., Benito I., Herrero E., Poncio C., Casuscelli S., Pillared Clays: Catalytic Evaluation in Heavy Oil Cracking Using a Microactivity Test, *Applied Catalysis A: General*, **181**(1): 71-76 (1999).
- [25] Klopogge, J.T., Evans, R., Hickey, L., Frost, R.L., Characterization and Al-Pillaring of Smectites from Miles, Queensland (Australia), *Applied Clay Science*, **20**(4-5): 157-163 (2002).
- [26] Pinnavaia T.J., Tzou M., Landau S.D., Raythatha R.H., On the Pillaring and Delamination of Smectite Clay Catalysts by Polyoxocations of Aluminum, *Journal of Molecular Catalysis*, **27**(1-2): 195 – 212 (1984).
- [27] Sanchez A., Montes M., Influence of the Preparation Parameters (Particle Size and Aluminum Concentration) on the Textural Properties of Al-Pillared Clays for a Scale-up Process, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**(1-3): 117–125 (1998).
- [28] Selvaraj S., Mohan B.V., Krishna K.N., Jai Prakash B.S., Pillaring of Smectites Using an Aluminum Oligomer: A Study of Pillar Density and Thermal Stability, *Applied Clay Science*, **10**(6): 439-450 (1996).
- [29] Sivakumar S., Ghosh S.K., Damodaran A.D., Warriar K.G.K., Dependence of Concentration of Montmorillonite and Boehmite Sol on the Properties of Al-PILC, *Pergamon*, **16**(16): 2785-2788 (1997).
- [30] Bradley S.M., Kydd R.A., Ga<sub>13</sub>, Al<sub>13</sub>, GaAl<sub>12</sub>, and Chromium-Pillared Montmorillonites: Acidity and Reactivity for Cumene Conversion, *Journal of Catalysis*, **141**(1): 239–249 (1993).
- [31] Fetter G., Heredia G., Velfizquez L.A., Maubert A.M., Bosch P., Synthesis of Aluminum-Pillared Montmorillonites, *Applied Catalysis A: General*, **162**(1-2): 41-45 (1997).
- [32] Schoonheydt R.A., Van Den Eynde J., Tubbax H., Leeman H., Stuyckens M., Lenotte I., Stone W.E.E., The Al Pillaring of Clays Part I. Pillaring with Dilute and Concentrated Al Solutions, *Clays and Clay Minerals*, **41**(5): 598-607 (1993).
- [33] Plee D., Gatineau L., Fripiat J.J., Pillaring Processes of Smectites with and Without Tetrahedral Substitution, *Clays and Clay Minerals*, **35**(2): 81-88 (1987).
- [34] Bergaya F., Hassoun N., Gatineau L., Barrault J., “Mixed Al-Fe Pillared Laponites: Preparation, Characterization and Catalytic Properties in Syngas Conversion”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
- [35] Molina C.B., Casas J.A., Pizarro A.H., Rodriguez J.J., “Pillared Clays as Green Chemistry Catalysts: Application to Wastewater Treatment”, Nova Science Publishers, New York (2011).
- [36] Barama S., Dupeyrat-Batitot C., Capron M., Bordes-Richard E., Bakhti-Mohammed O., Catalytic Properties of Rh, Ni, Pd and Ce Supported on Al-Pillared Montmorillonites in Dry Reforming of Methane, *Catalysis Today*, **141**(3-4): 385-392 (2009).

- [37] Pan J., Wang C., Guo S., Li J., Yang Z., [Cu Supported over Al-Pillared Interlayer Clays Catalysts for Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol](#), *Catalysis Communications*, **9**(10): 176–181 (2008).
- [۳۸] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ حسینی، سید محمد صادق؛ منصور، عبدالرضا ایرج؛ میرزایی، مرتضی، [ارزیابی نمونه های بنتونیت استان کرمان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران](#)، **۲۹**(۲): ۹۱ تا ۹۸ (۱۳۸۹).
- [۳۹] طهمورسی، مجید؛ صرافی، امیر؛ منصور، عبدالرضا ایرج؛ لشکری، بتول، [جذب یون های مس، روی و نیکل توسط بنتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران](#)، **۳۲**(۱): ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [۴۰] طهمورسی، مجید؛ ابراهیمی، عبدالهادی؛ صرافی، امیر؛ منصور، عبدالرضا ایرج؛ میرزایی، مرتضی، [جداسازی مونت موریلونیت از بنتونیت نوع سدیمی و کلسیمی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی](#)، **۲**(۲): ۴۵ تا ۵۳ (۱۳۸۹).
- [41] De Bock M., Nijs H., Cool P., Vansant E.F., [Evaluation of the Microporosity of Aluminum Pillared Montmorillonite: Optimization of The Exchange Process](#), *Journal of Porous Materials*, **6**(4): 323–333 (1999).
- [42] Bergaya F., Vayer M., [CEC of Clays: Measurement by Adsorption of a Copper Ethylenediamine Complex](#), *Applied Clay Science*, **12**(3): 275-280 (1997).
- [43] Vaughan D.E.W., [Pillared Clays – A Historical Perspective](#), *Catalysis Today*, **2**: 187-198 (1988).
- [44] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M., [Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density](#), *Springer Science-Business Media*, **16**: 129-156 (2004).