التنشيط القاعدي للبنتونايت بواسطة Na_2CO_3

م.م مظفر يعقوب حسين
كلية التربية – جامعة ميسان

الخلاصة :-

تم في هذا البحث تنشيط البنتونايت الطبيعي والذي لا يمكن الاستفادة منه كثيراً في المجالات الصناعية وذلك بأستخدام محلول قاعدي (تم استخدام كاربونات الصوديوم Na_2Co_3) حيث يتم تبادل ايونات الكالسيوم Ca^{++} الموجودة في البنتونايت الطبيعي بأيونات الصوديوم Na^{+} الموجودة في المحلول القاعدي .

تتم عملية التنشيط بأستخدام نسب وزنية مختلفة من Na_2Co_3 الى الوزن الكلي للبنتونايت وكما يلي (1% , 2% , 3% , 4% , 5% , 6% , 7% و 8%) وكانت نسبة 4% هي الافضل لأن البنتونايت المنشط يصل لأعلى انتفاخ له عند هذه النسبة حيث يزداد حجمه اربعة اضعاف .

وبهذه الطريقة المبسطة تم تحقيق هدف البحث عن طريق تحسين البنتونايت الطبيعي وذلك بزيادة مساحته السطحية من 56م2/غم الى 76.8 م2/غم وحجمه المسامي0.0588 سم3/غم الى 0.062 سم3/غم .

وللحصول على نتائج افضل تم استخدام نسبة وزنية 4% من Na_2Co_3 في تنشيط البنتونايت الطبيعي ومعالجة الناتج بمحلول HCl بتركيز

10%حيث تزداد المساحة السطحية من 56م2/غم الى 96.7م2/غم والحجم المسامي من 0.0588 سم3/غم الى 0.0677 سم3/غم.

يتم تشخيص البنتونايت الطبيعي والمنشط بأستخدام جهاز الاشعة السينية XRD وجهاز الاشعة تحت الحمراء FTIR وكذلك يتم قياس المساحة السطحية النوعية والحجم الحبيبي وpH والكثافة الحجمية كل على حدة (كل قياس بالجهاز الخاص بهِ) بينما يتم التحليل الكيمياوي للمواد المكونة للبنتونايت بجهاز الامتصاص الذري وبالطريقة الوزنية التقليدية ايضاً

ملاحظة :-

تم الحصول على البنتونايت الطبيعي من منطقة تسمى (الطريفاوي) في مدينة الانبار في العراق من خلال الشركة العامة للمسح الجيولوجي ويحتوي على 70% مونتمورلونايت وسعة تبادل للايونات الموجبة (cation exchange capacity CEC) قدرها 65mg/100mg .

- المقدمة :-

يعتبر البنتونايت نوع من أطيان السمكتايت ومعظمها مكونة من 70% مونتمورلونايت و صيغته الكيمياوية ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ or $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$) ويحتوي على شبكة بلورية مكونة من ثلاث طبقات .

وهو من الأطيان المهمة لتعدد استخداماته و ذلك لتحوله الى محلول غروي جلاتيني القوام عند مزجه مع الماء ، وقابليته على الانتفاخ في الماء وبعض المواد العضوية و امتلاكه لدونة عالية

للبنتونايت قابلية عالية لاستبدال الايونات وله مساحة سطحية مناسبة مما جعله يستخدم في الصناعة كمادة أولية في عمليات الامتصاص و الامتزاز، كعوامل مساعدة ، والتطبيقات الانسيابية ، كموائع حفر ، في الإصباغ ، الأدوية ، الورق ، السمنت و السيراميك ومواد التجميل

وللبنتونايت لزوجة عالية وذلك لتركيبه الطبقي و سعة التبادل ألايوني الجيدة ، ولصفة الانتشارية للبنتونايت جعلته متفوقا على مثيلاته من الأطيان لحساسيته تجاه منشطات السطوح و البوليمرات و المواد الالكتروليتية .

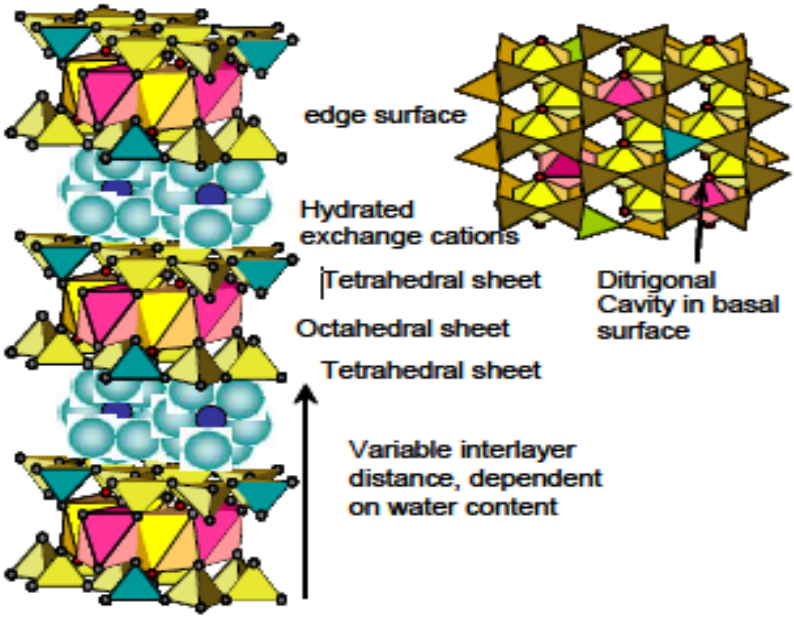
توجد أنواع عديدة من البنتونايت إلا أن النوعين الأساسيين هما البنتونايت الكالسيومي (غير المنتفخ) و البنتونايت الصوديومي المنتفخ بالماء .

لكثرة استخدامات البنتونايت الصوديومي في حفر الآبار و كمواد مانعة للتسرب ولتحضير البنتونايت العضوي و كمواد حقن بالاسمنت و كأطيان حفر و في طمر النفايات المشعة و كمواد مانعة للتسرب في البرك و في المشاريع الهندسية و كمواد ملدنة في السيراميك وكرابط في رمل السباكة وفي تنقية المياه و في تركيبة أطعمة الحيوانات وفي مجال الصناعة مثل صناعة الطابوق والمنظفات والسمنت وفي مستحلب الإسفلت وتحبيب خام الحديد وصناعة مبيدات الحشرات و الأصباغ و في حقول النفط وغيرها لذلك من المفيد جدا تنشيط البنتونايت الكالسيومي إلى صوديومي [1] للحصول على بنتونايت محسن يمتلك مساحة سطحية اكبر وحجم مسامي أكبر وأكثر فائدة في المجالات الصناعية .

1-1- تركيب البنتونايت :-

إن الوحدة التركيبية الأساسية لأطيان البنتونايت تتضمن طبقات السيلكا المكونة من سيلكا تيتراهايدرال و وحدات الالمنيوم اوكتاهايدرال .

يعتمد تركيب المونتمورلونايت على صفائح المنيوم الاوكتاهيدرال وصفائح سيلكا تتيتراهيدرال وعند ضم صفيحة من الألمنيوم الاوكتاهيدرال بين صفيحتين من السيلكا تيتراهايدرال يكون طبقة مفردة وعدة طبقات منها تكون بلورة من البنتونايت [2] كما في الشكل (1) .



شكل (1)

يمثل التركيب الطبقي للمونتمورلونايت [2]

1-2- آلية الانتفاخ :-

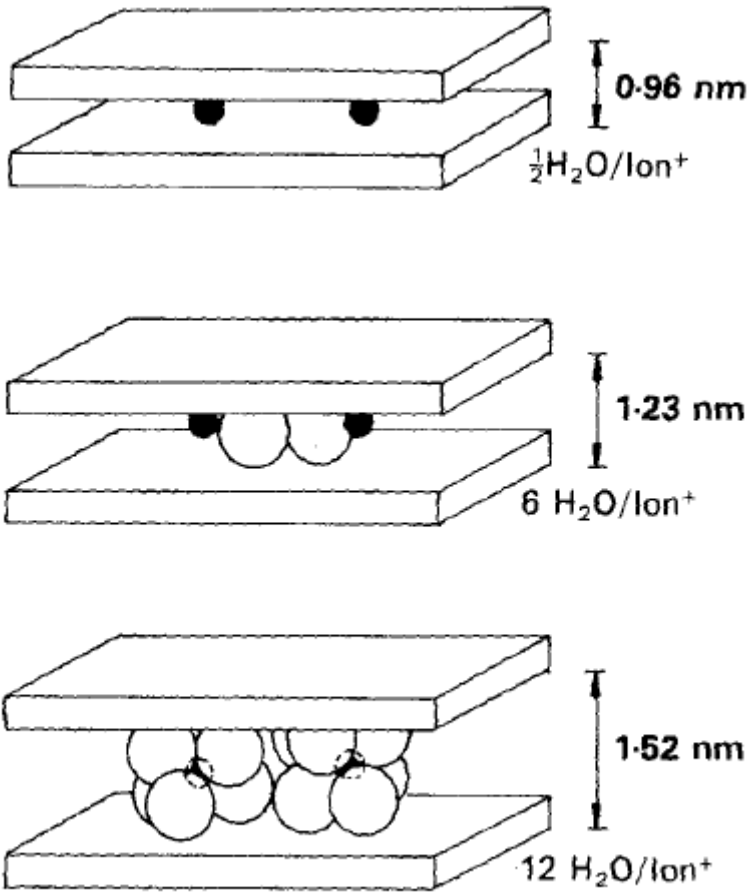
يعتبر المونتمورلونايت احد الاطيان القليلة الذي يعاني زيادة في حجمه عند تعرضه للماء بسبب تغلغل الماء بين طبقاته المفردة . و ينتج عنه نوعين من الانتفاخ هما الانتفاخ البلوري نتيجة كبر حجم البلورة لزيادة المسافة بين طبقاتها و الانتفاخ الحجمي نتيجة زيادة المسافة بين البلورات المتجاورة [2].

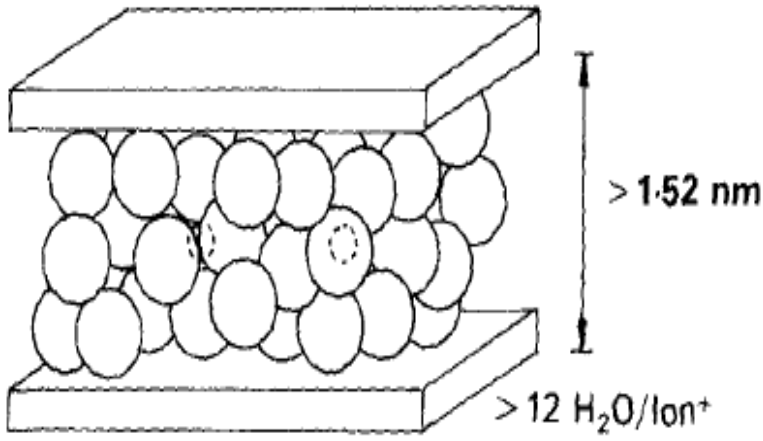
إن طاقة التميؤ العالية (high hydration energy) لايونات الصوديوم المستبدلة أو الطبيعية تجعل البنتونايت الصوديومي يمتص كميات كبيرة من الماء مما يسبب الانتفاخ و يحصل هذا الانتفاخ البلوري نتيجة للتوازن بين قوى التجاذب و التنافر الحاصلة بين أسطح الطبقات الداخلية المتجاورة بتأثير الطاقة الكامنة للجزيئة إذ أن الايونات الموجبة المبدلة و أسطح الطين ذات الشحنة السالبة تكون جسورا مابين طبقات الطين المتجاورة [2].

تكون درجة انجذاب ايونات الصوديوم لسطح الطين اقل لذلك فانه أكثر تسببا للانتفاخ عند تواجده على سطح الطين لكون طبقات الطين المتجاورة ذات الشحنة السالبة تتنافر أثناء امتصاصها للماء ، أما عند تشبع البنتونايت الكالسيومي بالماء يكون انتفاخه اقل لأن تجاذب ايوناته للسطح المجاور اكبر [2] .

ومن العوامل الأخرى المؤثرة على قابلية الانتفاخ هو الحجم الحبيبي ففي البنتونايت الطبيعي الكاليسيومي يكون معدل الحجم الحبيبي عدة مايكرومترات في الماء و ذلك بسبب قوة التجاذب الالكتروستاتيكي بين طبقات البلورة ولكن البنتونايت الصوديومي المنشط له طبقات بلورية فريدة من نوعها مكونة من حبيبات ناعمة جدا تتراوح من عشرة إلى

مئات المايكرومترات وينتفخ بالماء بسبب ضعف التجاذب الالكتروستاتيكي بين طبقات البلورة[1] كما مبين في الشكل (2) [3].





شكل (2)

يبين آلية الأنتفاخ في البنتونايت الصوديومي عند أمتصاصه للماء[3]

2- الجزء العملي :-

2-1 المواد المستخدمة:

1- أطيان البنتونايت وتم جلبها من محافظة الانبار في العراق .

2- كاربونات الصوديوم المختبرية وتم شرائها من السوق المحلية.

3- حامض الهيدروكلوريك المختبري وتم شرائه من السوق المحلية.

4 - ماء مقطر.

2-2 – الاجهزة المستخدمة:

1 – جهاز قياس الأس الهايدروجيني pH (Extech Instrument) meter.

2- فرن تجفيف كهربائي .

3 -جهاز فحص المساحة السطحية النوعية (Surface area analyzer)

.

4– جهاز فحص حيود الاشعة السينية (Shimadzu XRD 6000) (ياباني المنشأ.

5 -جهاز فحص الاشعة تحت الحمراء (FTIR Shimadzu 4400) ياباني المنشأ.

6- جهاز مطياف الامتصاص الذري (Atomic Absorption Shimadzu AA-(68GG ياباني المنشأ.

7- جهاز الاهتزاز المغناطيسي .

8 -ميزان نوع(Sartorius GMBH Gottion) الماني غربي المنشأ.

وتم استخدام هاون (Mortar)مصنوع من مادة الألومينا لطحن النماذج الناتجة المجففه للبنتونايت المعامل بالمحلول القاعدي وسلندر زجاجي وبيكر زجاجي.

3- 2 طريقة العمل :

1– تنشيط البنتونايت الكالسيومي الطبيعي بواسطة كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3)

تم تجفيف البنتونايت الكالسيومي الطبيعي في فرن كهربائي بدرجة 105 درجة مئوية للتخلص من الرطوبة لمدة 24 ساعة وبعد ذلك تم أجراء عدة تجارب للتوصل الى النسبة الوزنية الأفضل من كاربونات الصوديوم الى البنتونايت و ذلك بأخذ النسب (0%,1%,2%,3%,4%,5%,6%,7% and 8%) من وزن البنتونايت وتم أجراء التجارب الآتية على أساس هذه النسبة :

أ- اذيب كل وزن من الاوزان التالية : (0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 and 8)غم من كاربونات الصوديوم في بيكر زجاجي خاص به يحتوي على 50 مل من الماء المقطر و أضيف 10 غم من البنتونايت الكالسيومي الطبيعي المجفف لكل بيكر و خلطه لمدة خمس دقائق بواسطة جهاز الاهتزاز المغناطيسي بدرجة حرارة الغرفة و ثم تركه ليركد لمدة 24 ساعة ، لوحظ زيادة انتفاخ البنتونايت مع ارتفاع وزن كاربونات الصوديوم المذابة وتم الحصول على اقصى حالة انتفاخ عند وزن 4غم حيث لوحظ انتفاخ حجم البنتونايت إلى أربعة إضعاف حجمه (مقارنة بحجمه عند خلط البنتونايت الطبيعي بالماء فقط) و تم التخلص من الماء الزائد و رشح البنتونايت الرطب ثم جفف بدرجة حرارة 105 مئوية لحين تمام جفافه ثم طحن لحجم 0.3ملم وتم الاحتفاظ به في المجفف لحين إجراء الفحوصات المختلفة عليه, وعند معاملة كمية قليلة من البنتونايت المنشط و المجفف بالماء المقطر لوحظ انتفاخه بنفس المقدار السابق.

ب – وفي تجربة أخرى تم استعمال 10% HCl لغسل كمية من البنتونايت المعامل بـ 4wt% Na_2CO_3 مع الرج لمدة خمس دقائق و ترك لمدة 45 دقيقة ليركد، لوحظ فصل القليل من الماء وتغير لونه إلى الأصفر الفاقع مع ظهور حبيبات سوداء في القاع مصحوبة بفقاعات على سطح الطين ، ثم تمت اضافة كمية من الماء المقطر و حرك و رشح مع غسله بالماء المقطر لعدة مرات للتخلص من حامض الهيدروكلوريك (وتم التأكد من ذلك بالكشف عن الكلورايد باستخدام محلول نترات الفضة) و جفف بحرارة 105 درجة مئوية لحين ثبوت الوزن و طحن وحفظ في المجفف.

2-4- قياس الكثافة الحجمية (Bulk Density)

في هذه التجربة تم استخدام اسطوانة حجميه سعة 50 مل وتم وزن الاسطوانة وهي فارغة ثم ملئت بمادة البنتونايت الطبيعي بعد تجفيفه و دكت(tapped) على المنضدة 20 مرة و وزنت مع البنتونايت ، بعد ذلك ملئت الاسطوانة أعلاه بالماء المقطر و حسبنا الكثافة الحجمية من معرفة الكتلة و الحجم .

2-5- قياس الأس الهيدروجيني pH :-

تم قياس حامضية نماذج البنتونايت الثلاثة (البنتونايت الطبيعي والبنتونايت المعامل بكاربونات الصوديوم 4wt%والبنتونايت المعامل بكاربونات الصوديوم 4wt% وحامض الهايدروكلوريك 10%) بجهاز pH meter (EXTECH Instrument) تم خلط 10 غم من البنتونايت مع 150مل من الماء المقطر لمدة 30 دقيقة على جهاز الاهتزاز المغناطيسي بعدها تم تركه ليركد لمدة 15 دقيقة و اخذ الماء الطافي فوق الطين و تم قياس حامضيته (pH) بدرجة حرارة الغرفة وقيست حسب المواصفة القياسية الهندية [4].

2-5-قياس نسبة الرطوبة :-

تم تجفيف 150 غم من البنتونايت الطبيعي في فرن كهربائي بدرجة حرارة 105°مئوية لمدة أربع ساعات و كانت نسبة فقدان الوزن 2.2% بسبب فقدان الرطوبة و تم الحصول على نتيجة مشابهة عند تكرار التجربة .

6- 2فحص المساحة السطحية النوعية و حجمه المسامي :-

تمثل المساحة السطحية النوعية بالمساحة الكلية للسطح الخارجي للدقائق مع مساحات طبقاتها الداخلية ، وهي من الخصائص الأساسية التي تؤثر على غروية و انسيابية البنتونايت .

وغالبا ما تقاس المساحة السطحية النوعية من ايزوثرمات الامدصاص بطريقة BET وذلك بامدصاص غاز النيتروجين على الطين بدرجة 77K وغالباً ما تستخدم المساحة السطحية النوعية لتحديد نسبة معدن Smectite بصورة أولية وتمت الفحوصات باستعمال جهاز Surface area analyzer في شركة ابن سينا العامة التابعة لوزارة الصناعة والمعادن.

2-7 فحص حيود الاشعة السينية :-

تعتبر طريقة حيود الاشعة السينية من الطرق المعتمدة لتشخيص المكونات و الاطوار لاي مادة بلورية اضافة الى استعمالها في قياس معدل المسافات بين الطبقات و اساسها النظري معادلة براغ المعروفة [5]:

$n\lambda = 2d\sin\theta$

n = عدد صحيح

λ= الطول الموجي للأشعة المستخدمة

d = المسافة بين الطبقات

θ = زاوية الحيود

وزوايا حيود الأشعة السينية (2θ) صفة مميزة لكل مادة بلورية و هي من الطرق المتبعة في تشخيص المركبات المجهولة [5] وتم استعمال جهاز (XRD6000 SHIMADZU) في مختبرات وزارة العلوم و التكنولوجيا لإجراء فحوصات الأشعة السينية لأهداف هذا البحث .

2-8 فحص الاشعة تحت الحمراء :-

أستخدم جهاز (FTIR Shimadzu 4400) لفحوصات امتصاص الأشعة تحت الحمراء لنماذج البنتونايت المختلفة في هذا البحث ، إن الأطياف الاهتزازية لامتصاص الأشعة تحت الحمراء تحدد نوع الأواصر الموجودة في

المركب و بالتالي تعطي فكرة عن طبيعة المركبات الموجودة فيه و كذلك في متابعة التغيرات التي تطرأ عليه أثناء التنشيط الكيمياوي [5].

طحنت النماذج المجففة من البنتونايت بطاحونة كرات فولاذية مع KBr بنسبة 1mg من البنتونايت الى 10mg من KBr وصنع منها قرصا لإغراض الفحص و على مدى طيفي من $400\text{-}4000cm^{-1}$.

2-9 التحليل الكيمياوي بمطياف الأمتصاص الذري Atomic Absorption :-

يعتمد طيف الامتصاص الذري على تذرية النماذج يليها امتصاص الأشعة الخاصة للذرات المثارة ، تتضمن تقنية طيف الامتصاص الذري توليد أشعة خاصة للعناصر المطلوبة وخلق بخار ذري للنموذج واستبيان و قياس طيف الامتصاص لكل عنصر ثم تحديد نسبته المئوية في النموذج [6]. واجريت الفحوصات في شركة ابن سينا العامة.

3- النتائج و المناقشة :-

3-1- تجارب التنشيط :- في تجربة تنشيط البنتونايت الكالسيومي بواسطة كاربونات الصوديوم تبين إن النسبة المثلى لكاربونات الصوديوم كانت 4wt% وزنا من البنتونايت المجفف بعد إن أجريت عدة تجارب استخدمت فيها النسب (0%,1%,2%,3%,4%,5%,6%,7% and 8%)وتم أعتماد النسبة

4wt% بسبب وصول البنتونايت المنشط إلى حالة قصوى من الانتفاخ بعد ازدياد حجمه لأربعة أضعاف

ويمكن تفسير هذه الحالة بسببين .

السبب الاول هو ازدياد الفة الايونات الموجبة مع اسطح اطيان البنتونايت ذات الشحنة السالبة مع ازدياد عدد الشحنات التي تحملها (الايونات الموجبه) ولكون ايونات الكالسيوم تحمل شحنتين موجبة فألفتها مع البنتونايات اكبر من الفة ايونات الصوديوم ,فلذلك في التراكيز الواطئة لكاربونات الصوديوم تكون امكانية استبدال ايونات الكالسيوم بايونات الصوديوم قليلة لكن عند زيادة تركيز ايونات الصوديوم تزداد امكانية الاستبدال حيث يتلاشى الفرق بالالفة مع زيادة تركيز الصوديوم لحين الوصول الى نسبة معينة من تركيز كاربونات الصوديوم وتثبت عندها عملية الاستبدال (عند نسبة 4wt%) بحيث زيادة النسبة فوق النسبة المذكورة لايؤثر وذلك لكون عملية استبدال ايونات الكالسيوم بأيونات الصوديوم قد وصلت الى اقصى حد وقد تم استبدال جميع ايونات الكالسيوم تقريباً بأيونات الصوديوم[7] لذلك زيادة النسبة الوزنية لكاربونات الصوديوم اكثر من 4wt% لا جدوى منها وغير اقتصادية.

والسبب الثاني هو ان ايونات الصوديوم الموجبة واسطح طبقات الطين ذات الشحنة السالبة تكون جسوراً ما بين طبقات الطين المتجاورة وتكون درجة انجذاب ايونات الصوديوم لأسطح الطين اقل من انجذاب ايونات الكالسيوم ولذلك فأنه اكثر تسبباً للأنتفاخ عند تواجده على سطح الطين لكون طبقات الطين المتجاورة تتنافر اثناء امتصاصها للماء ومن البديهي ان تزداد نسبة الانتفاخ لأطيان البنتونايت مع زيادة نسبة تركيز ايونات الصوديوم وتصل الى اقصى حالة انتفاخ عندما يكون تركيز كاربونات الصوديوم هو 4wt% لأنه

عند حدود هذا التركيز يحصل اقصى حالة تبادل ما بين ايونات الصوديوم في المحلول وايونات الكالسيوم على اسطح طبقات الطين [2].

2-3- قياس الكثافة الحجمية: – تم قياس الكثافة الحجمية مختبريا لنموذج البنتونايت الطبيعي وكانت قيمتها 1.1652gm/ml .

–3-3 قياس الأس الهيدروجيني :– تم حساب pH لنماذج البنتونايت بجهاز (الـ pH meter) وكانت النتائج مطابقة نسبيا للنتائج القياسية المأخوذة من الأدبيات المنشورة وكما مبين بالجدول أدناه .

جدول رقم (1)

يبين قيم الـ pH لنماذج البنتونايت الطبيعي و المنشط

Sample	PH
Calcium Bentonite	7.04
Activated Bentonite by Na2CO3	7.21
Activated Bentonite by Na2CO3 + HCl	8.39

3-4-فحص المساحة السطحية النوعية و الحجم المسامي:–

عند إجراء فحص المساحة السطحية النوعية و الحجم المسامي للنماذج الثلاثة للبنتونايت

(الطبيعي ، المعامل بـ Na_2CO_3 و المعامل بـ Na_2CO_3 و المغسول بحامض الهيدروكلوريك) لوحظت زيادة بالمساحة السطحية بعد معاملة البنتونايت الطبيعي بـ Na_2CO_3 ويزداد بنسبة أكثر عند غسل المعامل منه بحامض الهيدروكلوريك وكما مبين بالجدول (2) أدناه. ويمكن تفسير ذلك كما يلي :–

1 -في حالة معاملة البنتونايت بمحلول كاربونات الصوديوم 4wt% تم استبدال ايونات الكالسيوم بأيونات الصوديوم وحصول اقصى حالة انتفاخ كما تم شرحها بالتفصيل في الفقرة (1-3) . ونتيجة حصول حالة الانتفاخ تم الحصول على بنتونايت صوديومي منشط له طبقات بلورية فريدة من نوعها مكونة من حبيبات ناعمة جداً[3], ونتيجة لذلك نحصل على مساحة سطحية اكبر وحجم مسامي اكبر حيث تزداد المساحة السطحية والحجم المسامي كلما كانت الحبيبات المكونة لطبقات اطيان البنتونايت صغيرة.

2 -في حاله غسل النموذج المعامل ب 4wt% من Na_2CO_3 بمحلول HCl 10% سيتم استبدال ايونات الصوديوم على اسطح البنتونايت بأيونات الهيدروجين العاليه التركيز في محلول الغسل الحامضي HCl 10% (ايونات الهيدروجين H^+ تحمل شحنه موجبه واحده وايونات الصوديوم Na^+ تحمل شحنه موجبه واحده ايضا لكن ايونات الصوديوم اكثر ألفه مع اسطح البنتونايت من ايونات الهيدروجين حيث انه في حاله تساوي الشحنات التي تحملها الايونات يكون الايون الذي يمتلك عدد ذري اكبر هو الاكثر ألفه من غيرة مع البنتونايت) ولكن عند التراكيز العاليه لايون الهيدروجين (HCl 10%)ستنعكس الحاله وتتلاشى الألفه ويكون بأمكان ايون الهيدروجين استبدال ايون الصوديوم [7]. ولكون ايون الهيدروجين اقل ألفه مع اسطح طبقات البنتونايت فهذا يؤدي الى نقصان الحجم الحبيبي لطبقات البنتونايت وبالتالي زياده حجم البنتونايت ونتيجه لذلك نحصل على مساحه سطحيه اكبر وحجم مسامي اكبر [3]

و بالرجوع إلى الأدبيات المنشورة تبين إن زيادة المساحة السطحية يؤدي إلى تحسن في خصائص البنتونايت و بالذات خاصية الانتفاخ .[1]

جدول رقم (2)

يبين المساحة السطحية النوعية و الحجم المسامي لنماذج البنتونايت الثلاثة

نماذج البنتونايت	المساحة السطحية النوعية (م2/غم)	الحجم المسامي (سم3/غم)
بنتونايت طبيعي	56	0.05882
بنتونايت معامل بـ Na_2CO_3	76.801	0.0621
بنتونايت معامل بـ Na_2CO_3 و مغسول بـ HCl	96.76	0.06772

3-5- التحليل الكيمياوي لنماذج البنتونايت بواسطة (Atomic Absorption):-

عند إجراء التحليل الكيمياوي لنماذج للبنتونايت الثلاثة لوحظت زيادة في نسبة الصوديوم عند معاملة البنتونايت الكالسيومي بـ Na_2CO_3 مع نقصان في نسبة الكالسيوم جدول (3) مما يدل على استبدال نسبة كبيرة من ايونات الكالسيوم بايونات الصوديوم . وعند معامله البنتونايت المعامل Na_2CO_3 بمحلول 10% HCl لوحظ نقصان في نسب الصوديوم لأستبدالها بايونات الهيدروجين الموجوده في

المحلول الحامضي ولوحظ ايضا نقصان في نسب الكالسيوم لذوبانها بحامض الهيدروكلوريك.

جدول رقم (3)

يبين التحليل الكيمياوي لنماذج البنتونايت الثلاثة

Sample	Ca%	Na%
Calcium Bentonite	4.41	1.33
Activated Bentonite by Na_2CO_3	1.16	6.62
Activated Bentonite by Na_2CO_3+HCl	0.28	0.21

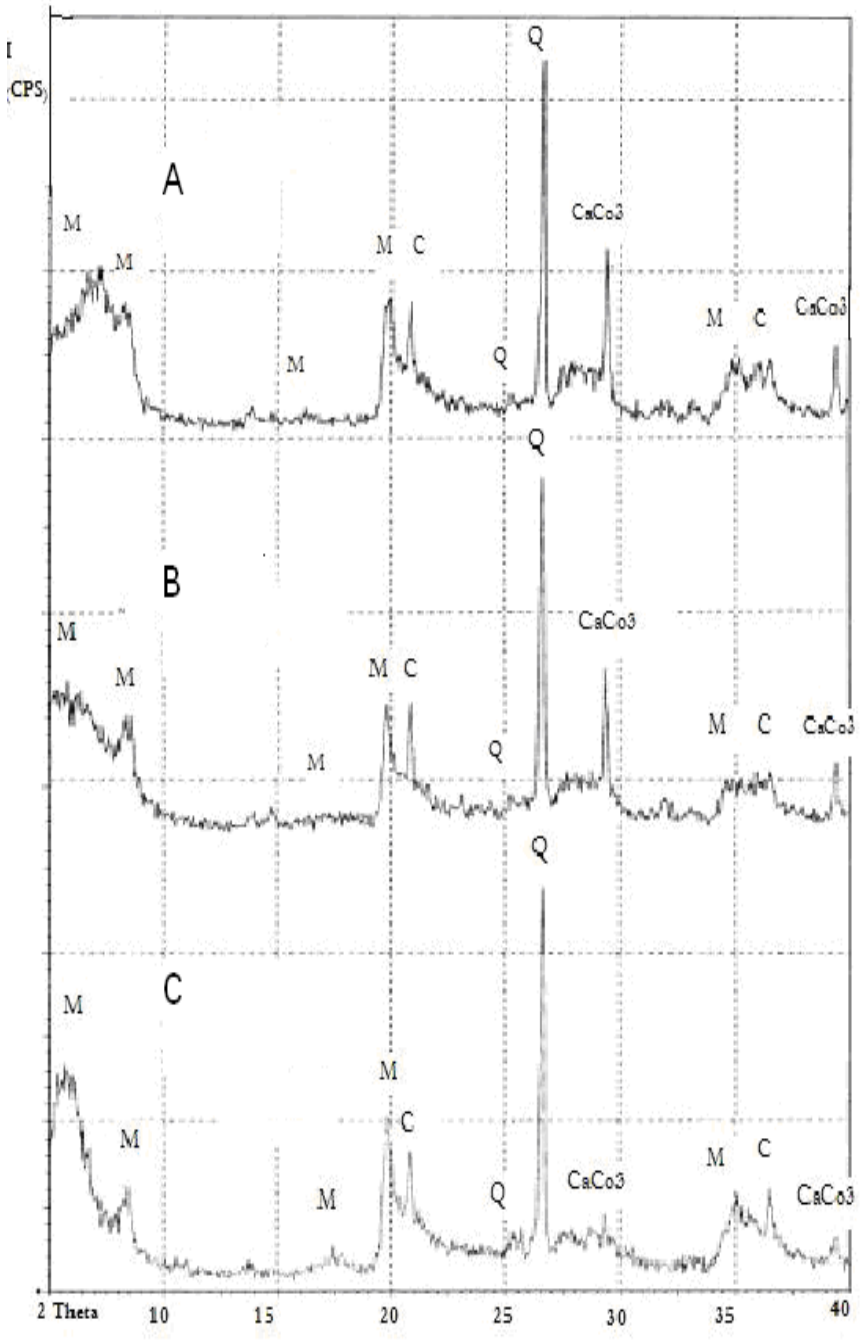
3-6- فحص الاشعة السينية :-

عند دراسة أطياف حيود الأشعة السينية لنماذج البنتونايت الثلاثة (الطبيعي ، المعامل بواسطة كاربونات الصوديوم و المعامل المغسول بحامض الهيدروكلوريك) لوحظ وجود المركبات الاساسية للبنتونايت: المونتمورلونايت(M) ، الكوارتز(Q)والكرستوبلايت (C) وكاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) .

للبنتونايت الطبيعي وجدنا قمم(M) عند قيم 2Θ الآتية : 17.5 , 34.5 , 6.5 , 9 , 19.5 و قمة Q(الكوارتز) عند 2Θ (26.5) و قمم C (الكرستوبلايت) عند 2Θ (21 , 36) من خلال مقارنتها مع أطياف حيود الاشعه السينية في الأدبيات المنشورة[5] إضافة لذلك وجود مركب كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ عند 2Θ (29.5 , 39.5) وهذا ينطبق مع فحص الاشعه السينية لمركب كاربونات الكالسيوم النقي [3].

وعند معاملة النموذج بـ Na_2CO_3 بقيت المركبات الأساسية (M , C, Q) موجودة مع ارتفاع في قمة مركب كاربونات الكالسيوم أي زيادة تركيز كاربونات الكالسيوم في البنتونايت وذلك لأستبدال جزء من ايونات الكالسيوم بأيونات الصوديوم خلال عملية التنشيط بواسطة محلول كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3). ويمكن تفسير ذلك بزياده نسبه $CaCO_3$ المترسبه في اطيان البنتونايت نيجه لاضافه Na_2CO_3 وحصول حاله استبدال مابين ايونات الصوديوم في المحلول والكالسيوم على اسطح طبقات البنتونايت وتكون $CaCO_3$كماده راسبه في الطين.

بعد إضافة حامض الهيدروكلوريك بتركيز10% بدرجة حرارة الغرفة لمدة 15 دقيقة لوحظ انخفاضاً كبيراً في قمم كاربونات الكالسيوم من مخطط حيود الأشعة السينية (شكل 3) و المعرفة مواقعها سابقا وذلك بسبب تفاعل الكاربونات مع الحامض, و كذلك تمت ملاحظة بروز قمتي M , C في المنطقة ما بين 2Ɵ (35 - 40) و يمكن تفسير ذلك لوجود تداخل ما بين هذه القمم و القمم العائدة لكاربونات الكالسيوم و عند إضافة الحامض انخفضت قمم كاربونات الكالسيوم وفسحت المجال لبروز قمم M , C وتم التوصل إلى ذلك من دراسة طيف حيود الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم النقية التي تم الحصول عليها من المصدر أعلاه (3).


I
(CPS)
A
B
C
M
C
Q
CaCo3
2 Theta
10
15
20
25
30
35
40

شكل (3)

يبين فحص الأشعة السينية للبنتونايت المنشط بواسطه كاربونات الصوديوم (A) والبنتونايت الطبيعي (B) والبنتونايت المنشط المغسول بحامض الهيدروكلوريك (C)

3-7- فحص الاشعة تحت الحمراء :-

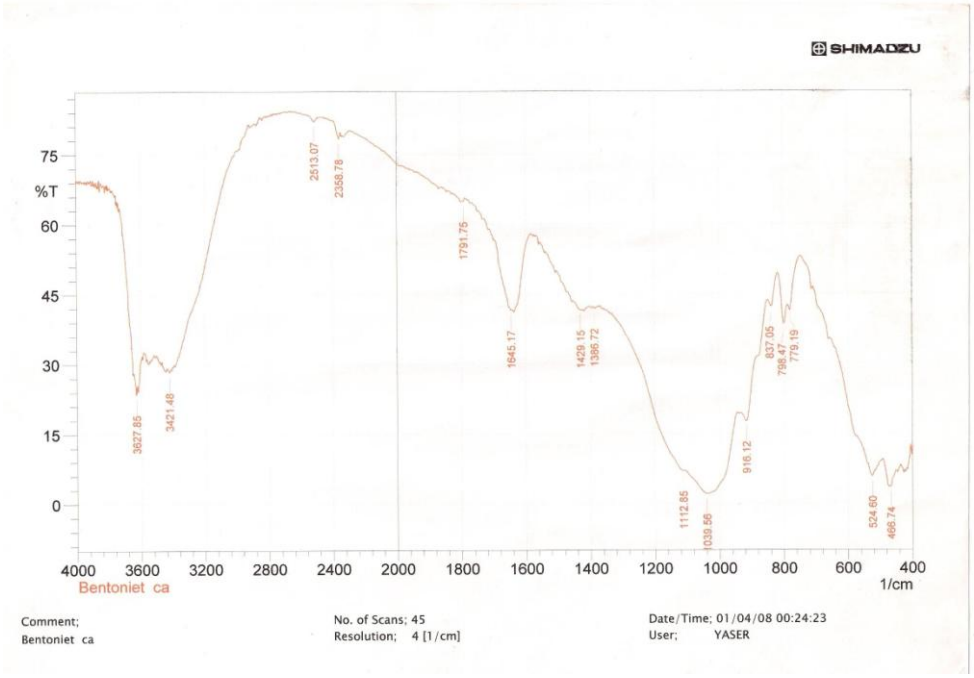
عند إجراء فحص الاشعة تحت الحمراء FTIR للبنتونايت الطبيعي بين طيف الامتصاص(شكل4) لوحظ وجود قمم أمتصاص للترددات العالية في المنطقة ما بين 3500 – 3700 سم$^{-1}$ وهي امتصاص لمجاميع الهيدروكسيل (OH^-) الموجودة على سطح البنتونايت و كذلك المتأتية من جزيئات الماء (شكل -7-) ووجود كميات قليلة من مادة كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ عند (1400– 1500 سم$^{-1}$) ، 1800 سم$^{-1}$ ، 2513 سم$^{-1}$ و 870 سم$^{-1}$ ، كذلك وجود الألمنيوم بهيئة مركب AlMgOH عند 850 سم$^{-1}$ و عنصر الحديد في التركيب البلوري عند 850 سم$^{-1}$ و 900 سم$^{-1}$ ولوحظ في المنطقة المحصورة ما بين 400-600 سم$^{-1}$ وجود Si-O و Al-O و في 960 – 1150 سم$^{-1}$ ولوحظ قمة كبيرة اهتزازية للآصرة Si-O .

إن الأطياف الاهتزازية للبنتونايت تعطي فكرة عن تركيبه الكيمياوي و الأطوار المعروفة الموجودة في مثل هذا النوع من الطين هي مركبات السيلكا و كاربونات الكالسيوم و أطوار المونتمورلونايت .

والنتائج التي تم الحصول عليها تنطبق مع الأدبيات المنشورة [8] مع الاختلاف في شدة القمم و يعزى ذلك إلى منشأ البنتونايت الطبيعي المستخدم . عند معاملة البنتونايت الكالسيومي بواسطة كاربونات الصوديوم لوحظ زيادة نسبة كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ من زيادة حدة قممه عند الترددات 1800

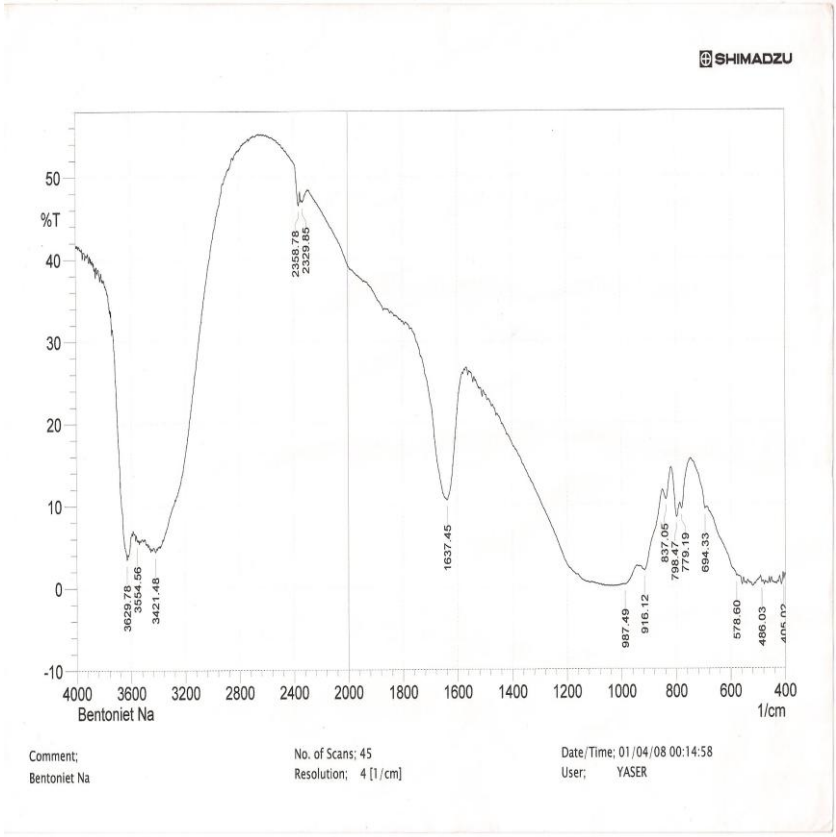
سم$^{-1}$ ، 2513 سم$^{-1}$ ،870 سم$^{-1}$ و 2873 سم$^{-1}$ و المنطقة الممتدة من 1400 – 1500 سم$^{-1}$ ويمكن تفسير ذلك زيادة نسبة $CaCO_3$ المترسبة في الطين نتيجة لإضافة Na_2CO_3 كذلك قلت نسب Al-O و Si-O كما هو واضح في المنطقة الممتدة من 450 – 550 سم$^{-1}$ (شكل 5) وهذه النتائج تنطبق مع الأدبيات المنشورة[8].

عند غسل البنتونايت المعامل بحامض الهيدروكلوريك HCl لوحظ اختفاء القمم المميزة لـ $CaCO_3$ عند الترددات 1400 – 1500 سم$^{-1}$ ، 2873 سم$^{-1}$ و 1800سم$^{-1}$ مما يدل على إن الغسل بحامض الهيدروكلوريك أدى إلى التخلص من جزء كبير من مادة كاربونات الكالسيوم كما موضح (بالشكل 6) وقد تمت الاستعانة بالأطياف الاهتزازية القياسية للمركبات النقية Na_2CO_3، $CaCO_3$ ، SiO_2 ، Al_2O_3 من الأطالس المختصة بهذه الأطياف الاهتزازية [9]والشبكة ألعنكبوتيه [10] لإغراض المقارنة والتأكيد من صحة هذه المناقشة والاستنتاجات .



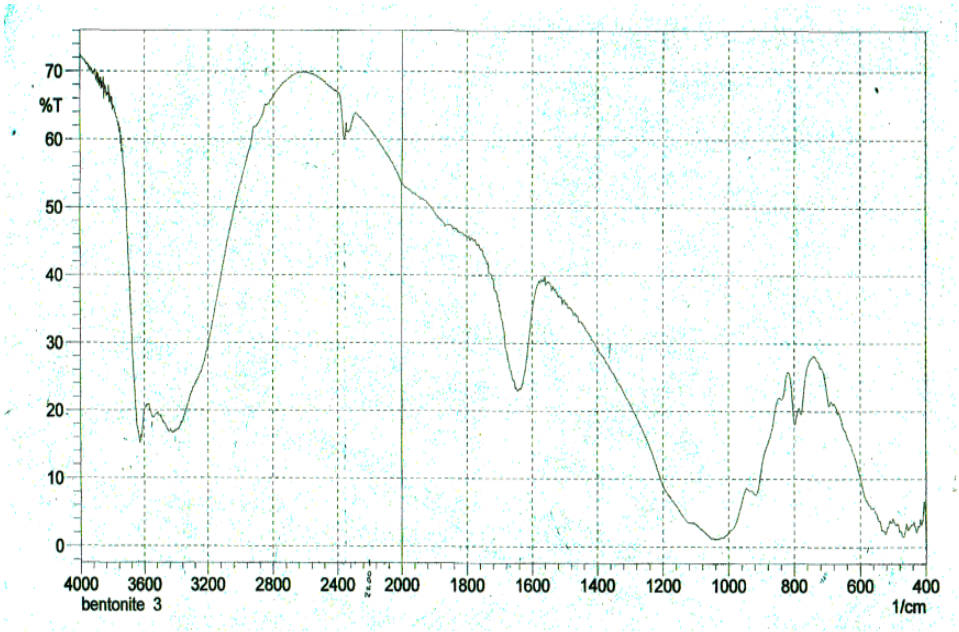
شكل (4)

يبين فحص الاشعة تحت الحمراء للبنتونايت الكالسيومي



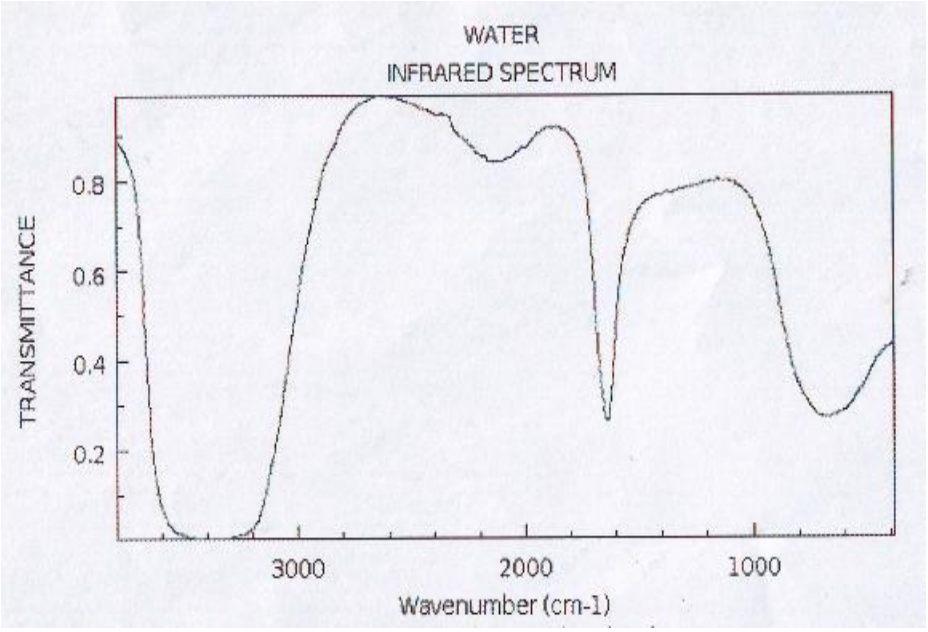
شكل (5)

يبين فحص الاشعة تحت الحمراء للبنتونايت المنشط بـ Na_2CO_3



شكل (6)

يبين فحص الاشعة تحت الحمراء للبنتونايت المنشط و المغسول بـ HCl

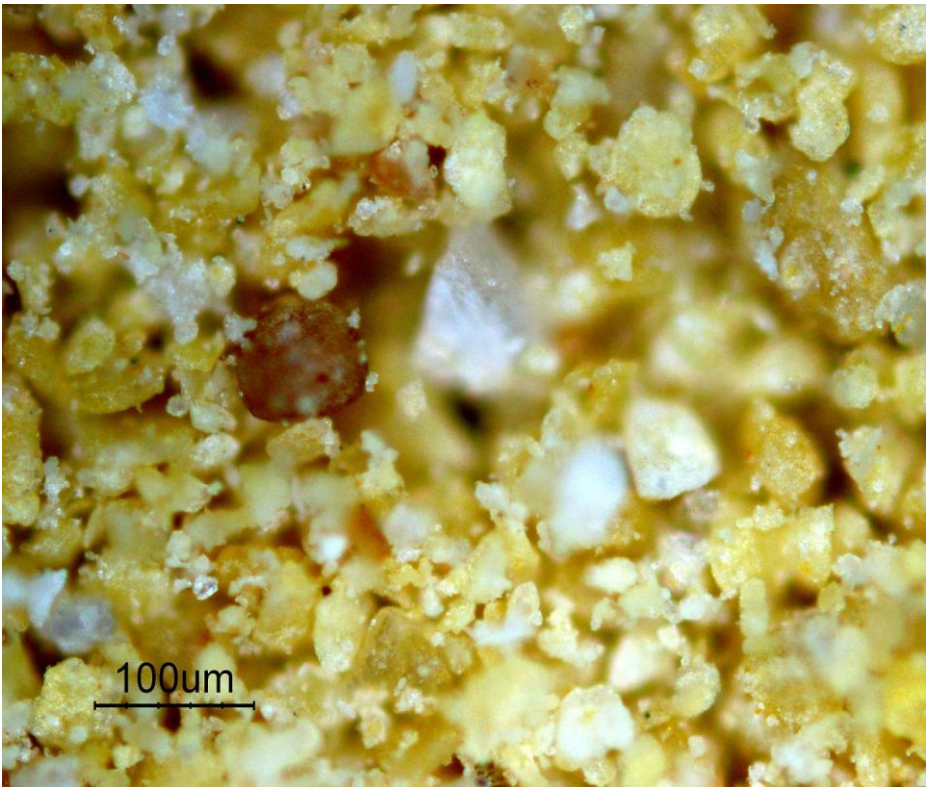


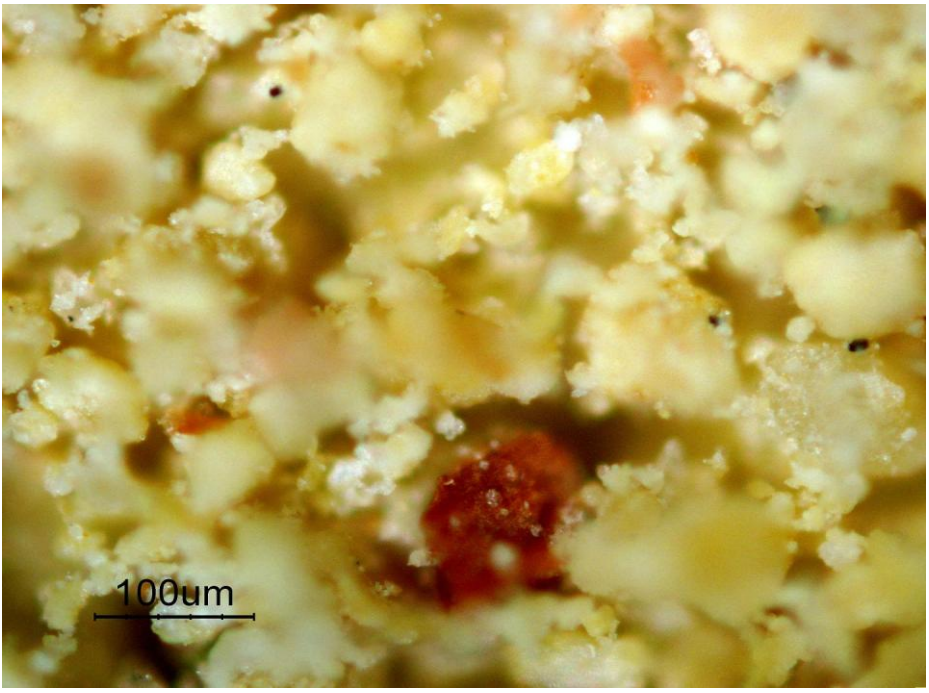
شكل (7)

طيف الاشعة تحت الحمراء للماء[10]

3-8- الفحص المجهري:

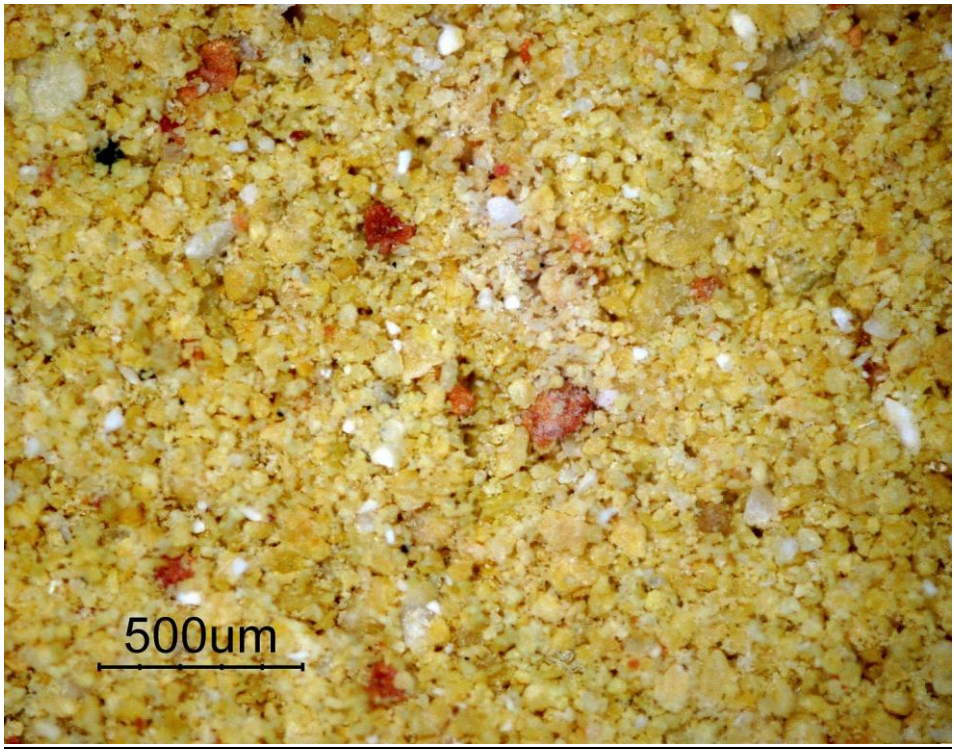
من خلال الفحص بالمجهر الضوئي لنموذجي البنتونايت الطبيعي و المعامل بواسطة كاربونات الصوديوم الصورة(2,1) لوحظ في النموذج الطبيعي وجود التركيب الدقائقي المسطح للمونتمورلونايت مع وجود دقائق ملونة واضحة لاكاسيد الحديد مع دقائق لامعة يعتقد انها للسيلكا و لم تلاحظ فروقات كبيرة في الصورة المجهري عند معاملته مع كاربونات الصوديوم مما يشير الى بقاء تركيبه البلوري بعد هذا التعامل و يؤيد ذلك حيود الأشعة السينية الشكل (3) .

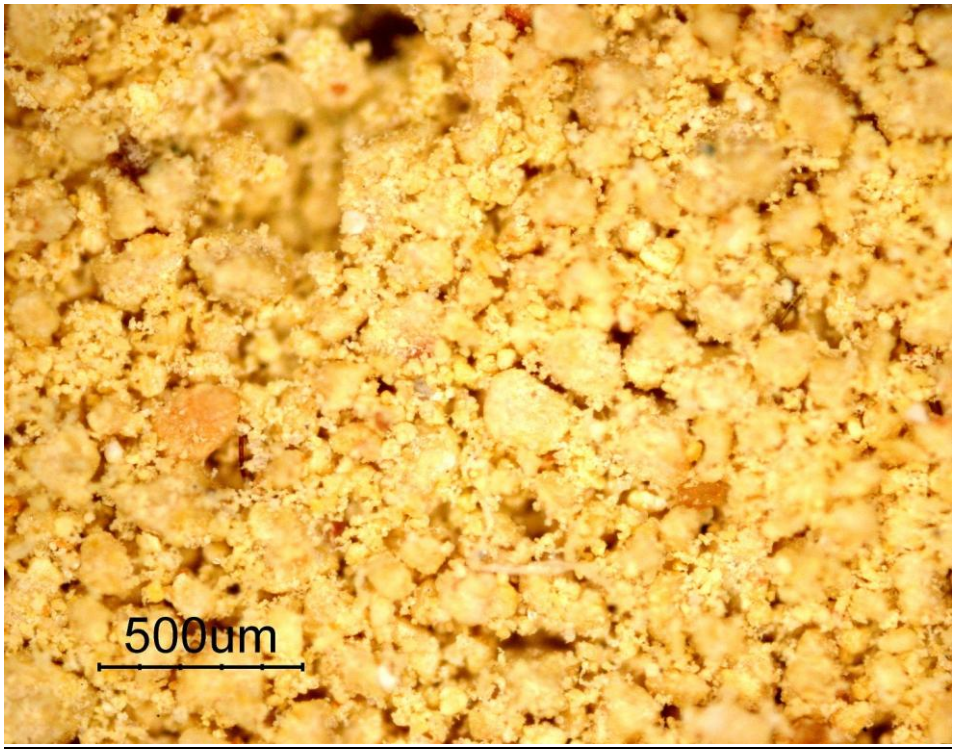

100um



صورة (1)

الصورة العليا تبين دقائق البنتونايت الكالسيومي الطبيعي و الصورة السفلى تبين البنتونايت بعد تعامله مع كاربونات الصوديوم بتكبير 200%


500um



صورة (2)

الصورة العليا تبين دقائق البنتونايت الكالسيومي الطبيعي و الصورة السفلى تبين البنتونايت بعد تعامله مع كاربونات الصوديوم بتكبير 50%

الاستنتاجات

1- تم تثبيت طريقة كيمياوية مبسطة لتحويل البنتونايت الكالسيومي الطبيعي إلى بنتونايت صوديومي بدرجة حرارة الغرفة.

2- تم التأكد من الحصول على البنتونايت الصوديومي من عملية الانتفاخ و أكدت التحاليل الكيمياوية هذا الرأي و ذلك بزيادة نسبة الصوديوم في البنتونايت المعامل عما كانت عليه في البنتونايت الكالسيومي الطبيعي (جدول- 3-)

3- تطابقت نتائج الفحوصات الفيزياوية و التحاليل الكيمياوية للبنتونايت الكالسيومي الطبيعي و الصوديومي المحضر مع نتائج الأدبيات المنشورة و التي تمت الاشارة اليها سابقا مع الأخذ بنظر الأعتبار المصدر الذي أخذ منه البنتونايت.

4- تم تحسين البنتونايت المنشط وجعل مساحته السطحية 76.8م^2/غم و حجم مسام0.062 سم^3/غم بعد ان تم معاملته بمحلول كاربونات الصوديوم 4wt%.

5- تم تحسين البنتونايت المنشط بدرجه اكبر وجعل مساحته السطحية 96.76م^2/غم و حجم مسام0.0677 سم^3/غم وذلك بمعاملته بمحلول HCl 10%اضافة الى معاملته في المرحلة الاولى بمحلول كاربونات الصوديوم 4wt%.

References

1- E GüNÍSTER,SÍŞÇÍ,A ALEMDAR and N GüNGÖR,"Effect of sodium dodecyl sulfate on flow and electrokinetic properties ofNa-activated

bentonitedispersions",Bull.Mater.Sci.,Vol.27,No.3 2004,pp. 317-322 June.

2- Will P.Gates,"GEOSYNTHETIC CLAY LINER TECHNOLOGY: Understanding Bentonite".

gateswp@smectech.com.au,www.smectech.com.au,(2007)

3- F.KRAEHENBUEHL,H.F.STOECKLI,F.BRUNNER,G. KAHR AND M.MUELLER-VONMOOS," STUDY OF THE WATER- Bentonite System By Vapour Adsorption, Immersion Calorimetry And X-RAY Techniques : I. Microporoe Volumes And Internal Surface Areas , Follwing Dubinin's Theory", Clay Mineral (1987)22, 1-9 .

4- Indian Standard (IS), (part XXVI),No.2720, Methods of test for soils , Determination of pH value,(1973).

5- Manas Ranjan Senapati ," ADVANCED ENGINEERING CHEMISTRY " ,Third Edition ,(2009).

6- S.S.DARA ," A Text Book of Engneering Chemistry ", S. CHAND & company Ltd , 2009.

7- Kunin R."Ion Exchange Resin",Rohm And Haas Company ,2nd Ed , New York , John Wily & Sons Inc., 1963.

8- N.YILDIZ,A.GALIMLI, "Alteration of three Turkish Bentonite by Treatment with Na_2CO_3 and H_2SO_4",Ankara university, Faculty of Engineering ,Department of chemical Engineering, Turk J chem.,26 393-401 (2002),.

9- Richard A.Nyquist and Ronald O.Kagel, " Infrared spectra of Inorganic compounds ",New York and London (1971).

10- http://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser.html

Basic Activation of Bentonite By Na_2CO_3

Mudafar.A.Husain

College of Education
University of Missan

Abstract:

In this research the natural Bentonite which cannot be much better used in the industrial fields is activated by using a base solution (in this research , Sodium Carbonate $Na_2 CO_3$) where calcium ions ca^{++} present in natural Bentonite are exchanged by Sodium ions Na^+ present in the base solution. The activation is done by using various weight persents of Na_2Co_3 of the total weight of the Bentonit as follows: (1%,2%,3%,4%,5%,6%,7% and 8%).4% was taken to be the best one because the activated Bentonite reaches the highest case of swelling Where its volume is increased Four times.

In this simplified method ,the objective of this research was achieved by improving Bentonite by increasing its surface area from $56m^2/gm$ to $76.8m^2/gm$ and its porosity volume from $0.0588cm^3/g$ to $0.062cm^3/g$.

For better results $Na_2 CO_3$ 4wt% was used for activating the natural Bentonite then the result was treated with HCL 10% where the surface area is increased from $56m^2/gm$ to $96.76m^2/gm$ and the poresity volume from$0.0588cm^3/g$ to $0.0677cm^3/g$.

The natural and activated Bentionte was detected using X-ray device XRD and infrared ray FTIR. The specific surface area, pores volume, particle size , pH and volumetric density were also measured separately each one by its device while the chemical analysis of the Bentonite was done by atomice absorption device and the conventional weight method.

Note : The natural Bentonite is obtained from an area called (Turaifawi) in Al -Anbar city in Iraq by the General Co. of Geological scanning . It contains 70% of Montemorlonite and its ation exchange capacity CEC is 65mg/100gm