

اثر اصلاح اسیدی و حرارتی بر مشخصه های دیاتومیت طبیعی ایران

سید رضا عظیمی پیرسرائی^۱، حسن اصیلیان مهابادی^{۱*}، احمد جنیدی جعفری^۲، زهره فرهمند کیا^۳، جعفر تاران^۳

^۱ گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵، تلفن/نمابر: ۸۲۸۸۲۸۲۵.
^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، کد پستی: ۱۴۴۹۶۱۴۵۲۵، تلفن: ۸۸۶۲۲۷۰۶، نمابر: ۸۸۶۲۲۷۰۷.
^۳ آزمایشگاه شیمی و شیمی تجزیه، دانشکده بهداشت زنجان، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران، کد پستی ۴۵۱۵۷۸۶۳۴۹، تلفن: ۰۲۴۱۳۳۷۸۱۳۰، نمابر: ۰۲۴۱۳۳۷۷۳۱۵۳.

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۰/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۲۸

چکیده

مشخصه های دیاتومیت طبیعی ایران (بیرجند) از جنبه اجزای شیمیایی، مساحت سطح ویژه، توزیع و حجم منافذ و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. دیاتومیتی که فقط با سولفوریک اسید پالایش شد در مقایسه با نمونه دیاتومیتی که با آب دیونیزه شسته شده بود و نیز نمونه ای که ابتدا با سولفوریک اسید پالایش گردید و سپس در دمای 550°C به مدت ۳ ساعت قرار گرفت؛ دارای مساحت سطح ویژه بیشتر، اندازه و حجم منافذ بزرگتری بود. مساحت سطح ویژه و حجم منافذ به ترتیب $46/63\%$ و $71/40\%$ افزایش داشت. نتایج، نشان داد که نمونه های دیاتومیت از کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار تشکیل شده بودند. پالایش دیاتومیت با سولفوریک اسید و سپس قرار گرفتن در دمای 550°C منجر به تغییر در نسبت Si/Al و رشد کریستالیت شد. آزمون های BJH و DFT نشان داد که نمونه های دیاتومیت دارای شبکه ای از منافذ با تخلخل بسیار ریز و میانی ($\text{micro}/\text{mesopores}$) هستند و توزیع اندازه منافذ آنها بین $1/4$ تا 100 نانومتر بود. بر اساس طبقه بندی IUPAC ، ایزو ترم دیاتومیت از نوع IV با حلقه پسماند H3 (hysteresis loop) بود. انجام پالایش اسیدی به تنهایی بر روی دیاتومیت و یا اصلاح آن با کلسینه کردن در دمای 550°C پس از پالایش با سولفوریک اسید می تواند آن را به عنوان یک جاذب یا جایگاه تثبیت کاتالیزت آماده کند.

واژگان کلیدی: دیاتومیت طبیعی ایران، پالایش اسیدی، اندازه کریستالیت، SEM, XRD

۱- مقدمه

دیاتومیت که به عنوان خاک دیاتومه یا (kieselguhr) هم شناخته می شود یک رسوب نرم با منشأ زیستی و متخلخل است که اساساً حاوی سیلیکای هیدراته و آمورف، مشابه آپال یعنی به صورت $(\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O})$ می باشد اما بخشی از آن حاوی آلومینا (آلومینیوم اکسید) است. دیاتومیت معمولاً از اسکلت موجودات آبی به نام دیاتومه تشکیل می گردد. بافت شیمیایی دیاتومیت (معمولاً ۹۰ تا ۷۰ درصد آن) از سیلیس بوده و مابقی شامل آلومینا (۸ تا ۰/۶ درصد)، اکسید آهن (۳/۵ تا ۰/۲ درصد)، اکسیدهای فلزات قلیایی مانند Na_2O و MgO (کمتر از ۰/۱)، CaO (۳ تا ۰/۳ درصد) و مقدار کمی از سایر ناخالصی ها از جمله TiO_2 و P_2O_5 می باشد. گاهی اوقات رسوب دیاتومیت فقط شامل پوسته آن است اما ممکن است شامل سایر مواد رسوبی مانند خاک رس و ماسه نرم نیز باشد. مواد آلی، ترکیبات حاوی کربن و اکسیدهای فلزی موجود در دیاتومیت به هنگام

حرارت دادن یا کلسینه کردن، به گازهای CO_2 ، SO_2 و بخار آب تبدیل شده و از آن خارج می شوند [۲،۱]. دیاتومیت در بسیاری از مناطق جهان یافت شده و در مقادیر زیاد با کمترین هزینه به آسانی در دسترس است. دیاتومیت دارای ویژگی های فیزیکی مناسبی نظیر تخلخل بالا (۶۵ تا ۲۵ درصد)، فضاهای خالی (۹۰ تا ۸۰ درصد)، اندازه کوچک ذرات، هدایت حرارتی پایین، وزن مخصوص کم (۲/۳ تا ۱/۹۵)، مساحت سطح ویژه مناسب ($70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ تا ۱۶) و ظرفیت جذب خوب می باشد [۳،۴]. مهمترین ویژگی دیاتومیت در ارتباط با ساختار فیزیکی آن و داشتن ذرات ریز با الگوی منظمی از حفرات بسیار کوچک است. حضور سیلیکا در دیاتومیت سبب ساختار منحصر به فرد، استحکام و پایداری درخور توجه، و مقاومت مناسب در برابر سایش شده است. این ویژگی ها موجب شده تا از آن به عنوان یک صافی، عامل ضد آمیختگی، عایق حرارتی، ماده جاذب، و جایگاهی مناسب برای تثبیت و نگهداری کاتالیست ها استفاده شود. همچنین از آن برای تهیه ستون های کروماتوگرافی (ستون دستگاه های گاز کروماتوگراف) به عنوان تکیه گاه مواد پرکننده و عامل افزودنی برای سایر اهداف کاربردی استفاده می شود. دیاتومیت برای جذب عناصر و مواد مختلف از آب و فاضلاب به صورت طبیعی یا اصلاح شده اش (اصلاح شیمیایی یا حرارتی) نیز به کار رفته است. اصلاح حرارتی دیاتومیت، به صورت فیزیکی سبب خارج شدن آب داخل آن که متعلق به شبکه کریستالی (گروه های فعال هیدروکسیل) است؛ می شود. به طور کلی، اصلاح حرارتی اثر عمده ای بر نوع، توزیع و محتوای گونه های هیدراته داشته و نقش مهمی در مکان های فعال برای انواع مختلفی از واکنش های سطح ایفا می کند. اصلاح حرارتی همچنین موجب حذف ترکیبات آلی و فرآر می شود [۶،۵]. اصلاح شیمیایی آن نیز یک روند معمول برای پالایش و بهبود ویژگی های سطح به منظور استفاده آن در اهداف مختلف می باشد. برای نمونه، ممکن است از واکنشگر های اسیدی مختلفی شامل سولفوریک اسید، مخلوطی از محلول اسیدی و آب اکسیژنه، هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و فسفریک اسید و یا از واکنشگرهای قلیایی مانند سدیم هیدروکسید، سدیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید استفاده شود. اینها، دیاتومیت را پالایش کرده و مواد شیمیایی و باقیمانده آن را حذف می کنند. اصلاح اسیدی، با کاهش یا حذف بسیاری از اکسیدها نسبت به SiO_2 موجب افزایش مساحت سطح ویژه و همچنین بالا رفتن ظرفیت جذب دیاتومیت می گردد. مواد قلیایی، مانند هیدروکسید سدیم معمولاً برای افزایش منافذ باز در دیاتومیت استفاده می شود. با حذف ناخالصی ها و ترکیبات آلی، می توان انتظار داشت که به مساحت سطح ویژه و حجم کلی منافذ در دیاتومیت دست یافت [۷-۹]. اگرچه دیاتومیت در مقایسه با سایر مواد جاذب (همانند سیلیکاژل و زغال فعال) مساحت سطح نسبتاً پایینی دارد؛ اما دارای ظرفیت جذب مناسبی است که ناشی از حضور منافذ با اندازه میانی (mesopores) در ساختار آن است که فشار مویرگی بالایی ایجاد می کنند. دیاتومیت در مقابل بسیاری از مواد شیمیایی مقاوم است ولی نسبت به هیدروفلوئوریک اسید و قلیاهای قوی شکننده است. از حیث جنبه های

مختلف و با توجه به مطالب گفته شده، دیاتومیت می تواند به عنوان ماده جاذب و همچنین تکیه گاه مناسب برای فعالیت کاتالیست های تثبیت شده در آن، مورد استفاده قرار گیرد.

هدف از این مطالعه تعیین اثر پالایش اسیدی و حرارتی بر مشخصه های دیاتومیت طبیعی ایران بود تا امکان استفاده از آن در پژوهش های آتی به ویژه از جنبه خصوصیات جذب ترکیبات شیمیایی و به عنوان تکیه گاهی برای تثبیت کاتالیست ها، شناسایی شود. برای نیل به این هدف، اجزای شیمیایی، مساحت سطح ویژه، اندازه منافذ، حجم کلی منافذ و سایر ویژگی های نمونه دیاتومیت جمع آوری شده از رسوب طبیعی منطقه اسفزار بیرجند (خراسان جنوبی) از طریق الگوهای XRD، ریخت شناسی SEM مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

به طور کلی، وجود ناخالصی مواد معدنی و ترکیبات آلی سبب کاهش قابلیت ترشوندگی (wettability) و ظرفیت پایین جذب در دیاتومیت طبیعی می شود. علاوه بر آن، این ناخالصی ها منافذ موجود در ساختار دیاتومیت طبیعی را مسدود کرده و کاربرد آن را به عنوان جاذب یا تکیه گاه کاتالیست کاهش می دهند. پس، ضروری است تا این ناخالصی ها خارج شوند.

۲-۱- آماده سازی نمونه دیاتومیت طبیعی

قبل از انجام هر گونه پالایش بر روی دیاتومیت ها، آنها توسط الک های استاندارد ASTM، به اندازه مش ۱۰-۸ در آمده و ۵۰ گرم از آن در ترازوی دقیق آزمایشگاهی (با دقت ده هزارم گرم) وزن شده و سپس در ۲۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه شسته می شود. برای حذف اولیه ناخالصی ها، این روند چند بار تکرار شده و سرانجام، دوغاب آن از طریق پمپ خلاء و کیف بوختر با استفاده از صافی واتمن شماره ۴۲ جدا می گردد. به منظور خشک شدن کامل رسوب باقیمانده آن را در گرمخانه (oven) در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۸ ساعت قرار داده و پس از توزین مجدد، ۱۰ گرم از این نمونه با عنوان D-H₂O نام گذاری گردید و تا زمان انجام آزمایش های مورد نظر برای تعیین مشخصه های آن، در ظروف پلی اتیلن نگهداری شد.

۲-۲- پالایش دیاتومیت توسط محلول اسیدی

بخشی از نمونه بالا به وزن ۳۰ گرم برای انجام پالایش اسیدی جدا شد. پالایش اسیدی با محلول ۳ مولار سولفوریک اسید (GR) سولفوریک اسید ۹۵-۹۷ درصدی Pro-analysis تهیه شده از Merck آلمان) در دمای ۱۰۰°C به مدت ۴ ساعت در شرایط reflux انجام شد و پس از سردن شدن در دمای اتاق، دوغاب آن از طریق پمپ خلاء و کیف بوختر با استفاده از صافی واتمن شماره ۴۲ جدا گردید و توسط آب دیونیزه داغ (دمای ۸۰°C) تا زمان رسیدن pH آن به سطح pH آب دیونیزه شست و شو داده شد. به منظور خشک شدن کامل رسوب باقیمانده، آن را در گرمخانه (oven) در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۸ ساعت قرار داده و پس از آن، مجدداً توزین گردید. مخلوط نمونه دیاتومیت با اسید به صورت محلول اسیدی (میلی لیتر)/ دیاتومیت

جامد (گرم) به نسبت ۱:۲۰ بود (۳۰ گرم دیاتومیت جامد در ۶۰۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید ۳ مولار). مقدار ۱۰ گرم از این نمونه را به $D-H_2SO_4$ نامیده و تا زمان انجام آزمایش های مورد نظر، در ظروف پلی اتیلن نگهداری شد.

۲-۳- پالایش حرارتی دیاتومیت

باقی مانده نمونه تهیه شده از مرحله پالایش اسیدی، در کوره آزمایشگاهی (muffle stove) قابل برنامه ریزی با نرخ حرارتی $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ قرار گرفت تا از دمای اتاق به دمای $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ برسد و در این دما به مدت ۳ ساعت باقی می ماند تا کلسینه شود. پس از توزین مجدد آن، مقدار ۱۰ گرم از این نمونه را به نام $D-H_2SO_4+550$ برچسب زده و تا زمان بررسی مشخصه های آن، در ظروف پلی اتیلن نگهداری گردید.

۲-۴- تعیین مشخصه های نمونه های دیاتومیت

به منظور تعیین مشخصه های نمونه های دیاتومیت، آنها آنالیزهای BET، BJH، XRD، XRF، SEM، و EDS را طی کردند. برای تعیین مساحت سطح ویژه، اندازه منافذ و توزیع حجم کلی نمونه های دیاتومیت به شیوه Brunauer-Emmett-Quanta Chrome (BET) و Barrett-Joyner-Halenda (BJH) از روش جذب-واجذب گاز نیتروژن در دستگاه Nova 2200 استفاده شد.

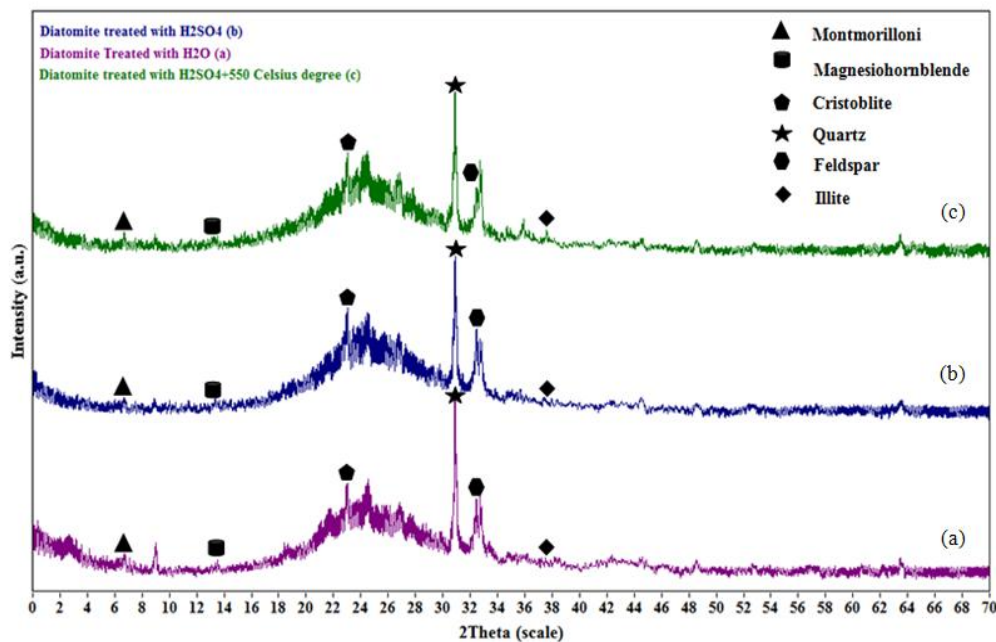
ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه ها با استفاده از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و طیف نگاری فلئوئورسانس پرتو ایکس (XRF) توسط دستگاه Philips X'Pert با مشخصات متفرق کننده چشمه کبالت (نانومتر $\lambda=0.1178897$) در 40 kV و 40 mA در دامنه روبشی (2θ) 3° – 70° طی 0.8 ثانیه در هر مرحله، انجام شد. ساختارشناسی نمونه های دیاتومیت و تعیین عناصر تشکیل دهنده آنها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA\TESCAN) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy =EDS) مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پراش سنجی پرتو ایکس و طیف نگاری فلئوئورسانس پرتو ایکس

الگوی پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) نمونه های دیاتومیت در شکل (۱) ارائه شده است. این الگو نشان می دهد که نمونه های دیاتومیت معدن اسفزار بیرجند اساساً آمورف بوده، با این حال حاوی کوارتز، کریستوبالیت و فلدسپار است و مقادیر اندکی از ایلیت (illite)، هورنبلاند منگنز (magnesiohornblende)، و خاک رُس مونت موریلونیت (montmorillonite) است. طیف سنجی پراش پرتو ایکس نشان داد که بیشترین جزء ترکیبی دیاتومیت، سیلیس می باشد و کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار به ترتیب در دامنه $22 < 2\theta < 33$ یافت شده اند. حالت کریستالی سیلیس در کریستوبالیت به صورت چهاروجهی و در کوارتز شش وجهی بود. فلدسپار این نوع دیاتومیت از گونه آلبیت است که به صورت $(NaAlSi_3O_8)$ دیده می شود. جدول (۱)

اجزای ترکیبی نمونه های دیاتومیت را که از طیف نگاری فلئورسانس پرتو ایکس (XRF) به دست آمده است؛ در قبل و پس از پالایش های انجام شده؛ معرفی می کند.



شکل ۱. الگوی XRD نمونه های دیاتومیت: (الف) $D-H_2O$ ، (ب) $D-H_2SO_4$ و (ج) $D-H_2SO_4+550$.

این آنالیز نشان داد که نمونه های دیاتومیت حاوی بیش از ۸۲٪ وزنی سیلیس بوده و عمده ترکیب شیمیایی آنها را اکسیدهای سیلیس و آلومینیوم تشکیل داده اند. سایر اجزای مهم آن شامل آهن، پتاسیم، کلسیم و منگنز می باشد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه های دیاتومیت.

نمونه دیاتومیت	نمونه دیاتومیت	نمونه دیاتومیت	اجزای ترکیبی دیاتومیت
$D-H_2SO_4+550$	$D-H_2SO_4$	$D-H_2O$	
(%)	(%)	(%)	
۹۲/۱۷	۸۹/۹۸	۸۲/۲۷	SiO_2
۲/۸۲	۲/۵۸	۴/۹۷	Al_2O_3
۰/۳۲	۰/۳۹	۱/۸۱	Fe_2O_3
۰/۸۲	۰/۷۲	۱/۴۷	CaO
۰/۲۱	۰/۲۴	۱/۲۹	MgO
۰/۶۴	۰/۵۳	۰/۹۰	K_2O
۰/۴۵	۰/۴۲	۰/۵۴	Na_2O
۰/۱۵	۰/۰۹	۰/۲۳	TiO_2
۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۱۷	P_2O_5
۲/۲۶	۴/۹۰	۶/۲۷	L.O.I.

نتایج نشان داد که فرایند پالایش با سولفوریک اسید از طریق حذف ناخالصی های معدنی و آلی موجب افزایش محتوای سیلیس (۸۹/۹۸٪) در این نمونه ($D-H_2SO_4$) شده است. با وجود این، کلسینه کردن نمونه دیاتومیت پالایش شده با

سولفوریک اسید در دمای 550°C ($\text{D-H}_2\text{SO}_4+550$)، محتوای سیلیس را بیشتر افزایش داد (۹۲/۱۷٪) که این موضوع را می توان به کریستالی شدن دیاتومیت پس از حرارت دادن و آهسته سرد شدن آن همراه با حذف بیشتری از ترکیبات شیمیایی به ویژه مواد آلی نسبت داد زیرا پایین ترین درصد افت ناشی از حرارت (loss on ignition=L.O.I.) در نمونه دیاتومیت (D- $\text{H}_2\text{SO}_4+550$) به دست آمد (L.O.I.=۲/۲۶) که نشان از کاهش بیشتر ترکیبات آلی در دمای 550°C است.

۲-۳- تعیین اندازه کریستالیت

با استفاده از رابطه شِرِر (Scherrer) اندازه کریستالیت برای سه فاز کریستالی، یعنی کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار محاسبه گردید. اندازه کریستالیت (crystallite size) برای هر ترکیب کریستالی برحسب نانومتر گزارش می شود. طبق تعریف، کریستالیت به مناطقی از ریز ساختار مواد جامد گفته می شود که جهت بلوری در آنها ثابت باشد و اندازه کریستالیت در واقع متوسط اندازه دامنه پراکندگی همدوس (آرایش کامل سلول های واحد کریستال یا کریستال کامل) پرتو ایکس است. اندازه کریستالیت ممکن است انحلال پذیری، استحکام، فعالیت کاتالیزوری و یا کهنگی یک ماده را تحت تاثیر قرار دهد. دانستن این نکته مهم است که اندازه کریستالیت ضرورتاً همان اندازه دانه (grain size) نیست، زیرا یک دانه، ممکن است از چندین کریستالیت تشکیل شده باشد. وسعت اندازه کریستالیت (β) یک قله (peak) در الگوی سنجش پراش پرتو ایکس معمولاً با اندازه کریستالیت (L) از طریق رابطه شِرِر (Scherrer) در ارتباط است [۱۰، ۱۱]. بنابر این، اندازه کریستالیت مترادف با اندازه ذره نیست چون تفرق پرتو ایکس نسبت به اندازه کریستالیت درون ذرات حساس بوده و واکنش می دهد. بر اساس رابطه شِرِر (Scherrer) که در زیر آورده شده است؛ L ، یا همان اندازه کریستالیت بر حسب نانومتر محاسبه می شود:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{معادله شِرِر (Scherrer) (۱)}$$

که در آن، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر β ، پهنای قله (peak) در الگوی سنجش پراش پرتو ایکس در نصف ارتفاع حداکثری آن ناشی از اندازه کوچک کریستالیت برحسب رادیان است و K عدد ثابت مربوط به شکل کریستالیت می باشد که به طور معمول برابر ۰/۹ در نظر گرفته می شود [۱۳، ۱۲].

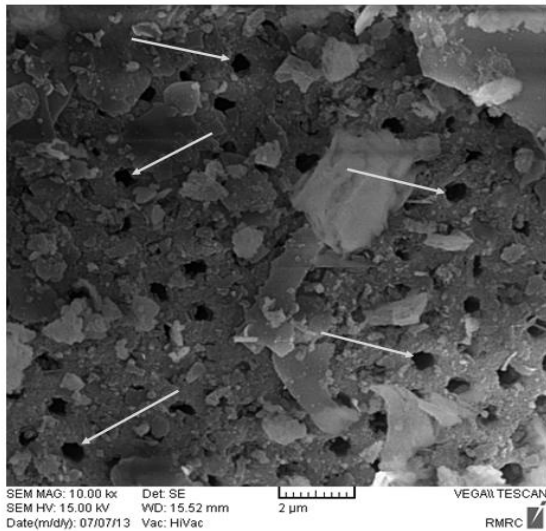
در مطالعه حاضر، مطابق داده های پراش سنجی پرتو ایکس، اندازه کریستالیت در کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار پس از پالایش دیاتومیت با محلول ۳ مولار سولفوریک اسید، کاهش داشت (در مقایسه با نمونه دیاتومیت شسته شده با آب دیونیزه)، در حالی که با قرار دادن نمونه دیاتومیت در دمای 550°C پس از پالایش با اسید، اندازه کریستالیت آنها افزایش نشان داد که می توان آن را به هسته زایی و رشد کریستالی در این نمونه دیاتومیت (یعنی $\text{D-H}_2\text{SO}_4+550$) نسبت داد. جدول (۲) داده های مربوط به اندازه کریستالیت را برای کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار ارائه کرده است.

جدول (۲)، داده های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های دیاتومیت.

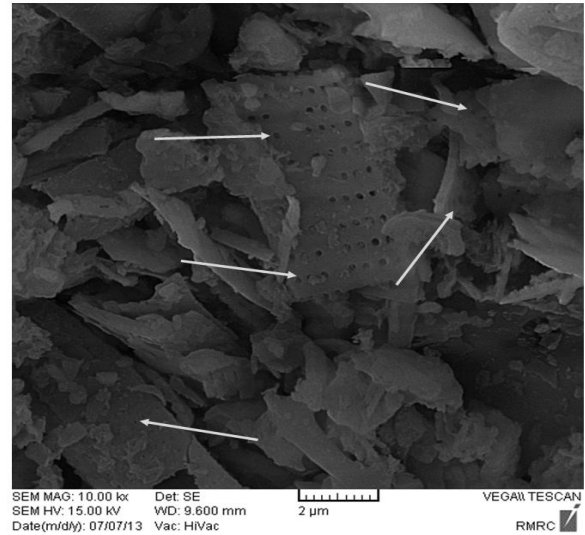
نمونه دیاتومیت D-H ₂ SO ₄ +550				نمونه دیاتومیت D-H ₂ SO ₄				نمونه دیاتومیت D-H ₂ O				
Crystallite size (nm)	FWHM (degree)	d (Å)	2θ	Crystallite size (nm)	FWHM (degree)	d (Å)	2θ	Crystallite size (nm)	FWHM (degree)	d (Å)	2θ	
۱۸/۵۱	۰/۶۳۱۱	۰۶ ۴/	۴۱ ۲۵	۴/۵۳	۲/۲۰۸۶	۰ ۴/۸	۳۱ ۲۵	۶/۵۷	۱/۵۶۰۵	۰۶ ۴/	۴۳ ۲۵	کریستوبالیت
۲۳۸/۶۷	۰/۱۶۰۵	۳ ۳/۵	۱۰۱ ۳۱	۱۷۴/۹۸	۰/۱۷۵۱	۳ ۳/۵	۱۰۰ ۳۱	۷۷۱/۴۰	۰/۱۳۲۸	۳ ۳/۵	۱۰۰ ۳۱	کوارتز
۵۳۳/۶۱	۰/۱۳۸۴	۱ ۳/۹	۱۶۰ ۳۲	۲۰۸/۹۱	۰/۱۶۶۴	۱ ۳/۸	۱۶۳ ۳۲	۳۴۸/۱۳	۰/۱۴۸۰	۱ ۳/۸	۱۶۳ ۳۲	فلدسپار

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

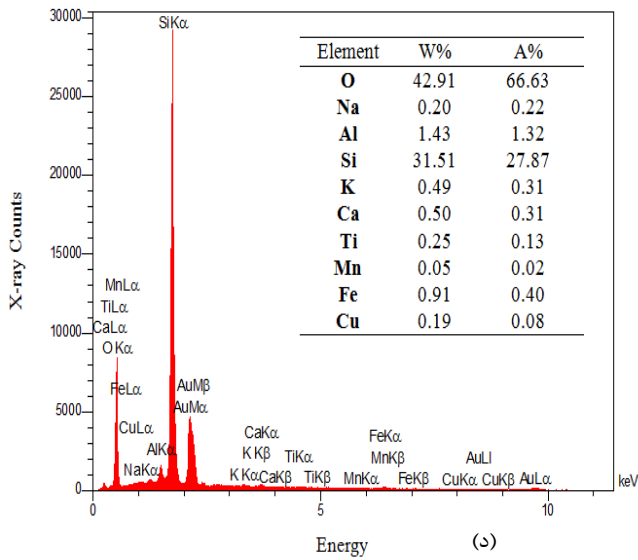
ساختار ریزنگاری و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه های دیاتومیت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM micrograph) در شکل (۲) آورده شده است. تخلخل و منافذ در سطوح دیاتومیت در قسمت (الف) از شکل (۲) قابل رؤیت است (نمونه دیاتومیت D-H₂O). پس از این که نمونه دیاتومیت با سولفوریک اسید ۳ مولار پالایش می شود تخلخل و منافذ آن حفظ شده و کمی باز تر شده اند که بخش (ب) از شکل (۲) به وضوح، این مطلب را نشان می دهد (نمونه دیاتومیت D-H₂SO₄) در حالی که تخلخل و منافذ این نمونه دیاتومیت پس از قرار گرفتن در دمای ۵۵۰°C به مدت ۳ ساعت دچار تغییراتی شده و ساختار آن حالت کلوخه ای به خود گرفته است (sintered) که این تغییر در قسمت (ج) از شکل (۲) به خوبی نمایان است (نمونه دیاتومیت D-H₂SO₄+550). بر اساس داده های طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) در نمونه های دیاتومیت، سیلیس و آلومینیوم، مهمترین عناصر تشکیل دهنده است و نسبت سیلیس به آلومینیوم (Si/Al ratio) برای نمونه های دیاتومیت: D-H₂O، D-H₂SO₄ و D-H₂SO₄+550 به ترتیب ۲۱/۱۱، ۲۰/۰۵ و ۲۵/۰۱ شده است. بخش های (ه)، (و) و (ز) از شکل (۲) سایر عناصر تشکیل دهنده نمونه های دیاتومیت را نشان می دهد.



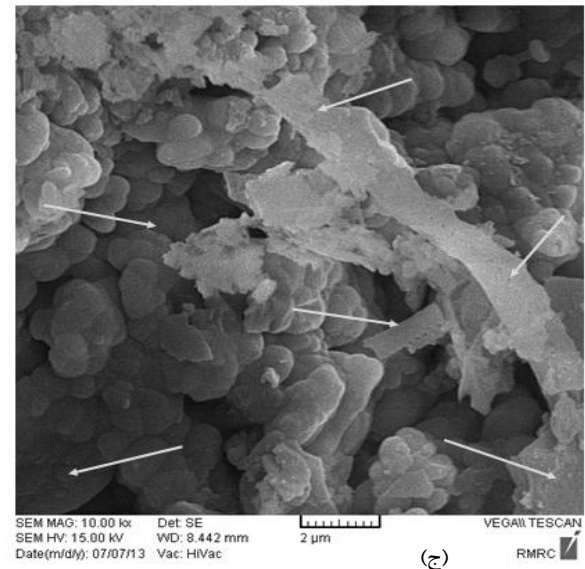
(ب)



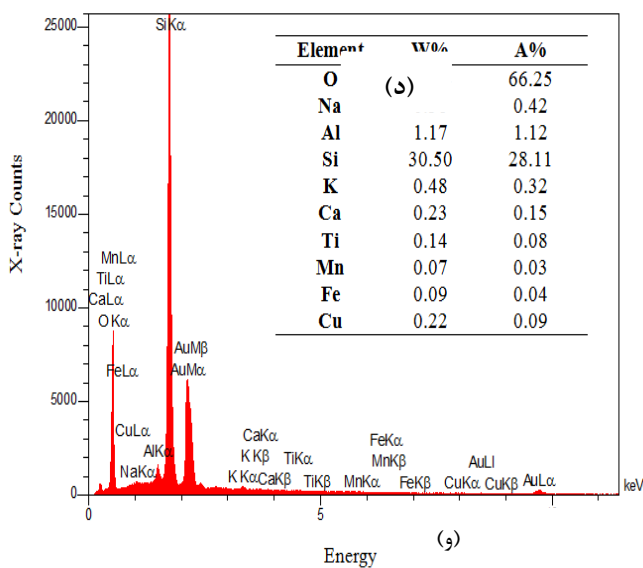
(ف)



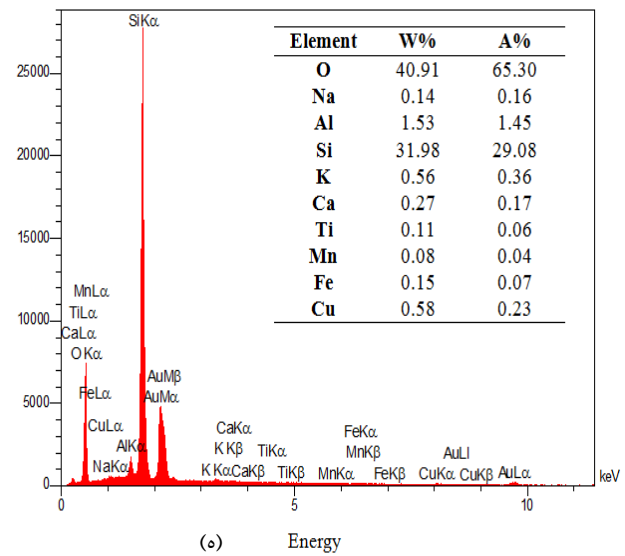
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل (۲)، تصاویر SEM با بزرگنمایی $10000\times$ نمونه های دیاتومیت: (الف) $D-H_2O$ ، (ب) $D-H_2SO_4$ و (ج) $D-H_2SO_4+550$ ، و آنالیز EDS نمونه های دیاتومیت: (د) $D-H_2O$ ، (ه) $D-H_2SO_4$ و (و) $D-H_2SO_4+550$.

۳-۴ - تعیین مساحت سطح ویژه (BET) و توزیع حجم منافذ (BJH)

نتایج به دست آمده از مساحت سطح ویژه و توزیع حجم منافذ نمونه های دیاتومیت با جزییات در جدول (۳) و (۴) آورده شده است. هنگامی که نمونه های دیاتومیت پس از شست و شو با آب دیونیزه، توسط محلول ۳ مولار سولفوریک اسید پالایش شدند مساحت سطح ویژه و حجم کلی منافذ آنها به ترتیب، ۴۶/۶۳٪ و ۷۱/۴۰٪ افزایش داشت و میزان تخلخل آنها نیز به طور قابل توجهی بهبود یافت (به عبارتی مساحت سطح ویژه از حدود $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ برای نمونه $\text{D-H}_2\text{O}$ به حدود $43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ برای نمونه $\text{D-H}_2\text{SO}_4$ رسید) در حالی که نمونه های دیاتومیت پالایش شده با اسید پس از کلسینه شدن در دمای 550°C به مدت ۳ ساعت (نمونه $\text{D-H}_2\text{SO}_4+550$) دچار کاهش زیادی در مساحت سطح ویژه شدند. با مراجعه به جدول (۳) مشاهده می شود که اصلاح حرارتی منجر به کاهش حجم کلی و افزایش در متوسط شعاع منافذ شد که ناشی از رشد مزوپورها (mesopores) می باشد. اصلاح حرارتی در دمای 550°C سبب تغییراتی در ساختار دیاتومیت شد که تخریب دیوار منافذ بسیار ریز (micropores) را در پی داشته و سبب گردید تا از میزان این گونه منافذ کاسته شود و به منافذ میانی (mesopores) افزوده شود که با دقت در جدول (۴) می توان به این موضوع پی بُرد. بنابراین، ترکیب پالایش شیمیایی و سپس اصلاح حرارتی بر روی دیاتومیت سبب کاهش در مساحت سطح ویژه و حجم کلی منافذ آن شد. این تغییرات ساختاری در نتایج مطالعه ایوالیوتی و همکاران نیز گزارش شده است [۹،۲].

جدول (۳)، مشخصه های مهم نمونه های دیاتومیت.

نام نمونه دیاتومیت	مساحت سطح ویژه (BET) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	حجم کلی منافذ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	متوسط شعاع منافذ آنگستروم (Å)
$\text{D-H}_2\text{O}$	۲۹/۱۴	۰/۰۴۳۱۹	۲۹/۶۵
$\text{D-H}_2\text{SO}_4$	۴۳/۳۱	۰/۰۷۴۰۳	۳۴/۱۹
$\text{D-H}_2\text{SO}_4+550$	۱۶/۸۱	۰/۰۳۴۹۲	۴۱/۵۵

جدول (۴)، مشخصه های مهم منافذ ریز (micropores) و منافذ میانی (mesopores) در نمونه های دیاتومیت.

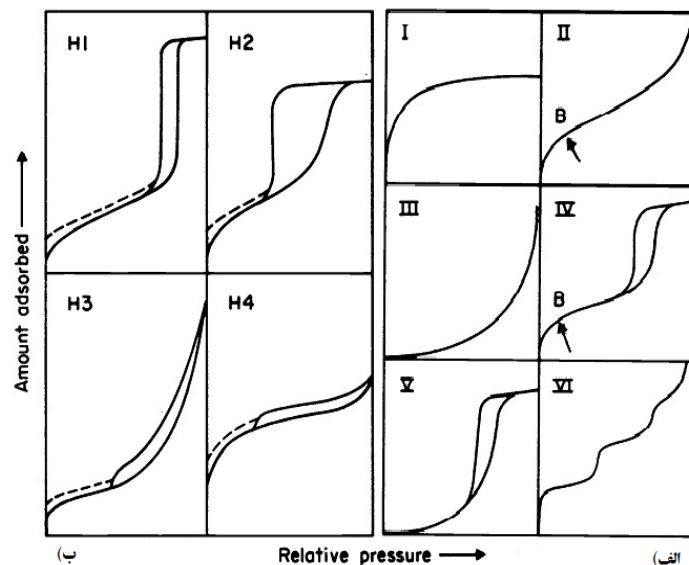
نام نمونه دیاتومیت	حجم micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	مساحت micropores ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	حجم mesopores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	مساحت mesopores ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	محتوای micropores در نمونه (%)	محتوای mesopores در نمونه (%)	متوسط پهنای منافذ دیاتومیت
$\text{D-H}_2\text{O}$	۰/۰۰۷۸	۱۶/۶۳	۰/۰۳۵۴	۱۲/۵۱	۱۸/۰۶	۸۱/۹۴	۴/۱۷
$\text{D-H}_2\text{SO}_4$	۰/۰۱۰۱	۱۴/۸۵	۰/۰۶۳۹	۲۸/۴۶	۱۳/۶۴	۸۶/۳۶	۱۷/۶۴
$\text{D-H}_2\text{SO}_4+550$	۰/۰۰۳۹	۵/۵۸	۰/۰۳۱۱	۱۱/۲۳	۱۱/۱۷	۸۸/۸۳	۱۶/۸۷

ماهانی و همکارش، برخی ویژگی های دیاتومیت مناطق مختلف ایران از جمله سواحل خلیج فارس، ناحیه تبریز و خراسان را مورد مطالعه قرار دادند. آنها پس از اصلاح نمونه های دیاتومیت توسط محلول سولفوریک اسید، مساحت سطح ویژه، اجزای تشکیل دهنده و سایر مشخصه های دیاتومیت ها را معرفی کردند اما گزارش نتایج مطالعه آنها بیشتر بر نمونه های سواحل

خلیج فارس و ناحیه تبریز متمرکز بود [۴]. ژانگ و همکاران، اثرات سه روش اصلاح بر روی دیاتومیت را که شامل برش سریع، اصلاح با امواج فراصوت (ultrasound) و اصلاح با اسید بود بررسی کردند تا آن را به عنوان ناقل کاتالیست آماده کنند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که کارایی حذف ناخالصی‌ها از دیاتومیت طبیعی هنگامی که از محلول ۵ مولار هیدروکلریک اسید برای پالایش نمونه‌ها استفاده شد؛ حدود ۲۰٪ افزایش داشت. آنها نتیجه‌گیری کردند که سازوکارهای مهم در حذف ناخالصی‌ها از دیاتومیت طبیعی شامل نیروی گریز از مرکز ناشی از فرایند برش سریع و اثر حفره‌سازی امواج فراصوت در نفوذ به درون دیاتومیت و بزرگ کردن اندازه منافذ آن به طور سریع و اثربخش بود [۸].

۳-۵- تعیین نوع ایزوترم جذب برای دیاتومیت

براساس گزارش داده‌های جذب فیزیکی برای سامانه‌های جامد/گاز آیوپاک (IUPAC)، شکل ایزوترم جذب یک ماده به شش گروه طبقه‌بندی می‌شود. ایزوترم نوع IV دارای یک حلقه پسماند (hysteresis loop) است که در ارتباط با حضور منافذ میانی (mesopores) در ماده جذب بوده و نشانه تراکم مویین در این منافذ است به طوری که فرایند جذب، محدود به دامنه فشار نسبی بالا (p/p_0) می‌شود.



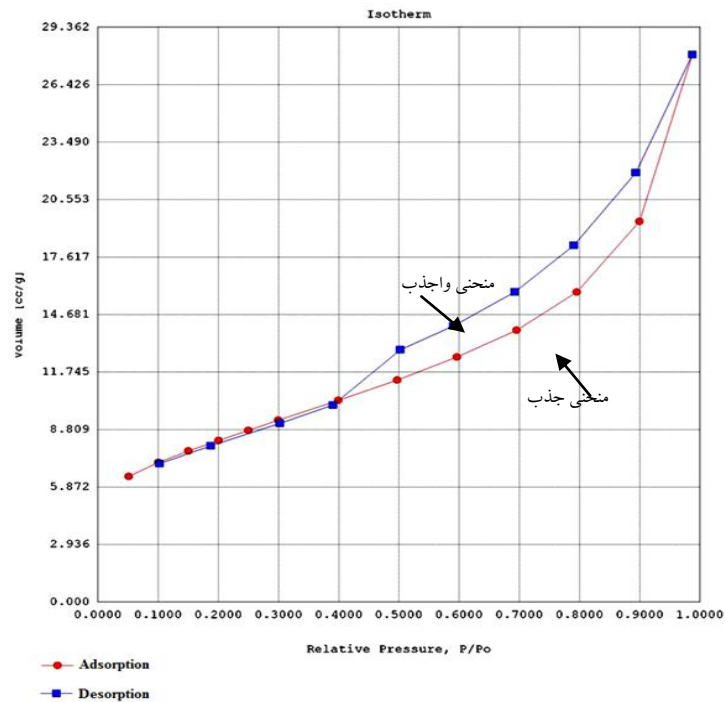
شکل (۳)، الف) انواع ایزوترم جذب- و جذب و ب) حلقه پسماند براساس طبقه‌بندی آیوپاک (IUPAC).

بخش ابتدایی ایزوترم نوع IV مربوط به فرایند جذب تک لایه- چند لایه است که مسیری مشابه ایزوترم نوع II را دنبال می‌کند. ایزوترم نوع II برای مواد غیر متخلخل به کار می‌رود و در نقطه‌ای که بر روی منحنی مربوطه با حرف B مشخص شده است؛ تشکیل تک لایه روی سطح تکمیل می‌شود. در ایزوترم نوع IV اگر نسبت p/p_0 کم باشد شبیه ایزوترم نوع II عمل می‌کند ولی هنگامی که نسبت p/p_0 خیلی بزرگ باشد؛ ماده دارای منافذ بسیار باریک مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود (شکل ۳).

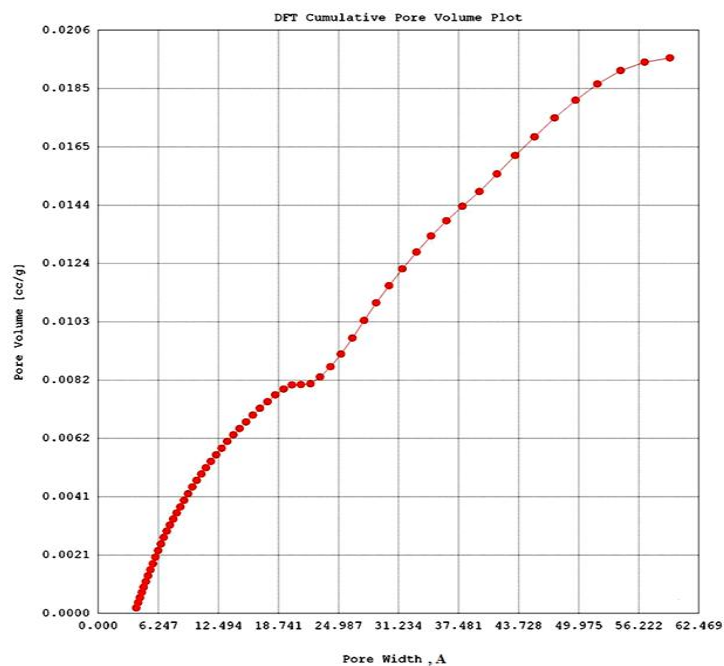
ایزوترم نوع IV اغلب در کاتالیست های صنعتی مشاهده شده و منحنی مربوط، برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می شود و معمولاً اندازه منافذ در دامنه ۱۰۰ تا ۱/۵ نانومتر قرار می گیرد [۱۴، ۱۵]. حلقه پسماند برای گاز نیتروژن در دمای ۷۷/۳۵ درجه کلوین در فشار نسبی بیشتر از ۰/۴ ($p/p_0 > 0.4$) بسته می شود. این الگوی حلقه پسماند به تراکم کریستالی در ساختار منافذ میانی (mesopores) ماده که ناشی از تشکیل منافذ ثانوی است؛ نسبت داده می شود. افزایش حجم ماده جذب شونده (adsorbate) هم در ناحیه فشار نسبی پایین و هم در ناحیه فشار نسبی بالا، نشان دهنده حضور هر دو منافذ میانی و منافذ بسیار ریز (micropores) در ماده جاذب (adsorbent) است [۱۶، ۱۷]. شکل (۴) در فشار نسبی پایین ($p/p_0 < 0.4$) حجم جذب را نشان می دهد که گویای حضور منافذ بسیار ریز در دیاتومیت است. همان طور که در شکل (۴) دیده می شود با افزایش فشار نسبی ($p/p_0 > 0.4$)، منحنی مربوطه، رفتاری مشابه ایزوترم نوع IV نشان می دهد که گویای ایجاد منافذ مویین در ساختار دیاتومیت می باشد. پس، بر پایه طبقه بندی آیوپاک (IUPAC)، نمونه دیاتومیت مورد مطالعه در این پژوهش دارای ایزوترم نوع IV و حلقه پسماند آن نیز از نوع H3 است که هم برای دیاتومیت طبیعی هم دیاتومیت پالایش شده با اسید و هم برای دیاتومیت اصلاح شده با حرارت صدق می کند. در واقع حلقه پسماند از نوع H3 گویای حضور شبکه ای از منافذ بسیار ریز و میانی (micro/mesoporous) در دیاتومیت است. بر طبق شاخه و اجذب ایزوترم شکل (۴) توزیع اندازه منافذ در دیاتومیت در دامنه ۱۰۰ تا ۱/۴ نانومتر قرار داشته است. شکل (۵) ایزوترم تئوری تابع چگالی (DFT) دیاتومیت مورد مطالعه را نشان می دهد که از آن می توان برای چگونگی ادغام منافذ بسیار ریز و میانی در ساختار دیاتومیت استفاده کرد.

تئوری تابع چگالی (DFT)، روشی برای تجزیه و تحلیل کل گستره نمودار های هم دمای داده های تجربی است. بر مبنای آن، می توان در یک توزیع پیوسته از حجم حفره، بر اساس اندازه حفره به تعیین نحوه ترکیب منافذ بسیار ریز و میانی رسید (به عبارتی توزیع منافذ micropores و mesopores را مشخص کرد). در فشار نسبی بالا، شیب منحنی ایزوترم DFT نشان از افزایش در جذب دارد که گویای پر شدن منافذ است و نقطه خمیدگی در منحنی ایزوترم DFT در نزدیکی اولین تک لایه تکمیل می شود. در نمونه دیاتومیت مورد مطالعه، توزیع منافذ با اندازه میانی بیشتر مشاهده شد که این مطلب را می توان در جدول (۴) نیز ملاحظه کرد.

واسیلوا و همکاران، نمونه دیاتومیت بلغارستان را با سولفوریک اسید، هیدروژن پراکسید و منگنز دی اکسید اصلاح و مشخصه های آن را تعیین کردند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که مساحت سطح ویژه در اصلاح دیاتومیت با سولفوریک اسید، هیدروژن پراکسید و منگنز دی اکسید به ترتیب ۴۵، ۶۰ و ۱۴۵ مترمربع بر گرم بود به طوری که حجم منافذ و اندازه آنها نیز افزایش داشت. در مطالعه آنها، نمونه های دیاتومیت، ترکیبی از ایزوترم های نوع I و IV با حلقه پسماند نوع H4 نشان دادند [۷].



شکل ۴. نمونه ای از ایزوترم جذب- واجذب برای دیاتومیت. منحنی جذب (خط قرمز-دایره توپر) و منحنی واجذب (خط آبی-مربع



شکل ۵. نمونه ای از منحنی ایزوترم DFT برای تعیین توزیع منافذ (micro/mesoporous) در نمونه دیاتومیت.

۴- نتیجه گیری

به طور کلی پژوهش حاضر مشخص کرد که انجام پالایش اسیدی به تنهایی بر روی دیاتومیت طبیعی معدن اسفزار بیرجند و یا اصلاح آن با کلسینه کردن در دمای 550°C پس از پالایش با سولفوریک اسید، موجب حذف ناخالصی های معدنی و آلی

شده و می تواند بستر مناسبی را برای استفاده از آن به عنوان ماده جاذب مواد شیمیایی و یا تکیه گاهی برای تثبیت کاتالیست ها فراهم کند. نتیجه گیری های زیر از انجام این پژوهش استخراج می شود:

- از آنجایی که نوع ایزوترم نمونه های دیاتومیت از الگوی IV و حلقه پسماند H3 پیروی می کند؛ برای جذب ترکیبات شیمیایی می تواند به کار گرفته شود.
 - پالایش دیاتومیت با محلول ۳ مولار سولفوریک اسید، مساحت سطح ویژه بیشتر و حجم کلی منافذ بزرگتری در مقایسه با صرفاً شست و شو با آب دیونیزه و اصلاح حرارتی در دمای 55°C پس از پالایش اسیدی، در ساختار آن ایجاد می کند که سبب می شود تا قابلیت خوبی را برای تلقیح (impregnating) توسط محلول های شیمیایی به دست آورد.
 - دیاتومیت منبعی ارزان قیمتی از سیلیس آمورف است که اساساً حاوی کریستوبالیت، کوارتز و فلدسپار بوده و اجزای اصلی تشکیل دهنده آن SiO_2 ، Al_2O_3 و Fe_2O_3 است که حضور این ترکیبات در ساختار دیاتومیت، استحکام مناسبی برای آن ایجاد می کند. وجود نسبت سیلیس به آلومینیوم (Si/Al ratio) بالا در این دیاتومیت، آن را برای بارگذاری کاتالیست ها مناسب می سازد.
 - از جنبه تثبیت اجزای فعال کاتالیستی، دیاتومیت بستری خنثی داشته و با حضور منافذ ذاتی و حفرات شبکه مانند، نیازمندی به عوامل ایجاد تخلخل را در طی فرایند آماده سازی کاتالیست کاهش می دهد.
- با توجه به وجود منابع گسترده ای از دیاتومیت در کشور، به ویژه در نوار سواحل شمالی خلیج فارس (استان های هرمزگان و بوشهر و...)، پیشنهاد می شود تا پژوهش هایی با هدف بررسی چگونگی فعالیت کاتالیست های تثبیت شده در بستر دیاتومیت و مطالعه ویژگی های جذب مواد شیمیایی خطرناک از دیدگاه زیست محیطی توسط دیاتومیت از مناطق مختلف ایران با تأکید بر مقایسه چگونگی تفاوت ها و عملکردهایشان انجام شود.

۵- منابع

- [1] M. B. Morsy Heg. *Asian J. Mater. Sci.*, **2** (2010) 121.
- [2] M. Aivalioti, I. Vamvasakis, E. Gidarakos. *J. Hazard. Mater.* **178** (2010) 136.
- [3] P. Vassileva, G. Gentscheva, E. Ivanova, P. Tzvetkova, D. Voykova, M. Apostolova. *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **64** (2011) 823.
- [4] H. Mahani, M. Kazemeini. *Sci. Iranica.*, **10** (2003) 350.
- [5] S. Dehestani Athar, H. Asilian. *J. Health Scope.*, **1** (2012) 52.
- [6] A. Chaisena, K. Rangriwatananon. *Suranaree. J. Sci. Technol.*, **11** (2004) 289.
- [7] P. S. Vassileva, M. S. Apostolova, A. K. Detcheva, E. H. Ivanova. *Chem. Pap.*, **67** (2013) 342.
- [8] G. Zhang, D. Cai, M. Wang, C. Zhang, J. Zhang, Z. Wu. *Microporous Mesoporous Mater.*, **65** (2013) 106.

- [9] M. Aivalioti, P. Papoulias, A. Kousaiti, E. Gidakos. *J. Hazard. Mater.*, **208** (2012)117.
- [10] R. Jenkins, R.L. Snyder. Introduction_to_X-ray powder diffractometry. J D Winefordner series editor. John Willey & Sons, New York, 1996, pp. 47-94.
- [11] E. Lifshin. X-ray characterization of materials. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Germany, D-69469, 1999, pp. 1-105.
- [12] A. Monshi, M. A. Foroughi, M. A. Monshi. *World. J. Nanoscience. Eng.*, **2** (2012) 154.
- [13] V. Victor Drits, J. Srodon, D. D. Eberl. *Clays Clay miner.*, **45** (1997) 461.
- [14] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou. R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [15] P. B. Balbuenat, K. E. Gubbins. *Langmuir*, **9** (1993) 1801.
- [16] S. Naumov. Hysteresis phenomena in Mesoporous materials [dissertation]. Faculty of physics and Geosciences university of Leipzig, 2009.
- [17] M. Thommes. *Chem. Ing. Tech.*, **82** (2010) 1059.