

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تهیه نانوپودر زیرکینا از محصول مرحله اسیدشویی ذوب قلیایی زیرکن: بررسی پارامترهای مرحله تهیه نانوپودر زیرکینا به روش رسوبدهی

یاسمن جالینوسی<sup>۱</sup>، کمال صابریان<sup>۲\*</sup>

### مقاله پژوهشی

۱- دستیار پژوهشی، کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دکتری شیمی فیزیک، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

saberyan@aeoi.org.ir\*

### چکیده

هدف این پژوهش انجام فرآیند استحصال زیرکنیم از کانی زیرکن با روش ذوب قلیایی و تعیین شرایط بهینه عملیاتی تهیه نانوپودر زیرکینا از محلول مرحله اسیدشویی، می‌باشد. فرآیند ذوب قلیایی زیرکن شامل سه مرحله ذوب زیرکن با قلیا، آب‌شویی و اسیدشویی می‌باشد. ترکیب نهایی به‌دست‌آمده از واکنش ذوب زیرکن با قلیا در حالت مطلوب شکل پودری داشته و شامل سدیم سیلیکات و سدیم زیرکنات می‌باشد. سدیم سیلیکات محلول در آب بوده و در نتیجه پس از مرحله آبشویی از پودر حذف می‌گردد، جهت پرعبارسازی بیشتر زیرکنیم و جدایش سیلیس، زیرکن واکنش نداده و همچنین سایر ناخالصی‌های باقیمانده، این پودر توسط اسید فروشویی می‌گردد. پارامترهای بهینه مراحل ذوب با قلیا، آبشویی و اسیدشویی از تحقیقات گذشته به‌منظور دستیابی به بیشترین میزان بازیابی زیرکنیم و حذف بیشترین مقدار سیلیس استخراج و مورد استفاده قرار گرفت. جهت تعیین شرایط بهینه برای تولید نانوپودر زیرکینا، تأثیر پارامترهای pH، نوع و نسبت جرمی ماده فعال سطحی به زیرکنیم و دمای تکلیس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که شرایط بهینه مرحله رسوبدهی در pH برابر با ۷، استفاده از ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون با نسبت جرمی ماده فعال سطحی به زیرکنیم ۰/۸۲ و دمای تکلیس ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که تحت این شرایط ذراتی با ابعاد ۲۷/۱ نانومتر از محلول زیرکنیم ساختگی و ذراتی با ابعاد ۲۶/۶ نانومتر از محلول زیرکنیم واقعی به دست آمد.

### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۳۰

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۷

### کلید واژگان:

زیرکینا  
نانوپودر  
ماده فعال سطحی  
زیرکن  
ذوب قلیایی

## Preparation of Zirconia Nanopowder from the Product of the Acid Washing Stage of Alkali Fusion of Zircon: Investigation of the Parameters of the Preparation Stage of Zirconia Nanopowder by Precipitation Method

Yasaman Jalinousi<sup>1</sup>, Kamal Saberayn<sup>2\*</sup>

۱- Research Assistant, M.Sc. in physical chemistry, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran.

۲- Associate Professor, Ph.D. in Physical Chemistry, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran.

\* saberyan@aeoi.org.ir

### Article Information

Original Research Paper

Dor:

### Keywords:

Zirconia  
Nanopowder  
Surfactant  
Zircon  
Alkali Fusion

### Abstract

This research aims to perform the process of extracting zirconium from a zircon mineral by an alkali fusion method and determine the optimal operating conditions for preparing zirconia nanopowder from the solution of the acid leaching step. The alkali fusion process of zircon includes three stages: melting zircon with alkali, water leaching, and acid leaching. The final product obtained from the reaction of melting zircon with alkali is in the desired state, in a powdery form, and includes sodium silicate and sodium zirconate. Sodium silicate is soluble in water and as a result, it is removed from the powder after the water leaching step. To further enrich the powder and separate silica, unreacted zircon, and other remaining impurities, this powder is leached by an acid. The optimal parameters of the steps of melting with alkali, washing, and acid washing have been used from past research to achieve the highest amount of zirconium and remove the largest amount of silica. To determine the optimal conditions for the production of zirconia nanopowder, the effect of pH, type, and mass ratio of surfactant to zirconium and calcination temperature were investigated. The results of the investigations showed that the optimal conditions for the deposition stage are pH equal to ۷, polyvinyl pyrrolidone as a surfactant with a mass ratio of surfactant to zirconium of ۰.۸۲ and a calcination temperature of ۳۰۰ degrees Celsius. Under these conditions, particles with dimensions of ۲۷.۱ nm were obtained from an artificial zirconium solution and particles with dimensions of ۲۶.۶ nm were obtained from the real zirconium solution.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Yasaman Jalinousi, Kamal Saberayn, Preparation of Zirconia Nanopowder from the Product of the Acid Washing Stage of Alkali Fusion of Zircon: Investigation of the Parameters of the Preparation Stage of Zirconia Nanopowder by Precipitation Method, New Process in Material Engineering, ۲۰۲۴, ۱۸(۱), ۵۰-۵۹.



## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیار زیادی برای تولید نانوذرات به دلیل خواص ویژه نوری، شیمیایی و الکتریکی آن‌ها صورت گرفته است. نانوذرات زیرکینا نیز دسته‌ای از این مواد هستند که کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های تحقیقاتی چون کاتالیست‌ها، اپتیک، علوم مکانیک و انرژی را دارند [۱]. نانوذرات زیرکینا، نانوبلورهای سفید رنگی هستند که به صورت مونوکلینیک یا تثبیت شده یا دوپ<sup>۱</sup> شده با ایتریا (اکسید ایتریوم<sup>۲</sup>)، کلسیا (اکسید کلسیم) و منیزیا (اکسید منیزیم) در دسترس هستند. نانوذرات اکسید زیرکینیم در مقیاس نانو معمولاً ۵ تا ۱۰۰ نانومتر با سطح ویژه در محدوده ۲۵ تا ۵۰ مترمربع بر گرم وجود دارند [۲]. اتلاف حرارتی در اجسام و مواد به کار رفته در صنایع گوناگون همچون صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیار حائز اهمیت بوده و اگر به موقع مورد توجه قرار نگیرد، می‌تواند باعث ایجاد زیان‌ها و خطرات جبران‌ناپذیری از نظر اقتصادی، میزان مصرف انرژی و همچنین زیست‌محیطی شود. در این موارد از نانورنگ‌های عایق، برای عایق‌کاری دیوارها، تأسیسات و مخازن استفاده می‌شود. مواد اصلی به کار رفته در رنگ‌ها و پوشش‌های عایق حرارتی، مواد متخلخلی مانند نانوزیرکینا است. نانوزیرکینا در صنعت سرامیک‌سازی نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

نانوزیرکینا در سرامیک‌سازی به‌عنوان اصلاح‌کننده خواص سرامیک‌ها بکار می‌رود [۳]. همچنین به‌عنوان ترکیبی در ساخت پیل سوختی (به کار رفته در خودروها و تجهیزات نظامی) و دندانه‌شکی کاربرد دارد. با توجه به کاربرد وسیع این نانوپودر، در این تحقیق ابتدا از زیرکن، اصلی‌ترین کانی زیرکینیم‌دار، به‌عنوان خوراک استفاده شد.

اکسید زیرکینیم دارای سه فاز کریستالی است که در شکل ۱ نمایش داده شده است و در دماهای بیش از ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد در فاز مونوکلینیک، در دمای بین ۱۱۷۰ تا ۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد در فاز تتراگونال و در دمای بین ۲۳۷۰ تا ۲۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در فاز مکعبی تشکیل می‌شود. فاز در فشار بالا هم ارتورمبیک است که آن را شبه پایدار فاز

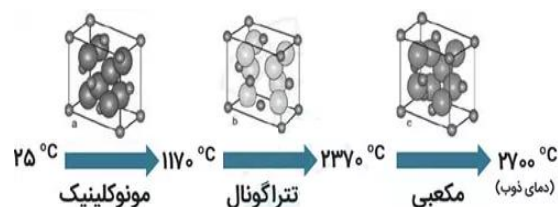
مونوکلینیک می‌نامند. از خواص این اکسید می‌توان رسانایی حرارتی پایین، مقاومت حرارتی بالا، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، سختی و سفتی بالا را نام برد که باعث کاربرد در پوشش سدهای حرارتی، ابزار برش، مواد نسوز کاتالیست‌ها، همچنین در سلول‌های سوختی، مواد نسوز (صنایعی که خاک‌نسوز و آلومیناسیلیکات از نظر مقاومت و خوردگی نتوانند پایدار باشند جایگزین آن‌ها می‌شود)، اپتیک، الکترونیک، مکانیک و سرامیک‌سازی شده است. خواص مکانیکی زیرکینا به ریزساختار نیمه پایدار ریزدانه آن مرتبط می‌باشد. وقتی زیرکینا به زیر ۱۰۰ نانومتر تبدیل می‌شود باعث افزایش سطح مخصوص و بلورینه‌شدگی و همچنین باعث بالا رفتن خواص و کاربردهایش می‌شود. یکی از اهداف و دستاوردهای این پروژه تحقیقاتی مرتبط با صنعت هسته‌ای می‌باشد به‌طوری‌که خاصیت جذب نوترون پایین عنصر زیرکینیم باعث می‌شود که در صنعت هسته‌ای کاربرد زیادی پیدا کند. در شکافت هسته‌ای، میله‌های سوخت مانند اورانیوم-۲۳۵ توسط جریان نوترون‌ها بمباران می‌شوند. در اثر این بمباران، هسته‌های اورانیوم شکافت حاصل کرده و باعث آزاد شدن انرژی گرمایی عظیمی می‌گردد و در هنگام شکافت هسته‌ها تعداد زیادی نوترون نیز ساطع می‌شود. این نوترون‌های گسیل شده را نوترون‌های شکافت می‌نامند. نوترون‌ها باعث شکافت بیشتر و ایجاد نوترون‌های فزاینده می‌گردد که اگر فرآیند کنترل نشود، در مدت زمان بسیار کوتاهی سرعت شکافت آنقدر بالا می‌رود که انرژی زیادی آزاد می‌کند و ممکن است انفجار خطرناکی رخ دهد. سرعت شکافت را می‌توان با تغییر سرعت حذف نوترون‌های شکافت از راکتورها کنترل کرد. نانوذرات زیرکینا به دلیل خاصیت دفع نوترون در راکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، تحقیق در زمینه تولید نانوزیرکینا به دلیل داشتن کاربردهایی از قبیل ساخت پیل‌های سوختی در تجهیزات نظامی و خودروسازی و صنایع نوین رنگ‌سازی، لازم و ضروری است. چندشکلی‌های زیرکینا که در دمای ۱۱۷۰ تا

طول زمان می‌شود. ماده فعال سطحی غیر یونی پلی‌وینیل پیرولیدون، تأثیر بهتری بر شعاع هیدرودینامیکی نسبت به همتایان یونی خود (دودسیل بنزن سولفونات سدیم آنیونی و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید کاتیونی) ایجاد کرد. علاوه بر این، نتایج نشان داد نوع ماده فعال سطحی اثر قابل توجهی بر pH، پتانسیل زتا و نقطه ایزوالکتریک نانوذرات زیرکینا دارد. در نهایت، تجزیه و تحلیل پایداری نشان داد که نانوسیالات پایدار را در غلظت ۰/۱ درصد وزنی می‌توان پس از ۲۰ روز به دست آورد، که پتانسیل چنین نانوسیال‌هایی را برای کاربردهای انتقال حرارت نشان می‌دهد [۶].

گایاتری و همکارانش<sup>۱۱</sup> در سال ۲۰۲۱ سنتز نانوذرات اکسید زیرکنیم به روش رسوب‌گذاری مرسوم را انجام دادند. در این مطالعه تجزیه و تحلیل پراکندگی نور پویا<sup>۱۱</sup> برای یافتن فاصله باند و اندازه ذرات انجام شد. در طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه<sup>۱۲</sup> نوارهای مشخصه نانوذرات اکسید زیرکنیم مشاهده شد و تجزیه-تحلیل پراکندگی دینامیک نور نشان داد که اندازه ذره، ۱۱۹ نانومتر و فاصله باند ۹۰/۵ الکترون ولت بود [۷].

مبارک و همکارانش<sup>۱۳</sup> در سال ۲۰۲۳ تهیه نانوذرات دی‌اکسید زیرکنیم به عنوان سرامیک سخت از کنسانتره زیرکن روزت<sup>۱۴</sup> از طریق دو واکنش متوالی هضم قلیایی انجام دادند. غلظت زیرکن روزت در منطقه ابوخشابه<sup>۱۵</sup> عمدتاً از کانی‌های زیرکن و مونازیت تشکیل شده است. با استفاده از شرایط عملیاتی مختلف، هضم هیدروترمال توسط اتوکلاو و روش‌های همجوشی قلیایی معمولی بر روی کنسانتره غیر مغناطیسی روزت انجام شد تا ابتدا مونازیت<sup>۱۶</sup> حذف شود و در مرحله دوم خالص‌سازی فلز زیرکن تکمیل شود. تمامی محتویات مونازیت و ناخالصی‌های نامطلوب به روش هیدروترمال با استفاده از شرایط هضم بهینه مانند محلول ۴ مولار سدیم هیدروکسید با زمان انحلال ۲ ساعت و دمای ۴۲۳ کلون حذف شد. زیرکن باقیمانده (۸۴ درصد زیرکنیم) با استفاده از سدیم هیدروکسید با نسبت زیرکن به قلیایی ۱ به ۵/۱ و دمای

۲۶۸۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند باعث شده بتوان با روش ذوب قلیایی، در دماهای پایین‌تر، زیرکن را به عناصر قابل انحلال در اسید تجزیه کرده و به زیرکینا دست یافت [۴].



شکل (۱): ساختارهای متفاوت زیرکینا (به ترتیب از راست به چپ): مکعبی-تتراگونال-مونوکلینیک.

مواد فعال سطحی<sup>۳</sup> به معنای مولکول‌های فعال سطحی هستند. در فرآیند سنتز، نانوذرات تهیه شده به سمت هم جذب شده و بعد از اتصال به یکدیگر ذرات بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند. به این پدیده آگلومره شدن نانوذرات می‌گویند. برای جلوگیری از این پدیده معمولاً از یک ماده فعال سطحی استفاده می‌گردد. ماده فعال سطحی، ماده‌ای است که در حین تولید نانوذرات، دور آن‌ها را احاطه کرده و مانع از اتصال آن‌ها به یکدیگر می‌شود و در عین حال در فرآیند تولید، هیچ‌گونه دخالتی نمی‌کند [۵].

اوردونز و همکارانش<sup>۴</sup> در سال ۲۰۲۰ به بررسی پایداری پراکندگی نانوذرات اکسید زیرکنیم، سنتز شده با روش سل-ژل، با پیش‌سازهای ایزوپروپوکسید زیرکنیم پرداختند. این محققین نانوسیالات را در غلظت ۰/۱ درصد وزنی با پراکندگی نانوذرات سنتز شده در آب دیونیزه تهیه کردند. در این تحقیق از دودسیل بنزن سولفونات سدیم آنیونی<sup>۵</sup>، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید کاتیونی<sup>۶</sup> و پلی‌وینیل پیرولیدون غیر یونی<sup>۷</sup> در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ درصد وزنی برای نانوذرات استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۸</sup> ذرات با اندازه متوسط  $59/13 \pm 9/5$  نانومتر و پراش اشعه ایکس<sup>۹</sup> مواد کریستالی را نشان داد. در این تحقیق نتایج رسوب‌گذاری، شعاع هیدرودینامیکی و جذب نشان داد که وجود مواد فعال سطحی باعث کاهش تجمع و بهبود پایداری نانوسیال‌ها در

## ۲- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی مورد

### استفاده و روش تحقیق

#### ۲-۱- مواد آزمایشگاهی مورد استفاده

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. از زیرکن با دانه بندی ۳۲۵ مش (۴۴ میکرون) به عنوان نمونه‌ی خوراک استفاده شد که حاوی ۵۳/۰۶ درصد زیرکونیم و ۴۰/۵۹ درصد سیلیس بود. اغلب کنسانتره زیرکن پودری موجود در بازار، در دو دسته ۴۴ میکرون و ۵ میکرون موجود است. به دلیل اینکه نرمه در بسیاری موارد، محل انجام فرآیندها است و همچنین با توجه به اینکه آزمایش‌های اولیه با دانه بندی ۴۴ میکرون، نتایج مطلوب تری را به دست داد، این دانه بندی به عنوان خوراک در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. در (جدول ۱) آنالیز فلورسانس اشعه ایکس نمونه تهیه شده، نشان داده شده است.

در این تحقیق از سدیم هیدروکسید برای مرحله ذوب قلیایی و رسوب‌دهی ذرات استفاده شد. سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای محلول‌سازی به صورت جامد و ساخت شرکت مرک بود. نیتریک اسید، کلریدریک اسید و سولفوریک اسید مورد استفاده در این پژوهش نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد. همچنین از پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پوششی برای ذرات استفاده گردید. پلی اتیلن گلیکول با خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت فلوکا<sup>۱۹</sup> و پلی وینیل پیرولیدون ساخت شرکت آلدریچ<sup>۲۰</sup> بود. نمک زیرکونیم (کلرید زیرکونیم بدون آب<sup>۲۱</sup>) مورد استفاده در این تحقیق ساخت کشور چین بود که نتایج آنالیز پلاسمای جفت شده القایی آن<sup>۲۲</sup>، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول (۱): نتایج مربوط به آنالیز فلورسانس اشعه ایکس نمونه زیرکن.

درصد وزنی	ترکیب
۵۳/۰۶	ZrO <sub>۲</sub>
۴۰/۵۹	SiO <sub>۲</sub>
۴/۳۳	Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>
۰/۱	TiO <sub>۲</sub>
۰/۷۴	HfO <sub>۲</sub>
۰/۱۷	CaO

همجوشی ۹۲۳ کلوین تحت هضم کامل قرار گرفت. نانوذرات دی اکسید زیرکونیم کلسینه شده با پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شدند. سیلیس خالص شده نیز به عنوان یک محصول جانبی از محلول‌های شستشوی زیرکن ذوب شده به دست آمد [۸].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون اقدامی در خصوص بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مرحله سنتز نانوذرات زیرکینا در فرآیند ذوب قلیایی زیرکن، صورت نگرفته است. به طور مثال در تحقیق مربوط به صابریان و همکارانش [۹] در مورد مرحله فروشویی اسیدی که یکی از فرآیندهای مربوط به ذوب قلیایی زیرکن است و همچنین در مورد بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مرحله فروشویی اسیدی به منظور افزایش میزان بازیابی زیرکونیم و حذف سیلیس در فرآیند ذوب قلیایی زیرکن به روش خاکستری-تاگوچی مفصلاً صحبت شده ولی از پودر خالص شده و به دست آمده از مرحله فروشویی اسیدی به منظور تولید سنتز نانوذرات در این تحقیق استفاده نشد به همین خاطر در تحقیق حاضر با استفاده از پارامترهای بهینه مراحل ذوب با قلیا، آبشویی و اسیدشویی از تحقیقات گذشته از جمله پژوهش صابریان و همکارانش با هدف بررسی امکان تولید نانوپودر زیرکینا از کانی زیرکن با روش ذوب قلیایی و تعیین شرایط بهینه عملیاتی و پارامترهای مؤثر مرحله تهیه نانوپودر زیرکینا به روش رسوب‌دهی، استفاده شد. نمونه‌ی زیرکن اولیه در دانه بندی ۳۲۵ مش<sup>۱۷</sup> استفاده شد و آنالیز فلورسانس اشعه ایکس<sup>۱۸</sup> نشان داد که عیار زیرکونیم و سیلیس در نمونه به ترتیب ۵۳/۰۶ و ۴۰/۵۹ درصد می‌باشد. بهینه پارامترهای مراحل ذوب با قلیا، آبشویی و اسیدشویی از تحقیقات گذشته استخراج و مورد استفاده قرار گرفت [۹]. در این تحقیق تأثیر پارامترهای مؤثر بر رسوب‌دهی که شامل: pH، نوع و نسبت جرمی ماده فعال سطحی به زیرکونیم و دمای تکلیس بود مورد بررسی قرار گرفت.

جدول (۲): نتایج آنالیز پلاسما جفت شده القایی نمک کلرید زیرکنیم.

عنصر	ppm
Zr	۲۹ درصد وزنی
Si	۱۹۰۰
Al	۶۵۰
Ti	۱۰۰<
Hf	۲۲۵۰
Fe	۶۹۰
Mo	۱۰۰<

پارامترهای بهینه ذکر شده در این مرحله بیشتر ترکیبات زیرکونیم و جدایش سیلیس و سایر ناخالصی‌ها توسط اسید، فروشویی شد. از آنجایی که در مرحله رسوب‌دهی نانوذرات، حجم بالایی از محلول فروشویی اسیدی مورد نیاز بود و با توجه به محدودیت‌های موجود تهیه این حجم بالا مقدور نبود، آزمایش‌های مربوط به تهیه نانوذرات زیرکنیا بر روی محلول ساختگی تهیه شده از انحلال کلرید زیرکنیم در آب انجام گرفت و پارامترهای تأثیرگذار در این مرحله مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه تعیین شد. در نهایت با توجه به شرایط بهینه، آزمایش‌های نهایی بر روی محلول واقعی به دست آمده از فروشویی اسیدی انجام شد.

در ابتدای کار، محلولی با استفاده از نمک کلرید زیرکنیم و مقادیر مشخص از مواد فعال سطحی پلیمری پلی‌اتیلن-گلیکول و پلی‌وینیل‌پیرولیدون به روش مستقیم در حضور هیدروکسید سدیم آماده‌سازی شد. در این روش از یک بورت مدرج و قابل تنظیم جهت افزودن قطره‌ای محلول سود به درون بشر استفاده شد. محلول کلرید زیرکنیم به همراه مواد فعال سطحی توسط همزن مغناطیسی همزده شد و به صورت هم‌زمان pH آن با افزودن هیدروکسید سدیم تنظیم گردید. علت اینکه این رسوب‌دهی مستقیم انتخاب شد این بود که اگر محلول کلرید زیرکنیم که حاوی ماده فعال سطحی است را به صورت قطره‌ای به هیدروکسید سدیم اضافه کنیم (روش معکوس)، به خاطر بالا بودن pH محیط، این امکان وجود داشت که ذرات با سرعت بیشتری ایجاد شوند و در نتیجه بلورها اندازه بیشتری پیدا کنند. رسوب حاصله را حدود ۷۲ ساعت به حال سکون رها کرده و بعد از اینکه فرآیند رسوب‌دهی کامل شد آن را چندین بار در دمای محیط با آب مقطر شستشو داده تا بتوان ناخالصی‌ها را حذف کرد. سپس رسوب در دماهای مختلف در کوره تکلیس شد. شرایط تکلیس از نظر مدت زمانی برای تمام آزمایش‌ها ۲ ساعت انتخاب شد. فلوجارت مربوط به انجام آزمایش‌ها در شکل ۲ قرار گرفته است.

## ۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده

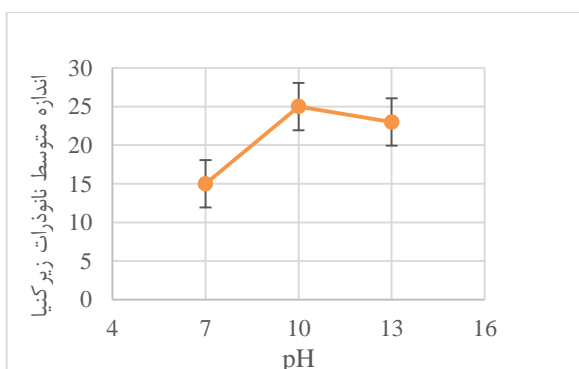
ترازوی الکتریکی با دقت ۰/۰۰۱ گرم، خشک‌کن ساخت شرکت گلن کمپ با قابلیت گرمادهی تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، pH متر متروهم مدل ۸۲۷، کوره الکتریکی با قابلیت گرمادهی تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، دستگاه هات پلیت با همزن مغناطیسی مدل MS۳۰۰HS، سانتریفیوژ ساخت شرکت گلن کمپ، دستگاه SEM تجهیز شده با <sup>۳۳</sup>EDS مدل ۵۵ Gemini, Zeiss Ultra، دستگاه XRD مدل D۵۰۰۰ Kristalloflex Diffraktometer شرکت Siemens و دستگاه ICP-OES <sup>۲۴</sup> مدل Perkin-Elmer DV ۲۰۰۰ تجهیزاتی بودند که مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۳- روش تحقیق

در این تحقیق نانوذرات زیرکنیا از محلول فروشویی اسیدی به دست آمده از فرآیند ذوب قلیایی به روش هم‌رسوبی تولید شد. پارامترهای بهینه مراحل ذوب با قلیا، آبشویی و اسید-شویی از تحقیقات گذشته به ترتیب شامل نسبت وزنی محلول هیدروکسید سدیم به زیرکن برابر با ۶/۵ به ۵ گرم، غلظت محلول هیدروکسید سدیم ۴۰ درصد وزنی، دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۶۰ دقیقه برای مرحله ذوب با قلیا بود. در مرحله آبشویی از ۳۰۰ میلی‌لیتر آب در دو مرحله ۳۰ دقیقه‌ای و دور همزن ۲۵۰ دور بر دقیقه برای حذف متاسیلیکات سدیم و سود واکنش نداده موجود در محصول نهایی مرحله ذوب با قلیا استفاده شد. به منظور پرعیارسازی محصول نیز شرایط بهینه مرحله اسیدشویی شامل: اسیدسولفوریک با غلظت ۶ مولار و نسبت وزنی مایع به جامد ۲۰ و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بود که با توجه به



شکل (۲): فلوچارت آزمایش‌ها.



نمودار (۱): اثر pH بر اندازه‌ی متوسط نانوذرات زیرکنیا رسوب کرده.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- اثر pH بر اندازه متوسط نانوذرات زیرکنیا

تغییرات pH محیط، یکی از پارامترهایی است که بر روی پخش شدن ذرات در محلول تأثیرگذار است. زمانی که pH افزایش پیدا می‌کند، به دلیل تشکیل هسته‌های پایدار در بین لایه‌های فرعی پیوندها، باعث افزایش کلوخه‌شدگی ذرات و اجتماع ذرات و بزرگ‌تر شدن ابعاد محصول نهایی می‌شود.

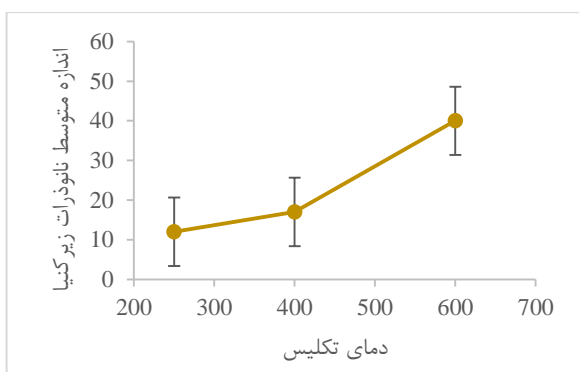
طبق نتایج حاصل از نمودار ۱ با افزایش pH اندازه ذرات رسوب هم افزایش می‌یابد، بهترین pH برای مرحله‌ی رسوب‌دهی نانو ذرات زیرکنیا از محلول ساختگی کلرید زیرکنیم به منظور تهیه‌ی ذراتی با کمترین ابعاد، pH برابر با ۷ می‌باشد. علایی و همکارانش [۱۰] نیز در بررسی اثر pH به نتیجه مشابهی دست یافتند یعنی اندازه ذرات آن‌ها نیز با افزایش pH افزایش پیدا کرد.

#### ۳-۲- نوع و نسبت جرمی ماده فعال سطحی به

##### زیرکنیم

یکی از عوامل مؤثر در تهیه نانوذرات، مقدار مصرفی ماده فعال سطحی است. اگر مقدار ماده فعال سطحی کم باشد، ممکن است تأثیر مفیدی روی جداسازی نانوذرات نداشته باشد و اگر مقدار آن زیاد باشد، ممکن است کلوخه شدن ذرات را تشدید کند. یکی از اثرات ماده فعال سطحی جلوگیری از رشد ذرات است. پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون به‌عنوان مواد فعال سطحی مدنظر در این

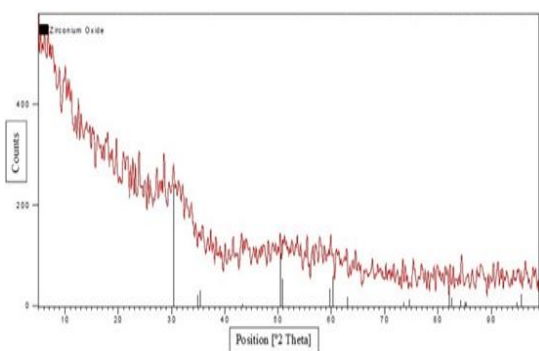
ولی در دمای پایین، توقف رشد ذرات، سریع‌تر اتفاق می‌افتد [۵].



نمودار (۳): تأثیر دمای تکلیس بر اندازه متوسط نانوذرات زیرکنیا.

### ۳-۴- بررسی نمونه واقعی (مقایسه ابعاد بلورها با حضور و بدون حضور ماده فعال سطحی)

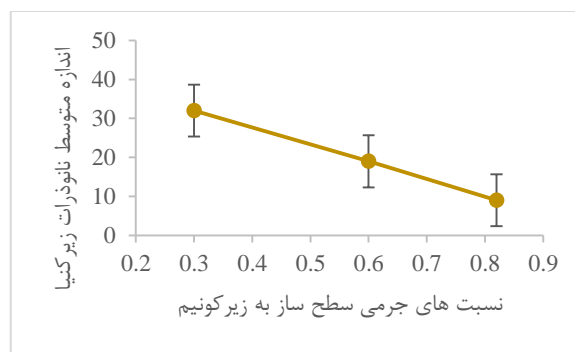
با توجه به نتایج به دست آمده، از آزمایش‌های انجام گرفته بر روی محلول ساختگی (نمونه مصنوعی) مشخص شد، ابعاد ذرات حاصل از محلول ساختگی کلرید زیرکنیم در شرایط رسوب‌دهی با ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به نسبت ۰/۸۲ در pH برابر با ۷ و دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای کلسیناسیون برابر با ۲۷/۱ به دست آمد. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نانوزیرکنیای تهیه شده از محلول ساختگی کلرید زیرکنیم است.



شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات زیرکنیای تهیه شده از محلول ساختگی کلرید زیرکنیم.

بعد از به دست آوردن نتایج قابل قبول از آزمایش‌های انجام شده، آزمایش نهایی بر روی نمونه واقعی انجام گرفت. هدف این تحقیق، تهیه نانوزیرکنیا از محصول مرحله ذوب

تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام این مرحله، از نسبت‌های جرمی متفاوت ماده فعال سطحی به زیرکنیم استفاده شد. در این تحقیق پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌اتیلن‌گلیکول-۴۰۰۰ به عنوان ماده فعال سطحی استفاده شد. نمونه‌هایی که در آن‌ها از پلی‌وینیل‌پیرولیدون استفاده شده بود همگی در ساختار مکعبی با پایداری بالا و تجمع کمتر و میانگین ذرات با ابعاد کمتری تولید کردند بنابراین پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان ماده فعال سطحی مدنظر انتخاب شد. بر طبق نمودار ۲ با تغییر نسبت جرمی ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به زیرکنیم بهترین نتیجه در نسبت ۰/۸۲ به دست آمد.

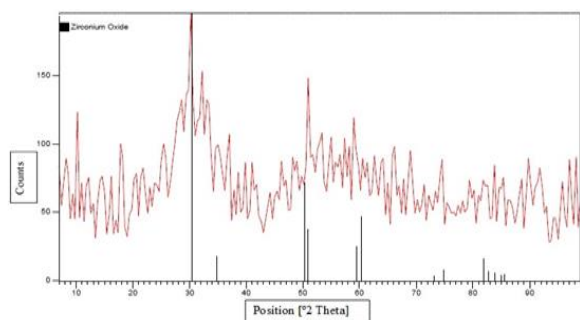


نمودار (۲): نسبت‌های جرمی متفاوت ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به زیرکنیم بر اندازه متوسط نانوذرات زیرکنیا.

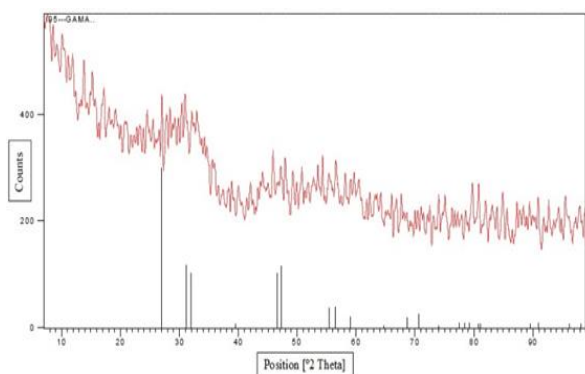
### ۳-۳- بررسی اثر دمای تکلیس بر اندازه متوسط نانوذرات زیرکنیا

بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصاً در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل دارند. لذا برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون تکلیس ضروری است. همان‌طور که در نمودار ۳ مشخص است، متوسط ذراتی که در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده‌اند به ترتیب ۱۲، ۱۷ و ۴۰ نانومتر هستند. هر چند که این روند قابل پیش‌بینی بود زیرا ذراتی که چگالی کمتری دارند (افزایش دما باعث کاهش چگالی می‌شود) در مقایسه با ذراتی که چگالی بالا دارند (کاهش دما باعث افزایش چگالی می‌شود) قبل از اینکه متوقف شوند، رشد بیشتری پیدا می‌کنند یا به عبارتی بلوک<sup>۲۵</sup> شدن دیرتر رخ می‌دهد





شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات زیرکینای تهیه شده از محصول ذوب قلیایی زیرکن با استفاده از ماده فعال سطحی.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات زیرکینای تهیه شده از محصول ذوب قلیایی زیرکن بدون استفاده از ماده فعال سطحی.

اشکال ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات زیرکینا را نشان می‌دهند (نانوذرات زیرکینا با بزرگمایی ۵۰,۰۰۰ نشان داده شده‌اند)، همان‌طور که از تصاویر مشخص است استفاده از ماده فعال سطحی منجر به تجمع کمتر ذرات شده حال آنکه در تصویر ۷ کاملاً ذرات به هم پیوسته‌اند که تصاویر به‌دست آمده کاملاً با نتایج تئوری به‌دست آمده در قسمت ۲-۳ تطابق دارد.

قلیایی زیرکن است به همین دلیل با توجه به اطلاعات حاصل از شرایط فروشویی اسیدی از تحقیقات گذشته: اسید سولفوریک با غلظت ۶ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت رفلکس و نسبت مایع به جامد برابر با ۲۰، دو نمونه محلولی شبیه به محلول کلرید زیرکنیم ساخته شد. به محلول اول، ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون با نسبت جرمی ۰/۸۲ اضافه شد همچنان که محلول بر روی همزن در حال چرخش بود با افزودن هیدروکسید سدیم، pH آن برای رسیدن به عدد ۷ تنظیم شد. سپس رسوب به‌دست آمده را آبشویی کرده تا بتوان هیدروکسید سدیم را حذف کرد. بعد از خشک شدن، رسوب در کوره قرار گرفت تا در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۲ ساعت کلسینه شود. سپس از جامد به‌دست آمده که حالت پودری داشت آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد تا ساختار و اندازه بلورهایش تشخیص داده شود. همین روند برای محلول دوم هم انجام گرفت با این تفاوت که به این محلول ماده فعال سطحی اضافه نشد تا بتوان به‌طور جداگانه اثر ماده فعال سطحی را بررسی کرد. نمودار حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس در اشکال ۴ و ۵ نشان داده شده است. از اطلاعات آنالیز پراش اشعه ایکس، اندازه نانوزیرکینای به‌دست آمده بر طبق رابطه (۱) که معروف به رابطه دبی شرر<sup>۲۶</sup> است محاسبه شد.

$$\tau = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $\tau$  میانگین ذرات برحسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $k$  ضریب شکل بلور که برابر با ۰/۹ است،  $\beta$  عرض متوسط بزرگ‌ترین پیک برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه تفرق اشعه ایکس برحسب درجه می‌باشد [۱۱].

میانگین نمونه‌های رسوب داده شده بدون ماده فعال سطحی برابر با ۴۵ نانومتر بود و ابعاد همین بلورها در هنگامی که از ماده فعال سطحی برای رسوب استفاده شد به ۲۶ نانومتر کاهش یافت.

آن، از جامد به دست آمده که حالت پودری داشت آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد. پارامترهای بهینه مورد بررسی در مرحله تهیه نانوپودر زیرکینیا عبارت بودند از: pH، نوع و نسبت جرمی ماده فعال سطحی به زیرکنیم و دمای تکلیس. نتایج بررسی‌ها نشان داد که شرایط بهینه مرحله‌ی رسوب‌دهی در pH برابر با ۷، استفاده از ماده فعال سطحی پلی‌وینیل‌پیرولیدون با نسبت جرمی ماده فعال سطحی به زیرکنیم ۰/۸۲ و دمای تکلیس ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که تحت این شرایط ذراتی با ابعاد ۲۷/۱ نانومتر از محلول زیرکنیم ساختگی و ذراتی با ابعاد ۲۶/۶ نانومتر از محلول زیرکنیم واقعی به دست آمد.

#### ۵- مراجع

[۱] G. K. Sarma, S. Sen Gupta & K. G. Bhattacharyya, "Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: A review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. ۲۶, pp. ۶۲۴۵-۶۲۷۸, ۲۰۱۹.

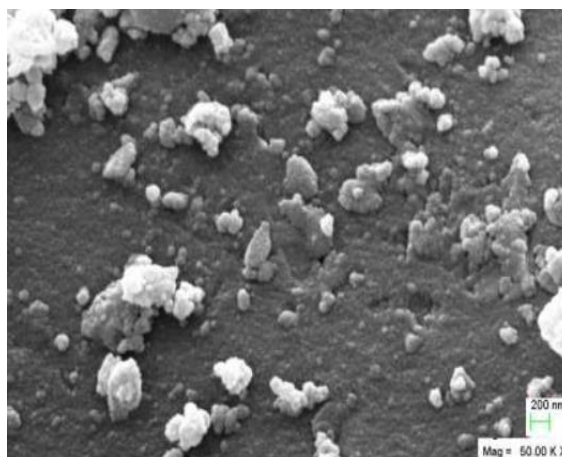
[۲] Z. N. Kwela, "Alkali fusion processes for the recovery of zirconia and zirconium chemicals from zircon sand," University of Pretoria, ۲۰۰۶.

[۳] ر. پورشهسواری، ا.ح. یقطین و ن. حسین‌آبادی، "بررسی خواص رئولوژی و پایداری سوسپانسیون‌های آبی حاوی نانو ذرات سرامیکی YSZ"، *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۷، صفحه ۱۴-۱۴۰۲، ۱۴۰۲.

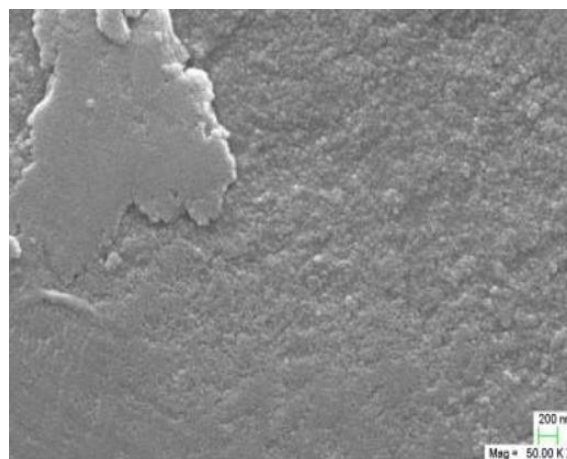
[۴] J. B. West, "Caustic treatment of zircon sand, Iowa State College," ۱۹۵۴.

[۵] S. Morsy, "Role of Surfactants in Nanotechnology and Their Applications," *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, vol. ۳, pp. ۲۳۷-۲۶۰, ۲۰۱۴.

[۶] F. Ordóñez, F. Chejne, E. Pabon & K. Cacua, "Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and effect of surfactant on dispersion and stability, *Ceramics International*," vol. ۴۶, pp. ۱۱۹۷۰-۱۱۹۷۷, ۲۰۲۰.



شکل (۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو ذرات زیرکینای تهیه شده با استفاده از ماده فعال سطحی.



شکل (۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو ذرات زیرکینای تهیه شده بدون استفاده از ماده فعال سطحی.

#### ۴- نتیجه گیری

فرآیند ذوب قلیایی یکی از بهترین روش‌های تجزیه کانی زیرکن و تولید دی‌اکسید زیرکنیم است. این فرآیند شامل سه مرحله ذوب با قلیا، آبشویی و اسیدشویی می‌باشد. هدف تحقیق حاضر تهیه نانوپودر زیرکینیا از محصول مرحله ذوب قلیایی زیرکن در شرایط آزمایشی حاصل از تحقیقات گذشته به صورت زیر بود: اسید سولفوریک با غلظت ۶ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت رفلاکس و نسبت مایع به جامد برابر با ۲۰، سپس رسوب به دست آمده جهت حذف هیدروکسید سدیم موجود در آن، آبشویی شد و بعد از خشک شدن، رسوب مدنظر در کوره تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۲ ساعت کلسینه گردید. پس از

[۷] V. Gayathri, R. Balan, "Synthesis and Characterization of Pure Zirconium Oxide (ZrO<sub>2</sub>) Nanoparticles by Conventional Precipitation Method," J. Environ. Nanotechnol, vol. ۱۰, pp. ۱۹-۲۱, ۲۰۲۱.

[۸] El. Agamy, H. H. Mubarak & A. E. Gamil, "Preparation of zirconium oxide nanoparticles from rosette concentrate using two distinct and sequential techniques: hydrothermal and fusion digestion," Chem. Pap, vol. ۷۷, pp. ۳۲۲۹-۳۲۴۰, ۲۰۲۳.

[۹] ک. صابریان، ع. یداللهی، م. تراب مستعدی و ا. چرخ، "کاربرد روش خاکستری تاگوجی برای تعیین شرایط بهینه مرحله لیجینگ اسیدی در فرآیند ذوب قلیایی زیرکن،" مجله علوم و فنون هسته‌ای، دوره ۴۱، صفحه ۱۲۱-۱۲۴، ۱۳۹۹.

[۱۰] M. Alaei, A. M. Rashidi & I. Bakhtiari, "Preparation of High Surface Area ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles, Nanotechnology Research Center," Research Institute of Petroleum Industry, vol. ۳۳, pp. ۴۷-۵۳, ۲۰۱۴.

[۱۱] K. Can, M. Ozmen & M. Ersoz, "Immobilization of albumin on amino silane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. ۷۱, pp. ۱۵۴-۹, ۲۰۰۹.

## ۶- پی نوشت

- [۱] Doped
- [۲] Ytria (Yttrium Oxide, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- [۳] Surfactant
- [۴] Ordóñez et al
- [۵] Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate (SDBS)
- [۶] Cationic Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)
- [۷] Polyvinyl Pyrrolidone (PVP)
- [۸] Transmission Electron Microcopy (TEM)
- [۹] X-Ray Diffraction (XRD)
- [۱۰] Gayathri et al
- [۱۱] Dynamic Light Scattering (DLS)
- [۱۲] Fourier Transform Infrared (FT-IR)
- [۱۳] Mubark et al
- [۱۴] Rosette Zircon
- [۱۵] Abu Khashaba
- [۱۶] Monazite
- [۱۷] Mesh
- [۱۸] X-Ray Fluorescence (XRF)
- [۱۹] Fluka
- [۲۰] Aldrich
- [۲۱] ZrCl<sub>4</sub>
- [۲۲] Inductively Coupled Plasma
- [۲۳] Energy Dispersion Spectrum
- [۲۴] Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
- [۲۵] Block
- [۲۶] Debye Scherrer Equation