

تولید نانوپودرهای γ -آلومینا با استفاده از محلول سنتزی بایر و کاربرد آن در صنایع نفت و گاز

سید خطیب الاسلام صدرنژاد*، مهیار مظلومی، حامد آرامی و راضیه خلیفه زاده

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۱۲/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۴/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۵/۱۱

چکیده

صنایع مختلف از جمله پتروشیمی، آلومینا را به عنوان کاتالیست، جاذب رطوبت، ماده مقاوم در برابر سایش و ماده دیرگداز به طور گسترده‌ای بکار می‌برند. برای تولید نانوپودر آلومینا روش‌های متداول همچون سل - ژل نسبتاً گران هستند. استفاده از محلول سنتزی بایر که یک ماده اولیه ارزان و صنعتی است می‌تواند هزینه تولید را کاهش دهد. این کار با استفاده از روش صنعتی بایر امکان‌پذیر است. فرآیند بایر، جیبسیت $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ را به کمک جوانه‌زا از محلول آلومینات سدیم در شرایط بازی رسوب می‌دهد. پس از تکلیس، پودر آلومینا با خلوص بالا بدست می‌آید. بررسی آزمایشگاهی پودر حاصل به وسیله XRD، DTA، zetasizer، EDAX و TEM موفقیت این تحقیق را در تولید نانوپودر آلومینا با استفاده از فرآیند بایر نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: نفت و گاز، نانوساختار، بایر، سل - ژل.

۱- مقدمه

صنایع مختلف بی‌شمار است. شاید اغراق نباشد اگر بگوییم آلومینا برای سرامیست‌ها همانقدر اهمیت دارد که فولاد برای اهل متالورژی اهمیت دارد. به همین دلیل آلومینا بیش از دیگر سرامیک‌های مهندسی مورد بررسی تئوری قرار گرفته است و خواص مختلف آن از جمله سینترپذیری به عنوان یک ماده کلاسیک مدل‌سازی شده است. در جدول ۱، برخی از خواص آلومینا نشان داده شده است که می‌تواند بر حسب مواد اولیه و روش فرآوری تغییر کند.

آلومینا یک ماده اولیه سرامیکی است که ضمن داشتن خواص بسیار منحصر به فرد، نسبتاً فراوان و ارزان است. دلیل دیگر اهمیت آلومینا ناشی از پایین بودن دمای سینترینگ آن نسبت به سرامیک‌های مهندسی دیگر است که کاربرد صنعتی آن را مقرون به صرفه‌تر از سرامیک‌های مهندسی دیگر می‌سازد. به دلایل فوق، کاربرد آن در

* عهده‌دار مکاتبات: سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد

نشانی: تهران، گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

تلفن: ۰۲۱-۶۶۱۶۵۲۱۵، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۰۰۵۷۲۱، پست الکترونیکی: sadrnezh@sharif.edu

فازهای میانی آلومینا به خاطر طبیعت نانوکریستالی ذاتیشان و اینکه قابلیت فرآوری از راه‌های مختلف را دارند، اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مهمترین این فازها، γ -آلومینا است که تقریباً از تمام مواد اولیه تولید آلومینا به جز دیاسپور، بدست می‌آید [۷].

کاهش اندازه ذرات باعث افزایش سطح ویژه (نسبت سطح به حجم) و در نتیجه غلبه خواص سطحی در مواد نانو می‌شود [۸]. ذرات نانو آلومینا مخصوصاً γ -آلومینا که پایداری حرارتی خوبی دارد، بسیار فعال هستند. مهمترین کاربردهای این نوع آلومینای فعال در پتروشیمی عبارتند از [۲]:

- حذف کلردها از مایعات پتروشیمیایی
- فرایند Claus برای حذف گوگرد از گاز طبیعی و تصفیه نفت
- افزایش نسبت H/C در نفت و حذف آلودگی‌هایی مانند ترکیبات V و Ni

جدول ۲: تحولات غیر قابل تغییر در سیستم Al_2O_3 [۹].

واکنش ۱	ترکیب بر حسب درصد اکسیژن	درجه حرارت (°C)	نوع واکنش
$Al(L) \leftrightarrow Al(fcc) + \alpha-Al_2O_3$	$\leq 3 \times 10^{-8}$	۶۶۰	احتمالاً یوتکتیک
$Al_2O_3(L) \leftrightarrow Al(L) + \alpha-Al_2O_3$	۵۹/۵	۲۰۴۶/۵	مونوتکتیک
$Al(L) \leftrightarrow Al(fcc)$	۰	۶۶۰/۴۵۲	ذوبی
$Al_2O_3(L) \leftrightarrow \alpha-Al_2O_3$	۶۰	۲۰۵۴	ذوب متجانس

برای کاهش اندازه ذره آلومینا دو روش عمده وجود دارد: روش آسیاب‌کاری مکانیکی [۱۰] و روش شیمیایی [۱۱]. اگرچه هر دو روش برای ریز کردن ذرات قابل استفاده‌اند، اما امکان کاهش اندازه ذره در روش شیمیایی نسبت به شیوه مکانیکی بیشتر است. از طرف دیگر مصرف انرژی در روش مکانیکی نسبت به شیوه شیمیایی زیادتر است [۱۲]. بنابراین، روش شیمیایی برای سنتز نانوذره آلومینا ترجیح داده می‌شود.

مواد اولیه‌ای که معمولاً در روش شیمیایی استفاده می‌شود، نمک یا آلکوکسید فلزات است. این مواد معمولاً

پودر آلومینا به خاطر قیمت پایین، پایداری حرارتی مطلوب، پایداری شیمیایی مناسب، پایداری مکانیکی قابل قبول، سطح ویژه زیاد، اسیدیته سطحی و واکنش‌پذیری با فلزات واسطه مناسب در مصارف مختلف غیر متالورژیکی و متالورژیکی کاربرد دارد. در صنایع مختلف نفت، گاز، پتروشیمی و آلومینیوم‌سازی از پودر آلومینا به عنوان کاتالیست، جاذب رطوبت و ماده اولیه تولید فلز استفاده می‌شود [۳-۱۱]. پودر ریز به عنوان کاتالیست و جاذب رطوبت و پودر درشت برای تولید فلز مناسب‌تر است.

روش بایر مهمترین فرآیند صنعتی است که طی آن پودر آلومینا با خلوص بالا ($> 99.5\%$) بدست می‌آید [۴]. بوکسیت شکل کلوئیدی هیدروکسید آلومینیم است که دارای ناخالصی‌های هیدروکسید آهن و ناخالصی‌های دیگر است. در فرآیند بایر ابتدا ناخالصی‌های بوکسیت توسط سود سوزآور حل می‌شود و هیدروکسید آلومینیم رسوب کرده کلسینه و مجدداً تخلیص می‌شود [۵].

جدول ۱: بعضی از خواص آلومینا [۶].

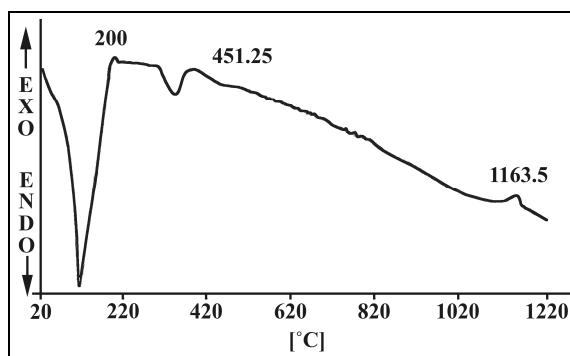
هگزگونالی	ساختار کریستالی
۳/۹۷	دانسیته تئوری (g/cm^3)
۱۸-۲۳	سختی ویکرز (GPa)
۲۷۶-۱۰۳۴	استحکام شکست عرضی (MPa)
۲/۷-۴/۲	تافنس شکست ($MPa.m^{1/2}$)
۳۸۰	مدول یانگ (GPa)
۰/۲۶	نسبت پواسون
۷/۲-۸/۶	ضریب انبساط حرارتی ($\times 10^{-6}C^{-1}$)
۲۷/۲	هدایت حرارتی (W/Mk) در ۴۰۰K
۲۰۵۰	نقطه ذوب (°C)
۴۰۹	مدول الاستیک (GPa)
۲۰۷	استحکام خمشی (MPa)

آلومینا به صورت هشت ساختار مختلف وجود دارد که هفت فاز آن از لحاظ حرارتی نیمه‌پایدار (γ ، δ ، κ ، ρ ، η ، θ) و α و χ آلومینا پایدار می‌باشد. فازهای نیمه پایدار آلومینا در طبیعت به صورت نانوکریستالین می‌باشند و به راحتی می‌توانند با روش‌های مختلف سنتز شوند. نوع بلوری تشکیل شده در حین کلسیناسیون به دما، اتمسفر و ناخالصی‌های موجود در بوکسیت بستگی دارد. جدول ۲ اشکال بلوری آلومینا را نشان می‌دهد.

آن به حدود ۷ رسید. سپس پودر حاصل، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. تغییرات گرمایی ژل بدست آمده توسط آنالیز (DTA, Shimadzu DTA-50) بالای ۱۲۰۰ °C با سرعت ۱۰ °C/min و فازهای کریستالی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD, Philips X'Pert) تعیین شدند. با استفاده از روش شرر، اندازه کریستالیت‌های پودر ۷- آلومینای حاصل محاسبه شد. توزیع اندازه ذرات پودر تولید شده توسط دستگاه (Zetasizer, Malvern 3000 HAS)، آنالیز شیمیایی پودر نهایی به کمک (EDAX, Philips XL30) و ساختار و مورفولوژی پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM200) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

با توجه به شکل ۱ که نشان‌دهنده آنالیز حرارتی ژل حاصل از افزودن تایرون به محلول سرد شده آلومینات سدیم است، همچنین نتایج آنالیز DTA از ژل حاصل پس از ۲ ساعت پیرسازی و افزودن تایرون به طور خلاصه در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمودار DTA ژل حاصل از افزودن تایرون به محلول.

چندین تبدیل ساختاری از شکل ۱ و جدول ۴ مشخص می‌شود. واکنش گرماده شدیدی که در دمای حدود ۱۱۷ °C دیده می‌شود مربوط به تیخیر آب جذب شده فیزیکی و شیمیایی می‌باشد [۱۴]. اکسیداسیون تایرون در حدود ۲۰۰ °C به صورت گرماده انجام می‌شود. تبدیل جیسیست به بوهمیت به صورت گرماگیر در دمای حدود ۳۵۰ °C رخ می‌دهد [۱۵]. بوهمیت در ۴۵۱ °C به فاز

پرهزینه و خورنده هستند [۱۳]، لذا لازم است ماده اولیه‌ای نسبتاً ارزان برای این کار یافت شود. در این تحقیق از محلول سنتزی بایر که ماده اولیه‌ای نسبتاً ارزان و موجود در مقیاس صنعتی است برای تولید نانو پودر آلومینا با موفقیت استفاده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

محلول آلومینات سدیم با حل کردن پودر جیسیست (۹۹/۹۹٪، مرک، آلمان) در محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم و نسبت فوق اشباع ۲ تهیه گردید. نسبت فوق اشباع محلول قلیایی و غلظت تعادلی $Al(OH)_3$ با استفاده از فرمول زیر تعیین گردید:

$$\beta = \frac{A}{A^*} \quad (1)$$

$$\left(\frac{A^*}{C}\right) = \exp 6.211 - \left(\frac{2486.7}{T}\right) + \frac{1.09C}{T} \quad (2)$$

که β نسبت فوق اشباع، A غلظت واقعی $Al(OH)_3$ ، A^* غلظت تعادلی Na_2O (in g/l) و T دمای مطلق است. جدول ۳ شرایط اولیه محلول آلومینات سدیم را نشان می‌دهد.

جدول ۳: شرایط آزمایش محلول آلومینات سدیم اولیه مورد استفاده در این تحقیق.

C (g/l)	β	T (°C)
۶۰	۲	۲۰۰

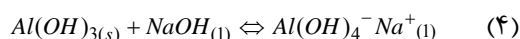
پس از این مرحله، محلول تا دمای اتاق به سرعت سرد و در حالی که به شدت هم زده می‌شد به مدت ۱، ۰ و ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد. سپس محلول ۳ ml/l تایرون (1,2-dihydroxy-3,5-benzene disulfonic acid disodium salt) به غلظت ۴ قطره در لیتر به عنوان سورفکتانت به محلول افزوده شد و این سوسپانسیون به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد پیر گردید. ژل ویسکوزی که از این طریق به دست آمد در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. توده جامد بدست آمده، چندین بار شستشو و فیلتر شد تا pH

ویسکوزی را می‌سازند. با تکلیس این ژل در دمای بالا، اکسید آلومینیم به همراه اکسید آلومینات سدیم بدست می‌آید که در آب محلول است و در مرحله شستشو از سیستم حذف می‌شود و آلومینا باقی می‌ماند.

جدول ۴: نتایج آنالیز DTA بر روی ژل حاصل پس از ۲ ساعت پیرسازی و افزودن تاپرون.

تبخیر فیزیکی آب	گرماگیر	۱۱۷ °C
تبخیر تاپرون	گرمازا	۲۰۰ °C
استحاله جیبسیت به بوهمیت	گرماگیر	۳۵۰ °C
استحاله بوهمیت به γ -آلومینا	گرماگیر	۴۵۱ °C
استحاله γ به α -آلومینا	گرمازا	۱۱۶۳ °C

با کاهش دما، واکنش زیر در جهت عکس پیش می‌رود:



و ذرات کلونیدی $Al(OH)_3$ در محلول تشکیل می‌گردند. این واکنش با کاهش دما برعکس می‌شود که منجر به جوانه‌زنی جیبسیت با کاهش مقدار سدیم می‌شود [۲].

میانی γ -آلومینا تبدیل می‌شود [۱۶] که این فاز تا دمای بالا نیز پایدار می‌باشد. چنانچه در شکل ۲ نیز مشخص است، تنها فاز پایدار در دمای $800^\circ C$ فاز میانی γ -آلومینا می‌باشد که در $1163^\circ C$ به فاز پایدار α -آلومینا تبدیل می‌گردد. نتایج حاصل از XRD در جدول ۵ خلاصه شده است. از دیگر نتایجی که می‌توان از پیک‌های پراش اشعه ایکس بدست آورد اندازه کریستالیت‌ها با استفاده از روش شرر (معادله ۳) است [۱۷]:

$$D = k\lambda / BCos\theta \quad (۳)$$

که در آن D اندازه متوسط کریستالیت‌ها، λ طول موج $k\alpha_{Cu}$ (0.154 nm)، B پهناى پیک در ارتفاع میانی (بر حسب رادیان) و θ زاویه براگ است. اندازه متوسط کریستالیت‌های γ - آلومینا بر اساس این فرمول، معادل $4/5\text{ nm}$ است.

آنالیز شیمیایی فاز بدست آمده به کمک EDAX نشان می‌دهد که پودر حاصل تنها از آلومینا تشکیل شده است (شکل ۳ و جدول ۶) و فازهای ناخالصی سدیمی طی مرحله سرمایش و شستشو از سیستم حذف شده‌اند. پس از افزودن تاپرون به سوسپانسیون بدست آمده، ذرات کلونیدی جیبسیت و ذرات آلومینات سدیم باقیمانده، ژل

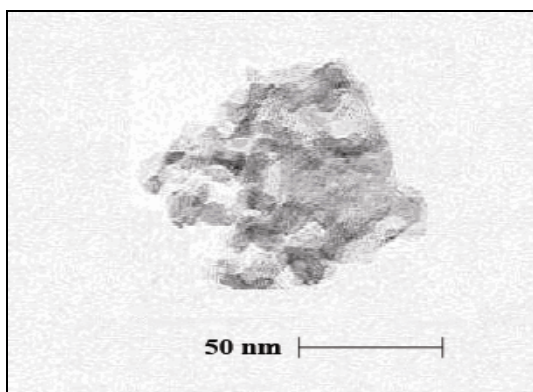
جدول ۵: درصد فازی تعیین شده با روش Rietvel و شدت نسبی پیک‌های XRD پودرهای کلسینه پیرسازی شده در زمان‌های مختلف و با اضافه نمودن تاپرون.

شدت نسبی فازها، 2θ (I/I_{max}) ^b					مقدار فاز ^a (%)		فازها	زمان پیرسازی (h)
(۴۸)	(۵۷)	(۷۱)	(۷۷)	۲۵/۵ (۵۷)	۲۲/۲ (۱۰۰)		α -آلومینا	.
۶۸/۱	۵۷/۷	۲۵/۱	۳۷/۷	۲۳/۵ (۵۶)	۲۱ (۶۰)		β -آلومینا	
۵۵/۳ (۴۳)		(۱۰۰)	(۹۱)	۴۴ (۵۰)	۳۳/۸ (۱۰۰)		NaAl ₅ O ₈	
۶۶ (۲۳)		۵۶/۵ (۲۳)	۴۲ (۸۱)	۴۰ (۸۵)	۳۵/۳ (۱۰۰)		NaAl ₂ O ₈	
۴۸/۷ (۶۰)		۳۴/۵ (۱۰۰)	۳۰/۶ (۴۴)	۳۰/۶ (۴۴)	۲۱/۴ (۵۶)		NaAlO ₂	
۵۷/۷ (۲۹)		۵۲/۱ (۲۸)	۳۷/۷ (۲۴)	۳۵/۱ (۱۰۰)	۳۵/۱ (۱۰۰)		α -آلومینا	۱
۶۲/۱ (۴۴)	(۲۸)	۴۶/۶ (۳۵)	(۸۸)	(۱۰۰)	(۴۴)	(۶۱)	NaAlO ₂	
	۴۸/۷		۳۴/۵	۳۳/۴	۳۰/۶	۲۱/۴		

^a مقدار فازها، تعیین شده با روش Rietveld [۱۸].

^b زوایای 2θ پیک‌های اصلی ($I/I_{max} > 20\%$) از هر فاز با شدت‌های نسبی در پرانتزها.

نانومتر است که تاییدی بر اندازه بدست آمده بوسیله زتاسایزر می‌باشد. به علاوه با توجه به اندازه کریستالیت‌های ذرات آلومینا، واضح است که پودرهای حاصل اغلب آگلومره شده‌اند. آگلومراسیون ذرات ممکن است به علت اثر یون سدیم در کاهش نیروهای دافعه بین ذرات جیبسیتی و در نتیجه چسبیدن این ذرات به هم در محلول و پودر نهایی باشد [۱۹].



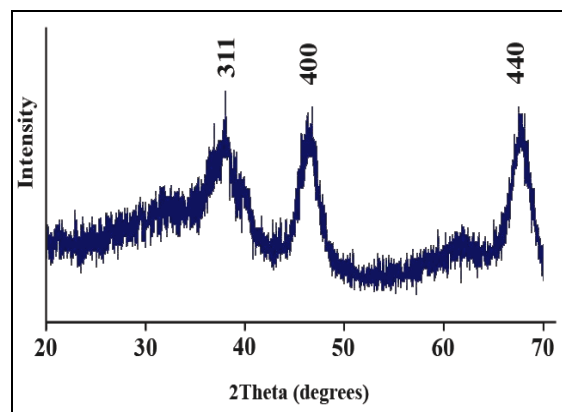
شکل ۵: تصویر ذرات گاما آلومینا گرفته شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری.

۴- نتیجه‌گیری

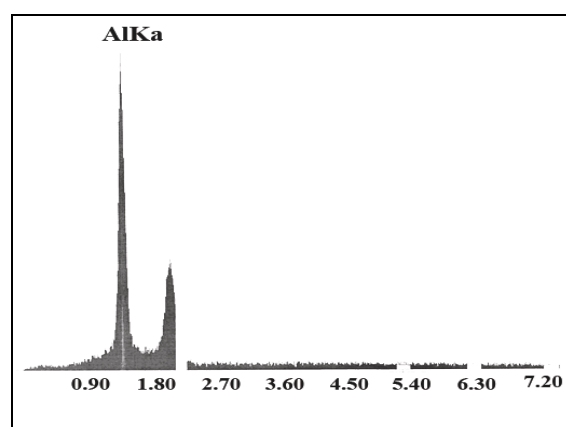
فاز γ -آلومینا به صورت یک فاز پایدار در دمای محیط و با اندازه کریستالیتی ۴/۵ نانومتر از محلول ارزان قیمت و صنعتی بایر در حضور تایرون به عنوان سورفکتانت تهیه گردید. این آزمایش می‌تواند زمینه‌ساز بهبود و توسعه فرآوری پودرهای نانوساختار آلومینا به عنوان یکی از مواد مهم مصرفی در صنایع پتروشیمی، الکترونیک و سرامیک باشد.

مراجع

- [1] W.C. Sleppy, A. Pearson, C. Mishra, G. MacZura, "Light Metals. The Minerals, Metals and Materials Society", TMS, Warrendale, PA, 1991.
- [2] J.S. Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, *Applied Catalysis A-General*, **264**, 2004, 175.
- [3] H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, *Microporous and Mesoporous Materials*, **79**, 2005, 61.
- [4] F. Habashi, "Handbook of extractive metallurgy", Primary metals; Secondary metals; Light metals, Wiley-VCH, **2**, 1997.
- [5] R. Novakovic, B. Korthaus, *Key Engineering Materials*, **201**, 2001, 250.
- [6] D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing, and Use in Design", Published by Marcel Dekker, INC. New York, USA, 1992.



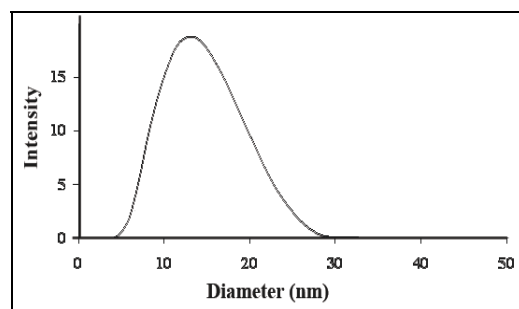
شکل ۲: طیف XRD پودر نهایی.



شکل ۳: آنالیز EDAX پودر نهایی.

جدول ۶: آنالیز شیمیایی EDAX از پودر آلومینای به دست آمده پس از ۲ ساعت پیرسازی با اضافه نمودن تایرون.

۹۹/۸۱	(%) Al ₂ O ₃
۰/۱۹	(%) Na ₂ O



شکل ۴: توزیع اندازه ذرات پودر γ -آلومینا.

توزیع اندازه ذرات پودر آلومینای بدست آمده (شکل ۴) نشان می‌دهد که اندازه ذرات بین ۵ تا ۳۰ نانومتر است. تصویر TEM پودرهای بدست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. اندازه متوسط ذرات در این شکل برابر با ۱۵

- [13] M. Thiruchitrambalam, V.R. Palkar, V. Gopinathan, *Materials Letters*, **58**, 2004, 3063.
- [14] J. Yang, S. Mei, J.M.F. Ferreira, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 2003, 2055.
- [15] Y. Yoshizawa, K. Hirao, S. Kanzaki, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2004, 325.
- [16] Y.K. Park, E.H. Tadd, M. Zurbis, R. Tannenbaum, *Materials Research Bulletin*, **40**, 2005, 1506.
- [17] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addison-Wesley, London, 1978.
- [18] D. Bish, S. Howard, *Journal of Applied Crystallography*, **21**, 1988, 86.
- [19] L. Jiang, L. Gao, *Materials chemistry and physics*, **80**, 2003, 157.
- [7] C.S. Nordahl, G.L. Messing, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2002, 415.
- [8] M.J. Mayo, J.R. Seidensticker, D.C. Hague, A.H. Carim, *Nanostructured Materials*, **11**, 1999, 271.
- [9] A. Cutler, "Engineering Properties of Borides", In: Schneider, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, S. J. ASM International, Metals Park, Ohio, 1991.
- [10] G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov, *Nanostructured Materials*, **11**, 1999, 559.
- [۱۱] علی شکوه فر، کسری مومنی، "مقدمه‌ای بر نانوتکنولوژی"، نشر گستر، تهران، ۱۳۸۴، ص ۱۰۵-۷۴.
- [12] I.N. Bhattacharya, J.K. Pradhan, P.K. Gochhayat, S.C. Das, *International Journal of Mineral Processing*, **65**, 2002, 124.