هشتمین کنگره سرامیک ایران
۱۴-۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۰
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران
8th IRANIAN CERAMIC CONGRESS
مجموعه مقالات

بررسی پارامترهای دما، غلظت و نوع اسید بر میزان سنتز کریولیت

علی اکبر برادران مقدم، حمیدرضا صمیم بنی هاشمی، حکمت رضوی‌زاده
Moghadam.b@gmail.com

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده:

هدف این تحقیق بررسی پارامترهای موثر بر میزان سنتز کریولیت از هیدروکسید آلومینیوم داخلی است. روش‌های گوناکونی جهت تولید کریولیت وجود دارد که دلیل استفاده از این روش، تولید کریولیت با خلوص بالا و نیز مقرون به صرفه بودن آن است. در این روش که شامل سه مرحله می‌باشد، ابتدا بی‌فلوراید سدیم را در اسیدهای سولفوریک، هیدروکلریک و نیتریک حل کرده که بیشترین انحلال را در غلظت ۳۰٪ دارا می‌باشند و در مرحله دیگر هیدروکسید آلومینیوم را در اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریکبا غلظت‌های گوناگون در دماهای ۲۵، ۶۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد حل کرده که اسید سولفوریک ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و اسید هیدروکلریک باغلظت ۱۰٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگرادبیشترین میزان انحلال را دارا می‌باشد و در نهایت محلول‌های بدست آمده از دو مرحله قبل را با رعایت موازنه جرمی با هم مخلوط کرده و پس از کلسیناسیون، محصولات به‌دست آمده را جهت آنالیز فازی و مورفولوژی و درصد خلوص، تحت آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز فلورانس اشعه ایکس قرار گرفت. نمونه بهینه از اختلاط، محلول ۲۸/۶۰۴ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪ و محلول ۱۲ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C حاصل شد که بازده تولید در حدود ۶۵٪ و درصد خلوص ۹۵/۵۴ است.

کلیدواژه:

سنتز کریولیت، هیدروکسید آلومینیوم، بی فلوراید سدیم.

۱- مقدمه

مهمترین آلومینات فلوئور، کریولیت (Na_3AlF_6، آلومینات بی فلوئورور سدیم) است که ماده اولیه مهمی در تولید آلومینیوم است. کانی طبیعی دقیقا با فرمول $3NaF.AlF_3$ مطابقت دارد[۱]. کریستال‌های کریولیت دارای ساختار کریستالوگرافی مونوکلینیک بوده و تنها بخشی از آن تقارن ارتورومبیک با زاویه محوری ´۱۱°۹۰ دارد. وجوه [011] و [110] معمولا غالب بوده و به کریستال‌ها ظاهر مکعبی می‌بخشد. شکست بلورهای جداگانه به صورت صدفی[1] یا بی‌قاعده[2] است. از آنجا که ضریب شکست به ضریب شکست آب نزدیک است، کریولیت پودری، در هنگام غوطه وری در آب، تقریبا نامرئی است. کانی کریولیت معمولا سفید است، اما ممکن است به رنگ‌های مشکی، بنفش و به طور خاص قهوه‌ای یا سرخ باشد. جلوه آن به صورت شیشه‌ای تا روغنی و در برخی مواقع مروارید مانند بوده و نوارهای آن سفیدرنگ است. نحوه تشخیص آن از طریق خواص نوری، سختی پایین و تشکیل HF در اثر واکنش آن با اسید سولفوریک قوی و همچنین تفرق اشعه ایکس است[۲]. بدلیل خواص منحصر بفرد کریولیت، امروزه از این ماده در صنایع گوناگون مانند آلومینیوم [۳ و ۶-۴]، شیشه[۷]، لعاب[۸] و... استفاده می‌شود. همچنین از کریولیت برای ساخت سنگ‌های مصنوعی، در تهیه پوشش‌های ضد انعکاس روی شیشه و به عنوان پوشش، برای آینه‌های لیزری استفاده می‌شود[۹]. امروزه عمدتا کریولیت به صورت

[1] Conchoidal
[2] Irregular

مصنوعی تولید می‌شود. ترکیب و خواص آن مشابه با کریولیت طبیعی است، اما نسبت NaF:AlF3 پایینتر است و معمولا حاوی اکسیژن یا گروه‌های هیدروکسیل است. برخی از این روش‌های سنتز کریولیت عبارتند از: تولید کریولیت مصنوعی از محلول‌های نمک آلومینیوم حاوی آهن[۱۰]، تولید کریولیت باواکنش آلومینات سدیم، هیدروکسیدسدیم و اسیدهیدروفلوئوریک[۱۱]، تولید کریولیت مصنوعی عاری ازسیلیکا[۱۲]، تولید کریولیت مصنوعی با واکنش هیدرات آلومینیوم، کلریدسدیم و اسیدهیدروفلوئوریک[۱۳] و تولید کریولیت مصنوعی با کیفیت بالا[۱٤]. هدف پژوهش حاضر، امکان سنجی سنتز کریولیت از هیدروکسید آلومینیوم و بررسی پارامترهای موثر بر تولید آن نظیر نوع و غلظت اسید و دمای انحلال می‌باشد.

۲- مواد

مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق، در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- مواد اولیه استفاده شده در سنتز کریولیت

مواد اولیه	نوع
هیدروکسید آلومینیوم	صنعتی(جاجرم)
فلوراید سدیم	صنعتی
بی‌فلوراید سدیم	RIEDEL - ٪۹۶
اسید سولفوریک	MERCK - ٪ ۹۸
اسید نیتریک	MERCK - ٪ ۶۵
اسید هیدروکلریک	MERCK - ٪ ۳۷

۳-روش تحقیق

در پژوهش حاضر، سنتز کریولیت از طریق رسوب‌گیری شیمیایی انجام می‌شود. انجام این کار از طریق حل کردن پودر هیدروکسید آلومینیوم در اسید هیدروکلریک واسید سولفوریک با غلظت‌ها و دماهای مختلف و همچنین حل‌سازی بی‌فلوراید سدیم و فلوراید سدیم در اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک واسید سولفوریک با غلظت‌های گوناگون و در نهایت مخلوط کردن محلول‌های بدست آمده انجام می‌گیرد. در مرحله بعد، محلول‌های بدست آمده با یکدیگر مخلوط و به مدت ۱۲ ساعت هم زده تا کریستاله شوند.
میزان انحلال بی‌فلوراید سدیم در اسیدهای سولفوریک، هیدروکلریک و نیتریک با غلظت‌های گوناگون در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- میزان انحلال بی‌فلوراید سدیم در اسیدهای معدنی (گرم بر لیتر).

غلظت اسید(درصد) / نوع اسید	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
اسید نیتریک	۶۷/۸۷	۸۶/۷۳	۱۰۵/۸۲	۱۳۲/۷۶	۱۵۴/۵	۱۹۰/۴۹
اسید هیدروکلریک	۶۹/۸۷	۹۶/۳۰	۱۲۸/۴۹	۱۳۶/۵۴	۱۵۹/۴۲	۱۹۲/۲۴
اسید سولفوریک	۸۳/۷۲	۸۷/۰۹	۱۹۰/۶۲	۱۹۴/۹	۲۴۶/۰۲	۲۸۶/۰۴

میزان انحلال هیدروکسید آلومینیوم در اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک با غلظت‌ها و دماهای گوناگون در جدول ۳نشان داده شده است.

جدول ۳- میزان انحلال هیدروکسید آلومینیوم در اسیدهای معدنی (گرم بر لیتر).

نوع اسید	دما (درجه سانتیگراد)	غلظت اسید(درصد) ۱۵	غلظت اسید(درصد) ۲۰	غلظت اسید(درصد) ۲۵
اسید هیدروکلریک	۲۵	۰/۹	۱/۱	۱/۲
	۶۰	۴	۸/۴	۱۴/۲
	۹۰	۱۶/۴	۳۲/۲	۳۵/۵
اسید سولفوریک	۲۵	۱/۱	۱/۲	۱/۴
	۶۰	۱۵	۲۵	۴۸/۹
	۹۰	۵۲/۱۱	۸۳/۶۲	۱۳۳/۶

مراحل سنتز نمونه‌های بهینه در جدول ٤ نشان داده شده است.

جدول ۴- کد نمونه‌ها، ترکیب شیمیایی مواد اولیه و شرایط سنتز کریولیت.

کد نمونه	مرحله اول	مرحله دوم	مرحله سوم
۱	انحلال $NaHF_2$ در H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪	انحلال $Al(OH)_3$ در H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C	رسوب‌گیری از مخلوط محلول‌های بدست آمده از مراحل اول و دوم
۲	انحلال $NaHF_2$ در HCl با غلظت ۳۰٪	انحلال $Al(OH)_3$ در H_2SO_4 با غلظت ۲۰٪ در دمای ۹۰°C	
۳	انحلال $NaHF_2$ در HNO_3 با غلظت ۳۰٪	انحلال $Al(OH)_3$ در H_2SO_4 با غلظت ۲۰٪ در دمای ۹۰°C	
۴	انحلال $NaHF_2$ در HCl با غلظت ۱۰٪	انحلال $Al(OH)_3$ در HCl با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C	
۵	انحلال NaF در H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪	انحلال $Al(OH)_3$ در H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C	

پس از انجام مراحل سنتز، به منظور بررسی فازهای تشکیل شده، درصد خلوص و مورفولوژی فازها به ترتیب از آزمایش‌های آنالیز پراش اشعه ایکس (JEOL-GDX-803)، فلورانس اشعه ایکس (ساخت کمپانی PHILIPS مدل PW1480) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan Vega II XMU) استفاده شد.

۴-نتایج و بحث

نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که فقط نمونه‌های ۱ و ٤ با شرایط سنتزی ذکر شده در فوق، منجر به تشکیل کریولیت به میزان قابل قبول شد. بنابراین در ادامه به بررسی نتایج بدست آمده از این دو نمونه خواهیم پرداخت.

نمونه ۱ از انحلال ۲۸/٦۰٤ گرم بی‌فلوراید سدیم در اسید سولفوریک با غلظت ۳۰٪ انحلال ۱۲ گرم هیدروکسید آلومینیوم در اسید سولفوریک با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و در نهایت رسوب‌گیری از اختلاط دو محلول، بدست آمد. مقادیر بی‌فلوراید سدیم (۲۸/٦۰٤گرم) و هیدروکسید آلومینیوم (۱۲ گرم) مطابق معادله (۱-۱) و موازنه جرمی بدست آمد.

$$3NaHF_2+Al(OH)_3=Na_3AlF_6+3H_2O \quad (۱$$

با توجه به میزان انحلال بی‌فلوراید سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک با غلظت ۳۰٪، که برابر با ۲۸/۶۰۴ گرم است، مقدار هیدرکسید آلومینیوم لازم برای انحلال در ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد (به طوری که واکنش موازنه باشد) مطابق زیر بدست می‌آید:

$$M_{NaHF_2}=62$$

$$\frac{28.604}{62} = 0.461\ mol\ NaHF_2$$

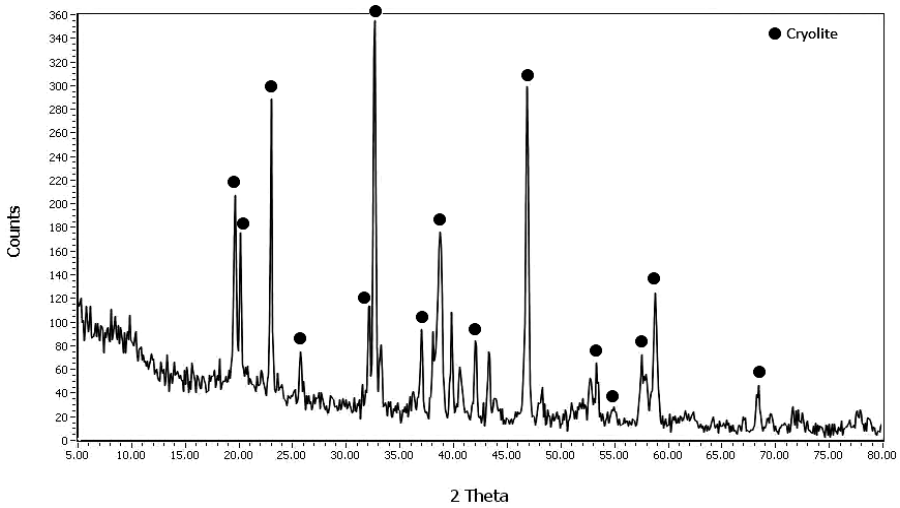
با توجه به ضرایب استوکیومتری معادله (۱)

$$\frac{0.461}{3} = 0.153\ mol\ Al(OH)_3$$

$$M_{Al(OH)_3}=78$$

$$0.153 \times 78 = 11.995 \cong 12\ g\ Al(OH)_3$$

رسوب حاصل از مرحله سوم پس از عبور از کاغذ صافی و چندین بار شستشو جهت از بین‌بردن اسید موجود، توزین شد. ۲۰/۹۵۶ گرم پودری سفید رنگ بدست آمد که در شکل ۱آنالیز پراش اشعه ایکس آن آمده است.



شکل ۱- آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه ۱ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۲۸/۶۰۴ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪ و محلول ۱۲ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C).

با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس پودر حاصل کریولیت است. با توجه به معادله (۱) میزان رسوب حاصل به قرار زیر است:

$$M_{Na_3AlF_6}=209.9$$

$$0.153 \times 209.9 = 32.114\ g Na_3A\square F_6$$

با توجه به میزان رسوب حاصله، بازده ۶۵٪ است.

برای بررسی میزان خلوص از آنالیز شیمیایی XRF استفاده شد که عناصر و ترکیبات موجود در جدول ۵ آورده شده است.

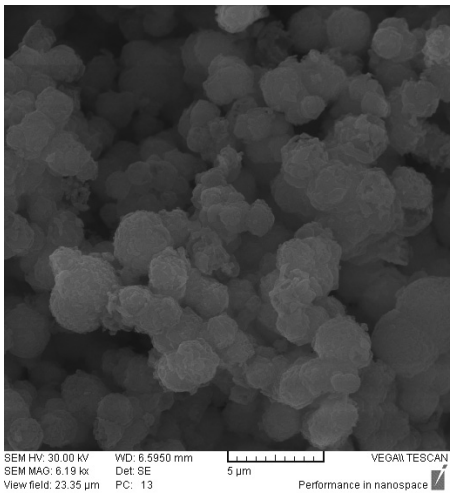
جدول ۵- آنالیز شیمیایی XRF نمونه ۱ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۲۸/۶۰۴ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪ و محلول ۱۲ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C).

عناصر و ترکیبات	Al	Na	F	S	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O
درصد	۱۳/۲۲	۳۱/۴۷	۵۰/۸۵	۱/۱۳۳	۰/۱۴	۰/۱	۰/۱۱	۰/۰۲

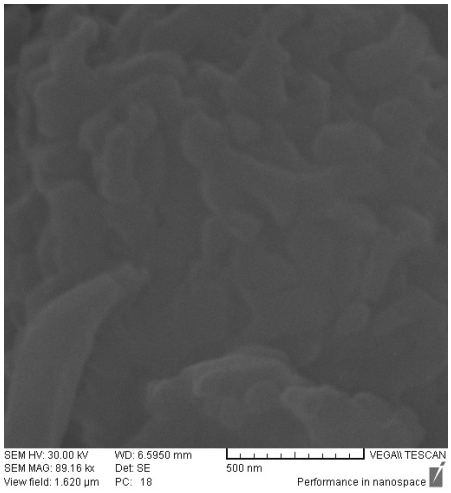
بر اساس جدول ۳ درصد خلوص کریولیت ۹۵/۵٤ است.

در شکل ۲ تصویر SEM نمونه ۱ آورده شده است.

در شکل۲ مشاهده می‌شود پودر کریولیت سنتز شده از کریستالیت‌های کروی شکلی تشکیل شده است که تصویر SEM در بزرگنمایی‌های بیشتر (شکل ۳) نشان داد که این کریستالیت‌ها خود دارای مورفولوژی گل کلمی شکل هستند.

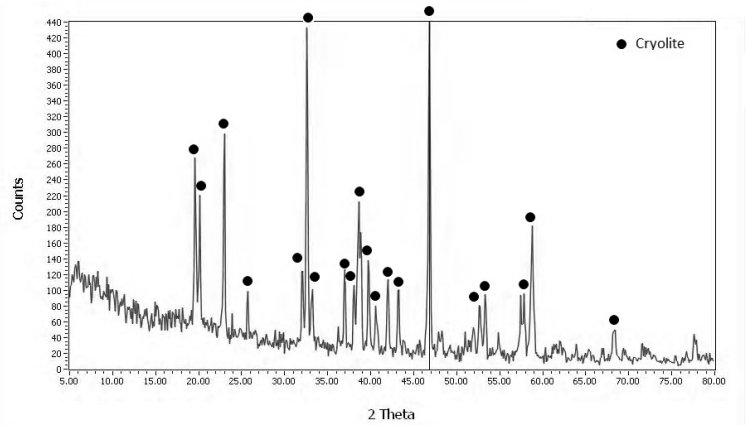


شکل ۲- تصویرSEM از نمونه ۱ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۲۸/۶۰۴ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪ و محلول ۱۲ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C).



شکل ۳- تصویر SEM از نمونه ۱ در بزرگنمایی بیشتر (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۲۸/۶۰۴ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 با غلظت ۳۰٪ و محلول ۱۲ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر H_2SO_4 با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰°C).

نمونه ٤ از انحلال ۸/٤٦٥ گرم بی‌فلوراید سدیم در اسید هیدروکلریک با غلظت ۱۰٪، انحلال ۳/۵۵۰ گرم هیدروکسید آلومینیوم در اسید هیدروکلریک با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد ودر نهایت رسوب‌گیری از اختلاط دو محلول، بدست آمد. رسوب حاصل از مرحله سوم پس از عبور از کاغذ صافی وچندین بار شستشو جهت از بین بردن اسید موجود، توزین شد. ٤/۸ گرم پودری سفید رنگ بدست آمد که در شکل ٤ آنالیز پراش اشعه ایکس آن آمده است.



شکل ۴- آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه ۴ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۸/۴۶۵ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۱۰٪ و محلول ۳/۵۵ گرم $Al(OH)_3$ در۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد).

با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس پودر حاصل کریولیت است. با توجه به معادله (٤-٩) میزان رسوب حاصل به قرار زیر است:

$M_{Na_3AlF_6=209.9}$

$0.045\times209.9=9.445gNa_3AlF_6$

با توجه به میزان رسوب حاصله، بازده ۵۰٪ است.

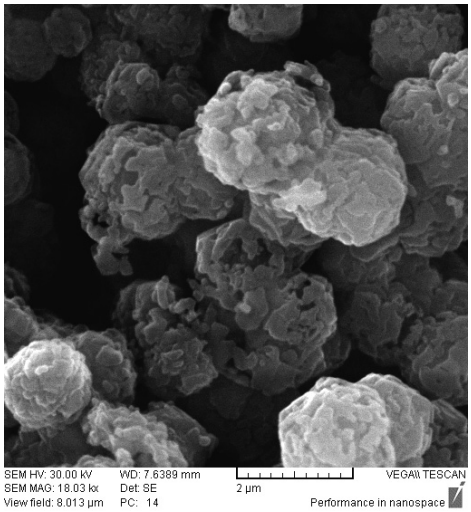
برای بررسی میزان خلوص از آنالیز فلورانس اشعه ایکس استفاده شد که عناصر و ترکیبات موجود در جدول ٦ آورده شده است.

جدول ۶- نمونه ۴ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۸/۴۶۵ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۱۰٪ و محلول ۳/۵۵ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد).

عناصر و ترکیبات	Al	Na	F	S	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O
درصد	۱۲/۹۸	۳۲/۵۶	۵۳/۱۲	۰/۰۶	۰/۶۷	۰/۱	۰/۰۲	۰/۰۲

بر اساس جدول ٤ درصد خلوص کریولیت ۹۸/٦٦ است.

در شکل ۵ تصویر SEM نمونه ٤ آورده شده است.



شکل ۵- تصویر SEM از نمونه ۴ (رسوب حاصل از اختلاط، محلول ۸/۴۶۵ گرم $NaHF_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۱۰٪ و محلول ۳ گرم $Al(OH)_3$ در ۱۰۰ میلی لیتر HCl با غلظت ۲۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد).

۵-نتیجه‌گیری

- با افزایش غلظت اسیدهای معدنی میزان انحلال فلوراید سدیم، بی‌فلوراید سدیم وهیدروکسید آلومینیوم افزایش می‌یابد.
- با افزایش دما میزان انحلال هیدروکسید آلومینیوم در اسیدهای معدنی افزایش می‌یابد.
- برای تولید کریولیت لازم است که مواد اولیه در یک اسید حل شوند.
- بیشترین بازده در نمونه‌ای دیده شد که مواد اولیه در اسید سولفوریک حل شدند وبا یکدیگر مخلوط شدند.
- بالاترین خلوص در نمونه‌ای دیده شد که مواد اولیه در اسید هیدروکلریک حل شدند و با یکدیگر مخلوط شدند.

۶- مراجع

1. J. D. Dana and co-workers, The System of Minerology, Vol. 2, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1951, pp. 110-113.
2. E. Elchardus, Compt. Rend. 206, 1460 (1938).
3. Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol 10, John Wiley& Sons, pp.664-674 (1978).
4. R. Quist "Principles of Extractive Metallurgy", McGraw Hill Book Co. 1974.
5. K. Matiasovsky, M. Malinovsky, and S. Ordzovensky, J. Electrochem. Soc. 111, 973 (1964).
6. H. S. Ray and K. P. Abraham "Extraction of Non ferrousMetalls", EWP. Ltd.NewDehli, 1987.