شکل‌دهی و ساخت پایه‌های مولایت از کائولن موجود در ایران به کمک اکستروژن در مقیاس نیمه‌صنعتی و استخراج با امواج میکروویو

هما لازمی زارع[1]، امین سالم[1*،2]، عباس جعفری زاد[1]، آزیتا برخورداری[3]
[1]دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
[2]موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، تهران، ایران
[3]شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران
دریافت: 97/5/3 پذیرش: 97/10/20

چکیده
در این تحقیق یک نوع پایه مولایتی از کائولن موجود در ایران به کمک اکستروژن در مقیاس نیمه‌صنعتی شکل‌دهی و ساخته شده است. ابتدا کائولن انتخابی به کمک یک دستگاه اکسترودر حلزونی به شکل میله‌ای شکل داده شد و سپس در دمای 1100 °C کلسینه شد. در مرحله بعد، فاز شیشه به کمک محلول سود از پایه در حضور امواج میکروویو جدا و پایه مولایتی به‌دست آمد. تغییرات سطح ویژه نیز با اندازه‌گیری بازدهی جذب عامل رنگ‌زا ارزیابی شد. مشخصات پایه‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM و BETبررسی شدند. نتایج آزمایشات مذکور نشان داد که تهیه پایه به کمک روش معرفی شده می‌تواند جایگزین مناسبی برای پایه‌های از جنس گاما آلومینا باشد. همچنین استخراج فاز آمورف در توان 1000 وات علاوه بر ایجاد سطح فعال مناسب می‌تواند موجب کاهش اتلاف وزن نیز گردد.

کلمات کلیدی: پایه مولایت، کائولن، اکستروژن، تکلیس، جذب سطحی

* salem@sut.ac.ir

مقدمه

از دیرباز در بین ساختارهای مختلف آلومینا، فازگاما به‌عنوان یک ماده دارای حفرات نانومتری برای ساخت پایه کاتالیست‌های صنایع نفت و گاز مطرح بوده است [1]. گاما آلومینا به رغم دارا بودن ویژگی‌های خاص از جمله سطح ویژه بالا، مقاومت حرارتی و شیمیایی مناسب دارای قیمت بالایی بوده به نحوی که قسمت اعظم هزینه تولید کاتالیست را به خود اختصاص می‌دهد. ضمن اینکه شکل‌دهی این ماده به دلیل پلاستیسیته نامناسب به سختی صورت گرفته به نحوی که محصول نهایی اغلب از مقاومت مکانیکی مطلوب برخوردار نیست لذا محققین برای تولید پایه‌های آلومینایی به دنبال مواد جایگزین بوده اند که از آن جمله می‌توان کائولن را نام برد.کائولن به‌عنوان یک ماده معدنی فراوان و گسترده منبع مناسبی برای تامین آلومینیم است. کائولینیت بعنوان اصلی ترین فاز کائولن با ساختار لایه‌ای شامل یک ورقه چهاروجهی و یک ورقه هشت‌وجهی است که این ورقه‌ها با نسبت یک‌به‌یک در کنارهم قرارگرفته‌اند[2].

در سال‌های اخیر استفاده از کائولن به‌عنوان ماده خام جهت تهیه آلومینا بدون تولید پسماند خطرناک مورد توجه واقع شده است. روش ارائه شده، یک فناوری سه مرحله‌ای تهیه گاما آلومینا از کائولینیت است که شامل آلومینیم زدایی کائولینیت، رسوب‌دهی هیدروکسید آلومینیم و در نهایت تکلیس محصول هیدروکسیدی است. صلاح‌الدین و همکاران با این روش به گاما آلومینا با خلوص 91 درصد دست یافتند. اندازه ذرات گاما آلومینای سنتز شده حدود 10 نانومتر گزارش شده است که در مقایسه با گاما آلومینا تجاری دارای اندازه ذرات مناسبی است[3]. یانگ و همکاران فرآیندی کاربردی، آسان و کم‌هزینه جهت تهیه نانو ذرات آلومینا با استفاده از کائولن به عنوان منبع آلومینیم ارائه‌کرده‌اند[4]. در این تحقیق، پس از تبدیل کائولن به متاکائولن با روش تکلیس، استخراج توسط اسید هیدروکلریک صورت گرفته است. هیدروکسیدآلومینیم درحضور پلی‌اتیلن‌گلیکول به عنوان فعالگرسطح به کمک آمونیاک رسوب داده شد و در نهایت با تکلیس آن، ذرات گاما آلومینا با ابعاد 7 تا 20 نانومتر تهیه شد. شو و همکاران یک استراتژی آسان و کاربردی برای تهیه مواد مزومتخلخل به‌طور مستقیم از کائولن پیشنهاد داده‌اند [5]. در این فرآیند کائولن پس از تکلیس توسط یک محلول اسیدی و قلیایی فعال شده و مواد مزومتخلخل سیلیکا و آلومینا تهیه شده‌اند. تکلیس در محدوده دمای 850 تا 900 °C کائولینیت را به متا کائولن تبدیل می‌کند. استخراج این ماده بی‌شکل با اسید موجب حذف ترکیبات آلومینا شده و بدین‌صورت محصول مزومتخلخل سیلیکا تهیه می‌شود. علاوه بر این، تکلیس کائولن در دماهای بالای 1100 °C موجب به‌وجودآمدن ترکیبی از آلومینا و سیلیس می‌شود که به فاز مولایت با فرمول شیمیایی $2SiO_2, 3Al_2O_3$ معروف است که دارای مقاومت مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بسیار بالایی در مقایسه با گاما آلومینا است. استخراج با محلول قلیایی باعث حذف فاز سیلیس آمورف شده و محصول مزومتخلخل مولایت و گاما آلومینا تهیه می‌شود.

اکسترودن روشی بسیار مفید برای شکل دادن مواد به‌طور پیوسته یا نیمه‌پیوسته است. این روش شکل‌دهی معمولاً در بخش‌های صنعتی مختلف از جمله صنایع پلاستیک، صنایع‌غذایی، صنایع سرامیک، متالوژی، داروسازی، صنایع شیمیایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد [6]. اکسترودن سال‌های زیادی است که در صنایع کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته و به طور عمده برای ساخت قطعات با سطح مقطع

ثابت مورد اســتفاده قرار می‌گیرد. طول قطعات با برش ماده اکســترود شــده در خروجی اکســترودر تعیین می‌گردد. اکسـتروژن به طور کلی شامل راندن جرم از روزنه‌ای برای ایجاد قطعه‌ای با سطح مقطع ثابت است. ماده فشـرده شـده در طول اکسـترودر جریان دارد و در خروجی برش داده می‌شود. اکسترودرها اغلب دارای سـه قسـمت اصلی سیستم نیروی محرکه، قالب برای شکل‌دهی مواد و دستگاه برش در خروجی هستند [7]. از انواع مختلف اکسـترودرها برای شـکل‌دهی استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به اکسترودرهای دوار، پیستونی و حلزونی اشاره کرد.

تاکنون تولید پایه‌ها برای کاربردهای کاتالیسـتی بر مبنای شـکل‌دهی محصول نهایی استوار بوده است که اغلب به دلیل پلاسـتیسـیته نامناسب، پایه از استحکام کافی برخوردار نیست. بدیهی است که این امر موجب بروز مشـکلات اسـاسـی در هنگام کارکرد راکتور مانند شـکسـت پایه و در نتیجه افت فشـار می‌شود. به نظر می‌رسـد بتوان از خواص پلاسـتیک کائولن در جهت تولید پایه‌های آلومینایی و مولایتی با اسـتحکام مطلوب سود جست لذا در این تحقیق بر خلاف روش‌های صنعتی معرفی شده، ابتدا کائولن موجود در ایران به کمک اکسـتروژن پیوسـته شـکل داده شـده و بعد از تکلیس به کمک امواج میکروویو و با استفاده از محلول قلیا به پایه مولایتی مناسب تبدیل می‌شود. در نهایت خصوصیات فنی پایه تولید شده ارزیابی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام آزمایش‌ها و نیل به اهداف تحقیق از کائولن تولید شـده شـرکت کائولن خراسان، استفاده شـد که سالیان متمادی است که استخراج و فرآوری می‌شود. در حال حاضر این شرکت، تامین کننده بخش اعظمی از نیاز کشـور اسـت. جهت بررسـی رفتار حرارتی ماده اولیه از دسـتگاه DTA-TG (Model SII, Perkin Elmer, Santa Clara, CA, USA) در محیط اتمسـفری با سـرعت حرارت دهی 10 °C/min کمک گرفته شـد. برای تعیین ساختار کریستالی از دستگاه XRD مدل Advance D8 ساخت شرکت بروکر آلمان در محدوده زاویه پراش 10 تا 60 درجه با گام 0/02 استفاده شد.

به منظور شکل‌دهی پایه‌های مولایتی، ابتدا کائولن انتخابی با 30 درصد آب مقطر مرطوب و به مدت 48 سـاعت در یک محیط بسـته نگهداری شـد. خمیر تهیه شـده به کمک یک دسـتگاه اکسـترودر حلزونی نیمه‌صـنعتی به صـورت میله‌ای، شکل داده شد. نمونه‌ها بعد از خشک شدن در دمای 90°C، جهت استحکام بخشـی، در دمای 1100°C به مدت 2 سـاعت تکلیس شـدند. شـکل (1) تصـویر پایه‌های میله شکل بعد از تکلیس را نشـان می‌دهد. برای اسـتخراج سـیلیس آمورف، نمونه‌ها در محلول سود 2 مولار قرار داده شدند و حرارت دهی به کمک امواج میکروویو (LG-MG4013, Korea) در توان‌های مختلف انجام شد و کاهش وزن نمونه‌ها بعد از چندین بار شستشو و خشک کردن در دمای 90 °C، اندازه‌گیری شد.

شکل (1): تصویر پایه‌های شکل داده بعد از تکلیس و قبل از استخراج فاز آمورف

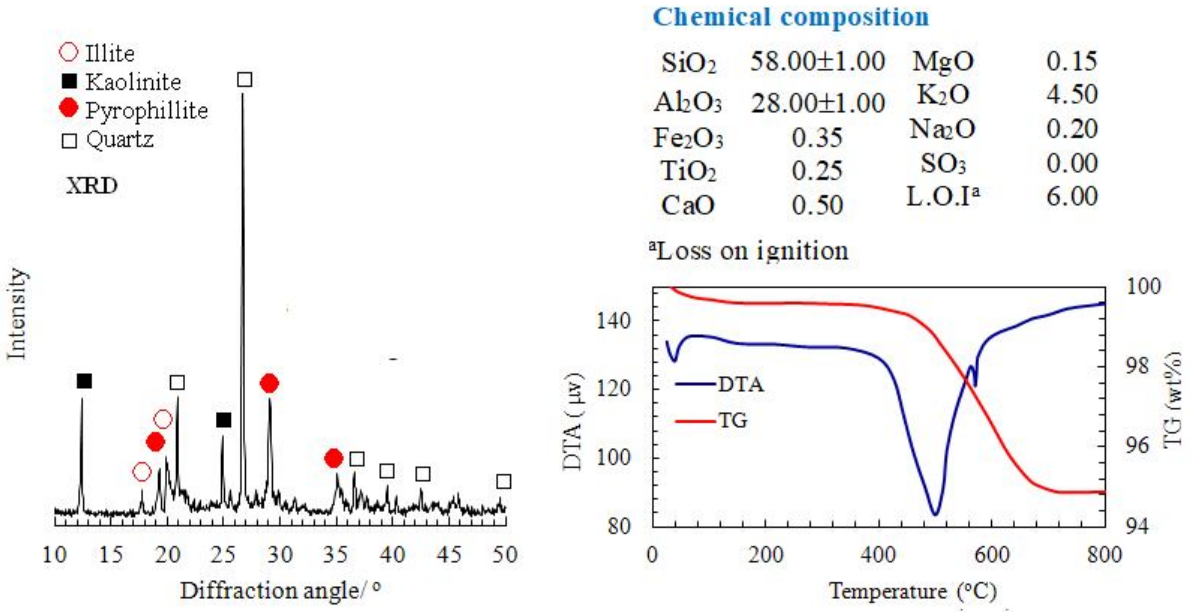
برای ارزیابی سطح فعال، محلول آبی متیلن بلو با غلظت 40 میلی گرم در لیتر تهیه شد. یک گرم از پایه‌های تهیه شده به 20 سانتیمتر مکعب از محلول رنگی اضافه و فرآیند جذب در مدت 2 ساعت در حالت اختلاط کامل و به صورت دینامیک انجام شد. بعد از انجام جذب، جاذب‌های مذکور جدا و غلظت متیلن بلو در محلول‌های اولیه و ثانوی به کمک دستگاه نور ماورای بنفش (UV-Vis, Jenway, 6705, UK) اندازه‌گیری و بازده جذب محاسبه شد. هر گونه تغییر در بازدهی جذب به عنوان معیار اولیه در ارزیابی سطح فعال مورد استفاده قرار گرفت.

برای انجام آنالیزهای میکروساختاری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, EOL 4401, Oxford, England) استفاده گردید. برای تحلیل ساختار حفرات نیز از روش BET (Quantacherom Chem BET 3000, USA) کمک گرفته شد.

نتایج و بحث

شکل (2) مشخصات فنی کائولن استفاده شده را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که قسمت اعظم ماده اولیه را سیلیس تشکیل داده و آلومینا نیز به مقدار قابل توجهی وجود دارد. مقایسه مقدار سلیس و آلومینا با مقدار تئوری آن در مینرال کائولینیت نشان می‌دهد که مقدار SiO_2 از مقدار تئوری بیشتر بوده لذا انتظار می‌رود کائولن انتخابی دارای ناخالصی کوارتز باشد. پراش XRD کائولن وجود کائولینیت، پیروفیلیت و ایلیت را به عنوان مینرال‌های رس در ماده اولیه نشان می‌دهد در حالیکه کوارتز به عنوان یک فاز غیر رس در ماده اولیه موجود است. همانطوریکه اشاره شد وجود کائولینیت باعث تشکیل متاکائولن هنگام تکلیس در دمای بالا خواهد شد. همچنین پیروفیلیت به همراه ایلیت می‌توانند تامین کننده بخشی از اکسید آلومینیم باشند. کوارتز نیز به عنوان یک ماده تقریبا بی‌اثر عمل می‌کند. برای تعیین نوع واکنش‌هایی که در طول فرآیند تکلیس در کائولن رخ می‌دهد، از روش DTA و برای تعیین میزان پرت حرارتی از تکنیک TG استفاده شده است. گراف DTA و TG کائولن در شکل (2) نشان داده‌شده اند. دیده می‌شود که در دماهای

پایین‌تر از 100 °C آب فیزیکی کائولن خارج شـده و این عمل نیازمند صـرف انرژی اسـت. از طرف دیگر در دمـای 450 تـا 650 °C واکنش گرماگیر تبدیل کائولینیت به متاکائولن رخ می‌دهد. همانگونه که از منحنی TG مشـخص اسـت یک تغییر وزن قابل ملاحظه در این محدوده دمایی دیده می‌شـود و این پرت حرارتی مربوط بـه خروج آب مولکولی از مینرال‌هـای رس اسـت. همچنین یـک پیک گرماگیر در 573 °C بر روی منحنی مذکور وجود دارد که مربوط به تبدیل α به β کوارتز اسـت. دیده می‌شـود وزن نمونه بعد از 700 °C تقریبا ثابت مانده و با افزایش آن تا 800 °C تغییر چندانی نمی‌کند.



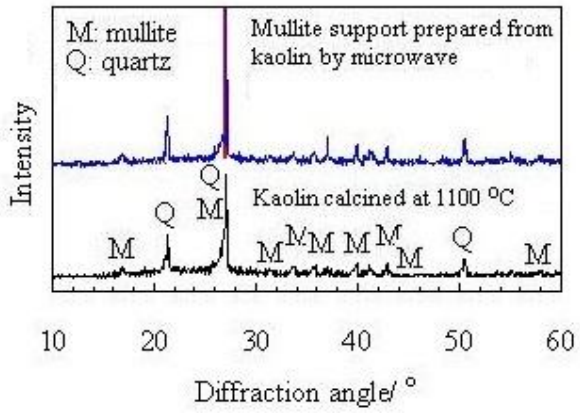
شکل (2): مشخصات فنی کائولن انتخابی

جدول (1) تاثیر توان امواج میکروویو بر جذب عامل رنگ‌زا و کاهش وزن نمونه را نشـان می‌دهد. بازدهی جذب مسـتقیما متاثر از سـطح ویژه پایه است. دیده می‌شود که ابتدا با افزایش توان از بازدهی جذب متیلن بلو توسـط پایه کاسـته شـده و سـپس تا مقدار 99 درصد افزایش می‌یابد. دیده می‌شود امواج میکروویو قادر اسـت سـطح خارجی پایه‌ها را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد به شـرطی که استخراج فاز آمورف در توان بالای 800 وات انجام شـود. نه تنها میزان جذب عامل رنگ‌زا در تولید پایه جدید حائز اهمیت اسـت بلکه کـاهش وزن نیز فـاکتور مهمی در تهیـه پایه اسـت. با افزایش توان میکروویو کاهش وزن بالایی مشـاهده نمی‌شود به عبارت دیگر بهتر است استخراج فاز آمورف در توان بالا انجام شود. دلیل این امر می‌تواند ناشی از کوتاه بودن زمان حذف فاز آمورف به کمک امواج میکروویو باشد.

جدول (1): بازدهی جذب عامل رنگ‌زا و کاهش وزن در برابر توان میکروویو

Power (W)	Dye adsorption (%)	Weight loss (%)
200	92.8	27.1
400	88.6	12.8
600	93.7	12.8
800	97.1	7.7
1000	99.3	8.0

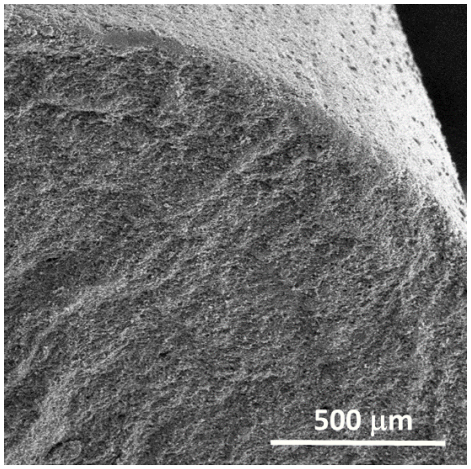
شـکل (3) پراش‌های XRD پایه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل تبلور فاز مولایت با تشکیل فـاز آمورف همراه اســـت. همچنین مقداری از کوارتز موجود در ماده اولیه در پایه باقی مانده اســـت. در اثر استخراج به کمک امواج میکروویو فاز آمورف در قلیا حل شده و از پایه خارج می‌شود. کاهش انحراف در خط پایه حاکی از کاهش قابل ملاحظه در مقدار فاز شـــیشـــه اســـت. انحلال فاز آمورف موجب خروج ســـیلیکا، اکسـیدهای قلیایی و قلیایی خاکی موجود در آن شده و این عمل با افزایش تخلخل پایه همراه است. واکنش قلیا با فاز شـیشـه باعث شـکسـت پیوندهای شـیمیایی شـده و در نتیجه تعداد حفرات نانومتری را افزایش می‌دهد. همزمان با شـکسـت پیوندها، چگالی بار منفی سطح افزایش یافته در نتیجه مقدار بیشتری از متیلن بلو بر روی پایه جذب می‌شـود. البته باید دقت شـود که قلیا تاثیری بر فاز مولایت نداشته و این فاز به همراه کوارتز در پایه باقی می‌ماند. انحلال فاز آمورف و افزایش تعداد حفرات نانومتری سـطح مناسبی را برای جذب عامل رنگ‌زا فراهم می‌آورد که به کمک روش‌های BET و BJH ارزیابی خواهند شد.



شکل (3): پراش‌های XRD پایه‌های تهیه شده در حضور امواج میکروویو

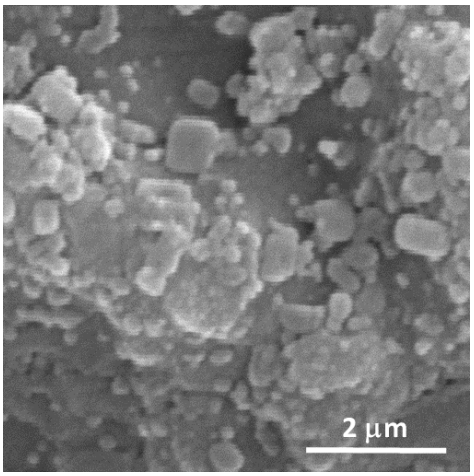
تصـویر SEM پایه شـکل داده شـده که در دمای 1100°C کلسینه شده در شکل (4) نشان داده شده است. مقطع و سـطح پایه به صـورت متخلخل بوده و دارای کانال‌هایی بین ذرات سـازنده است که به آسانی امکان نفوذ عامل رنگ‌زا به درون پایه را به کمک فشار موئینه فراهم می‌کند. سطح متخلخل پایه به نحوی است که می‌توان به کمک فناوری‌های مختلف کاتالیست مناسب را بر روی آن تثبیت کرد. همچنین این پایه می‌تواند

به صـورت جاذب در بسـترهای پرشده و ثابت استفاده شود. از آنجایی که عامل رنگ‌زای استفاده شده از نوع کاتیونی بوده و به راحتی بر روی پایه جذب می‌شود لذا سطح پایه دارای بار منفی است.



شکل (4): تصویر SEM مقطع و سطح پایه تهیه شده به کمک اکستروژن

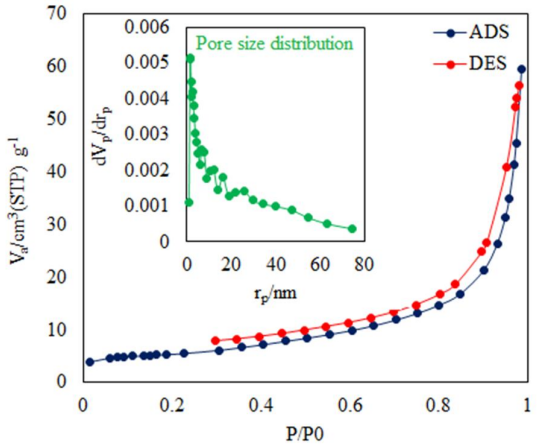
بررسـی حفرات میکرو و مزو به همراه مورفولوژی ذرات نیازمند مشـاهده سـطح با بزرگنمایی خیلی بالا اسـت. شـکل (5) تصویر SEM سطح پایه را بعد از استخراج با قلیا نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که سطح پایه متخلخل بوده که اندازه دقیق آنها باید به کمک روش BJH تعیین گردد. ذرات مولایت نیز با ابعاد نانو متری و میکرو متری به صورت پولک مانند قابل مشاهده است.



شکل (5): تصویر SEM سطح پایه تهیه شده به کمک اکستروژن و استخراج در حضور امواج میکروویو

ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن پایه تهیه شـده در شکل (6) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که مطابق دسته بندی IUPAC ایزوترم‌های مذکور به صورت نوع 3 بوده و بدیهی است که دارای حفرات مزو در

محدوده 2 تا 50 نانومتر باشد. طبق منحنی BJH شعاع حفرات از 1/2 تا 74 نانومتر متغیر است. حفرات با شعاع 1/6 نانومتر بیشترین فراوانی را داشته که ناشی از انحلال فاز آمورف در محیط قلیا است. سطح ویژه و حجم حفرات پایه شکل داده شده به ترتیب $19/2\ m^2.g^{-1}$ و $0/092\ cm^3.g^{-1}$ است. بدیهی است که سطح ویژه پایین ناشی از اکستروژن کائولن بوده که موجب اتصال ذرات در اثرفشار به هم می‌شود. استفاده از امواج میکروویو شرایطی را فراهم آورده تا در مدت زمان کوتاه فاز آمورف در قلیا حل شود. طولانی بودن زمان در روش‌های متداول حرارتی برای استخراج فاز آمورف رشد اندازه حفرات و کاهش سطح فعال را موجب می‌شود. در هر حال توزیع حفرات در محدوده مورد اشاره شرایطی را فراهم می‌کند تا کاتیون بتواند به راحتی در سایت‌های فعال جذب گردد.



شکل (6): ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن پایه تهیه شده به کمک استخراج در حضور امواج میکروویو

نتیجه گیری

در این تحقیق امکان ساخت پایه‌های مولایتی از کائولن موجود در ایران به کمک اکستروژن و استخراج با استفاده از امواج میکروویو بررسی شد. برخلاف روش‌های متداول که در آن ابتدا ترکیب پایه سنتز و سپس شکل‌دهی می‌شود، در روش ابداعی ابتدا پایه به کمک اکسترودر حلزونی شکل داده شده و بعد از تکلیس با استفاده از امواج میکروویو به پایه متخلخل تبدیل می‌شود. نتایج آزمایشات نشان داد که استخراج پایه در توان 1000 وات علاوه بر ایجاد سطح فعال مناسب می‌تواند موجب کاهش اتلاف وزن نیز گردد که این امر ناشی از کوتاه بودن زمان در روش مذکور است. پایه تهیه شده مزو متخلخل بوده و بیشترین فراوانی مربوط به حفرات با شعاع 1/6 نانومتر است.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت شرکت پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود از شرکت مذکور را اعلام می‌دارند.

منابع

1. Xua J., Ibrahim, A.R., Hu X., Hong Y., Sua Y., Wang H., Li J., Preparation of Large Pore Volume γ-Alumina and Its Performance as Catalyst Support in Phenol Hydroxylation, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 231, 2016, pp 1–8.
2. Saikia N.J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., P.C. Saikia, P.C. Borthakur, Characterization, Beneficiation and Utilization of a Kaolinite Clay from Assam, India, Applied Clay Science, Vol. 24, 2003, pp 93-103.
3. Salahudeen N., Ahmed A.S., Al-Muhtaseb A., Dauda M., Waziri S.M., Jibril B.Y., Synthesis of Gamma Alumina from Kankara Kaolin Using a Novel Technique, Applied Clay Science, 2015, pp 170-177.
4. Yang H., Liu M., Ouyang J., Novel Synthesis and Characterization of Nanosized γ-Al_2O_3 from Kaolin, Applied Clay Science, 2010, pp 438–443.
5. Shu Z., Li T., Zhou J., Chen Y., Yu D., Wang Y., Template-Free Preparation of Mesoporous Silica and Alumina from Natural Kaolinite and Their Application in Methylene Blue Adsorption, Applied Clay Science, 2014, pp 33–40.
6. Chandradass J., Balasubramanian M., Extrusion of Alumina Fibers Using Zirconia Sol as Binder, Ceramics International, 2007, pp 1631-1634.
7. Handle. F., Extrusion in Ceramics, Engineering Materials and Processes, 2007.