

شرایط بهینه بلورگیری از محلول نیمه پایدار آلومینیم فلوراید

محمود بیات، عباس طائب

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

First Author E-mail : mmahmood_in@Yahoo.com

چکیده

بلورگیری از محلول نیمه پایدار (Metastable) آلومینیم فلوراید در شرایط صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است. در یک ساعت ابتدائی فرایند بلورگیری چاله غلظتی مشاهده می شود که نشان دهنده شدت هسته زائی می باشد. فرایند تجمع سطحی (Surface Integration) کنترل کننده اصلی سرعت رشد بلورهای آلومینیم فلوراید می باشد ولی در دماهای بالا و غلظتهای متوسط، فرایند نفوذ حجمی (Mass Transfer) نیز کنترل کننده می شود. پارامترهای فرایندی همچون دما، غلظت اولیه آلومینیم فلوراید، دور همزن ودانه زنی بر سرعت و راندمان بلورگیری تأثیر گذار بوده و دانه زنی بیشترین تأثیر را اعمال می کند.

واژه های کلیدی: بلور گیری؛ آلومینیم فلوراید؛ هسته زائی

مقدمه

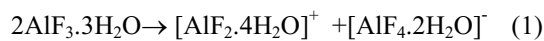
آبه، سه آبه و نه آبه از آلومینیوم فلوراید شناسایی شده است که در شرایط مختلف تشکیل می شوند. پایدارترین بلور شناخته شده آلومینیوم فلوراید، بلور سه آبه نوع β می باشد که در محدوده دمایی ۱۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می شود [۱] و شبکه بلوری آن تراگونال می باشد [۲]. در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد پایداری بلورهای سه آبه نوع β کاهش یافته و توأم با افزایش دما به بلورهای دو و یک آبه تبدیل می شود. اشمیت (Schmidt) و همکارانش [۳] با بلورگیری از آلومینیوم فلوراید در دمای ۱۲۰ الی ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲ الی ۱۶ اتمسفر، علاوه بر کاهش زمان بلورگیری تا حداکثر ۳ ساعت همچنین بلورهایی با یک مولکول آب تهیه کردند.

محلول آلومینیوم فلوراید یک محلول نیمه پایدار بوده و بلوردهی آن در یک محلول بسیار فوق اشباع نیز با تأخیر صورت می گیرد. حلالیت آلومینیوم فلوراید در آب در حدود ۱۶ گرم بر لیتر بوده و تقریباً مستقل از دما می باشد. با این حال محلولهای آلومینیوم فلورایدی که از واکنش اسید فلوریدریک و یا اسید فلو سیلیسیک با هیدروکسید آلومینیوم تولید می شوند، می توانند با غلظتی در حدود ۲۰۰ تا ۲۵۰ گرم بر لیتر برای چندین ساعت بدون بلوردادن پایدار بمانند. با همزدن محلول در محدوده دمایی ۹۰ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد فرایند بلورگیری تسریع شده و طی ۴ الی ۵ ساعت تکمیل می شود. بلورهای آلومینیوم فلوراید اغلب آبدار تشکیل می شوند. تا به حال چندین نوع بلور یک آبه، دو

تئوری

آلومینیوم فلوراید در فاز محلول نیز به صورت کمپلکس‌های آبدار موجود بوده و بسته به میزان یون فلئور آزاد در محلول، انواع کمپلکس‌های $[AlF_5.H_2O]^{2-}$ تا $[AlF_3.3H_2O]$ قابل تشکیل می‌باشند [۱]. در محدوده pH

۳ الی ۴ پایدارترین کمپلکس موجود در محلول $AlF_3.3H_2O$ میباشد ولی نکته جالب آن است که در زمان تشکیل بلور سه آبه آلومینیوم فلوراید، ابتدا کمپلکس سه آبه مطابق واکنش زیر به کمپلکس‌های دو و چهار آبه تبدیل شده [۴] و سپس آنها وارد شبکه بلوری می‌شوند.



لازمه انجام چنین واکنشی قبل از ورود سلول واحد به داخل شبکه بلوری، سبب تأخیر در فرآیند بلوردهی آلومینیوم فلوراید می‌شود.

ویکتور (victor) [۵] با اضافه کردن ۱۳ درصد بلورهای ۲ تا ۳ میکرونی به یک محلول ۲۵۰ گرم بر لیتر آلومینیوم فلوراید، مدت زمان بلورگیری را از ۵ ساعت به ۳۰ دقیقه تقلیل داده است.

این نتیجه نشان می‌دهد که عمده تأخیر بلوردهی آلومینیوم فلوراید مربوط به مرحله هسته زایی می‌شود.

دما از جمله عواملی است که می‌تواند سبب افزایش سرعت واکنش (۱) شود و از اینرو بلوردهی آلومینیوم فلوراید صرفاً در دماهای بالا قابل انجام است. علاوه بر دما، هر عامل دیگری که سبب تسریع در تبدیل بلورهای سه آبه به بلورهای دو و چهار آبه شود، عامل مؤثری در افزایش سرعت بلوردهی خواهد بود. تیورین (Tyorin) [۶] با اعمال امواج ماوراء صوت، سرعت بلوردهی آلومینیوم فلوراید را افزایش داده است.

استفاده از دما و فشارهای بالا در شرایط صنعتی دشوار بوده و لذا در واحد های صنعتی، بلور گیری، در دمای حداکثر ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فشار اتمسفریک انجام می شود. دانه زنی روش متداولی برای کاهش مدت زمان بلورگیری آلومینیوم فلوراید در شرایط صنعتی می باشد.

خصوصیات ویژه بلوردهی آلومینیوم فلوراید همواره محققان بسیاری را به خود مشغول داشته است ولی اغلب در شرایط آزمایشگاهی و غیر صنعتی به بررسی بلوردهی آلومینیوم پرداخته اند.

مهمترین هدف این پروژه برای بررسی بلوردهی آلومینیوم فلوراید تعیین شرایط بهینه بلورگیری در شرایط صنعتی بوده است. در اینجا محلول آلومینیوم فلوراید از واکنش اسید فلوسیلیسیک با هیدروکسید آلومینیوم صنعتی تهیه شده است در حالی که اغلب محققان برای انجام آزمایشاتشان، آلومینیوم فلوراید تخلیص شده را در آب حل نموده و سپس با تغلیظ آن، محلول های فوق اشباع تهیه نموده اند. همچنین برای تعیین سرعت بلوردهی از روش هدایت سنجی استفاده نموده اند. در این روش تغییرات هدایت الکتریکی محلول در حین فرآیند بلورگیری اندازه گیری شده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون به تغییرات غلظت آلومینیوم فلوراید تبدیل می شود. این روش برای بررسی فرآیندهای بلورگیری متداول است بخصوص اگر سرعت بلوردهی زیاد باشد ولی در مواردی که بلوردهی به کندی صورت گیرد، می توان مستقیماً غلظت ماده بلور دهنده را اندازه گیری نمود. به این ترتیب خطای سلهای هدایت سنجی که اغلب به سبب حضور برخی آنیونها و کاتیونها مزاحم و یا چسبیدن بلورها به صفحات سل هدایت سنجی ایجاد می شود، مرتفع خواهد شد.

شده باشد را شبیه سازی کردند و بر آن اساس جذب یون‌های فلوسیلیکات (SiF_6^-) روی سطح بلور آلومینیوم فلوراید و ممانعت آن از دسترسی یونهای AlF_2^+ و AlF_4^- به سطح بلور را عامل کوچک شدن بلورها معرفی کردند.

روش انجام آزمایشات و تجهیزات آزمایشگاهی

مدت زمان نگهداری و شرایط تهیه محلول آلومینیوم فلوراید عامل مؤثری در سرعت بلوردهی آلومینیوم فلوراید می باشد، لذا تلاش شده است در تمامی آزمایشها از یک فرآیند ثابت برای تولید محلول آلومینیوم فلوراید استفاده شود.

بر این اساس تمام محلول‌ها از واکنش اسید فلوسیلیسیک با هیدروکسید آلومینیوم در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و دور همزن ۱۹۰ rpm در حجم یک لیتر تهیه شده است. بلافاصله پس از تکمیل واکنش رسوبات سیلیکا از محلول آلومینیم فلوراید جداسازی شده و محلول حاصل مورد آزمایش بلور گیری قرار گرفته است.



اسید فلوسیلیسیک از واکنش اسید فلوریدریک صنعتی با سیلیکاژل تهیه شده و از هیدروکسید آلومینیم صنعتی با خلوص ۹۸ درصد و متوسط اندازه ذرات ۲۵ میکرون استفاده شده است.

آزمایشهای بلورگیری در داخل یک بشر یک لیتری غوطه ور در داخل حمام آب گرم انجام شده است. پس از گرم شدن محلول تا دمای مورد نظر همزن با دور مورد نظر روشن شده و سپس در فاصله های زمانی ۱۵ تا ۳۰ دقیقه نمونه گیری انجام شده است. در هر نمونه گیری در حدود ۱۰ میلی لیتر از محتوای داخل بشر توسط پی پت برداشته شده،

سرعت رشد یک بلور، محدود به سرعت نفوذ ماده بلوردهنده در لایه مرزی بلور (نفوذ حجمی) و سپس سرعت انتقال ماده بلوردهنده در شبکه بلوری (تجمع سطحی) می باشد [۷]. عامل محدودکننده سرعت رشد بلور، برای مواد مختلف متفاوت می باشد.

نیلسن (Nielsen) [۱] با اندازه گیری سرعت رشد بلور آلومینیوم فلوراید و مقایسه آن با سرعت نفوذ حجمی، مکانیسم کنترل کننده رشد بلور را تعیین نموده است.

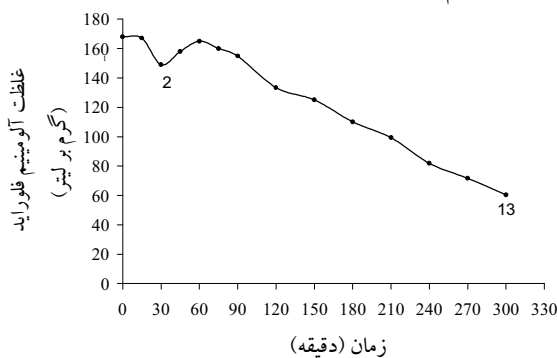
بر اساس آزمایشهای وی، سرعت خطی رشد بلور در فوق اشباعیت ۲ و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد معادل $10^{-14} * 3$ متر بر ثانیه می باشد در حالی که سرعت نفوذ در لایه مرزی بلور معادل $10^{-6} * 5$ متر بر ثانیه بوده که هشت برابر بزرگتر از سرعت رشد بلور می باشد. از اینرو وی معتقد بود که سرعت رشد بلور صرفاً توسط فرایند تجمع سطحی کنترل می شود.

شکل و اندازه بلورهای آلومینیوم فلوراید به حضور و یا عدم حضور برخی ناخالصی‌ها در محلول بستگی دارد. حضور برخی ناخالصی‌ها مانند نمکهای فسفات و فلوسیلیکات سبب کوچک شدن ابعاد بلورها و همچنین تأخیر در سرعت بلوردهی می شود.

کریستافکیویز (Krytofkwicz) و همکارانش [۸] با عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) از بلورها متوجه شدند که فسفات‌های موجود در محلول سبب تشکیل توده‌های ناخالص در اطراف بلورها شده و این امر سبب اختلال قابل توجهی در سرعت رشد بلورهای آلومینیوم فلوراید می شود. این محققان در کار دیگری [۹] فرآیند بلوره شدن آلومینیوم فلوراید از محلول فوق اشباعی که از واکنش اسید فلوسیلیسیک و هیدروکسید آلومینیوم تهیه

تجزیه و تحلیل نتایج آزمایشگاهی

استفاده از محلول صنعتی آلومینیم فلوراید و همچنین روش نمونه گیری به کار گرفته شده، موجب آشکار شدن پدیده بسیار مهمی در فرایند بلور گیری آلومینیم فلوراید شده است که تا به حال مشاهده نشده بود. در اینجا ابتدا به بررسی این پدیده مهم پرداخته و سپس به بررسی تأثیر عوامل دما، غلظت آلومینیم فلوراید، دور همزن و دانه زنی بر سرعت و راندمان بلوردهی آلومینیم فلوراید پرداخته می شود.



شکل ۱- بلوردهی آلومینیم فلوراید

در شکل (۱) تغییرات غلظت آلومینیم فلوراید طی فرایند بلوردهی ارائه شده است. شرایط فرایند عبارت است از دمای ۹۵ درجه سانتیگراد، دور همزن ۲۶۰rpm و بدون دانه زنی. مطابق شکل پس از ۱۵ دقیقه از شروع بلورگیری، غلظت کماکان ثابت باقی مانده است، پس از آن غلظت آلومینیم فلوراید با شیب نسبتاً زیادی طی ۱۵ دقیقه، تا حدود ۱۴۵ گرم بر لیتر کاهش یافته و سپس طی مدت زمان ۳۰ دقیقه مجدداً به مقدار اولیه ۱۷۰ گرم بر لیتر افزایش می یابد. پس از این مرحله، غلظت آلومینیم فلوراید با شیب نسبتاً ثابتی طی ۴ ساعت زمان ۴ ساعت به حدود ۶۰ گرم بر لیتر کاهش می یابد. پدیده مهم در این فرایند، کاهش و افزایش غلظت در یک ساعت ابتدای فرایند می باشد که در اینجا اصطلاحاً چاله غلظت نام گذاری می شود.

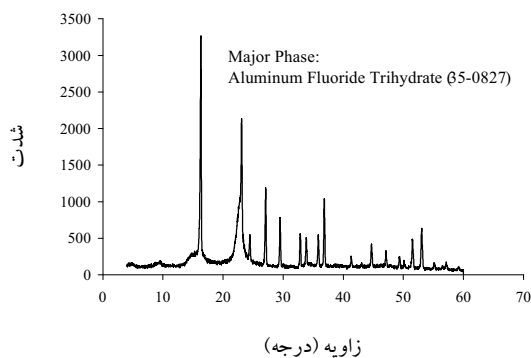
بلورها توسط فیلتر خلاء از محلول جداسازی شده و سپس محلول زیر صافی برای تعیین غلظت آلومینیم فلوراید مورد آنالیز قرار گرفته است.

آلومینیم در مجاورت فلئور کمپلکسهای بسیار پایداری تشکیل میدهد به طوری که امکان اندازه گیری یون Al^{3+} در مجاورت فلئور وجود ندارد. راه حل به کار گرفته شده برای رفع این مشکل به این ترتیب بوده است که ابتدا یک میلی لیتر از محلول زیر صافی، در بوتله پلاتینی، تا خشک شدن کامل آلومینیم فلوراید، با حرارت ملایم تبخیر می شود. سپس جامد باقی مانده با کربنات سدیم بدون آب مخلوط شده و در دمای $700^{\circ}C$ برای مدت ۱۰ دقیقه بر روی شعله گاز ذوب قلیائی می شود. سپس مخلوط حاصل از ذوب قلیائی در محلول ۱۰ درصد اسید کلریدریک حل شده، به حجم ۲۵۰ سی سی رسانده شده و غلظت آلومینیم موجود در آن با روش معکوس EDTA اندازه گیری می شود [۱۰].

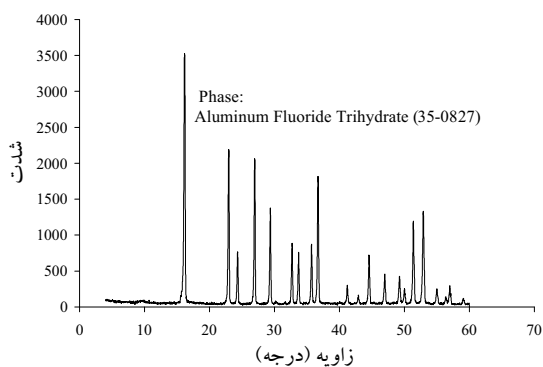
همچنین در برخی موارد برای تعیین ساختار بلورهای آلومینیم فلوراید از بلورهای حاصل از هر نمونه گیری، آزمایش پرتو سنجی (XRD) به عمل آمده است.

آزمایشهای بررسی سرعت و راندمان بلورگیری آلومینیم فلوراید در دماهای ۸۵، ۹۰ و ۹۵ درجه سانتیگراد، دورهای همزن ۱۹۰، ۲۶۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه، غلظتهای اولیه ۱۴۰، ۱۷۰ و ۲۸۰ گرم بر لیتر آلومینیم فلوراید و دانه زنی به میزان صفر، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ گرم بلورهای سه آبه آلومینیم فلوراید بر ازای هر لیتر محلول انجام شده است.

اولیه می‌دهند. در صورتی که قطر این هسته‌ها بزرگتر از قطر بحرانی باشد، هسته پایدار می‌ماند ولی در غیر این صورت هسته تشکیل شده منحل می‌شود.



شکل ۲- نتایج پرتوسنجی (XRD) بلورهای اولیه (نمونه ۲)



شکل ۳- نتایج پرتوسنجی (XRD) بلورهای نهایی (نمونه ۱۳)

تعداد مولکول‌ها در یک هسته پایدار، از حدود ۱۰ تا چندین هزار مولکول برای بلورهای مختلف متغیر می‌باشد. اگر قرار باشد بلورهای اولیه، هسته‌های ناپایدار باشند باید اثبات نمود که ابعاد یک هسته ناپایدار آلومینیم فلوراید به اندازه‌ای است که قابل جدا شدن بر روی کاغذ صافی باشد. از آنجایی که از ابعاد هسته‌های اولیه آلومینیم فلوراید اطلاعاتی در دسترس نیست، نمی‌توان به راحتی به رد یا قبول این فرضیه پرداخت و تنها به این موضوع اشاره می‌شود که اندازه هر

چاله غلظت به جز مواردی که بیش از ۱۰۰ گرم بر لیتر دانه زنی انجام شده است، در تمامی آزمایشهای دیگر به ازای جمیع شرایط مشاهده شده است. حضور چاله غلظت حاکی از آن است که در شروع بلورگیری مقداری بلور آلومینیم فلوراید تشکیل شده و سپس مجدداً حل می‌شوند. حلالیت آلومینیم فلوراید در آب در حدود ۱۶ گرم بر لیتر است و به سختی در آب حل می‌شود لذا انحلال بلورهایی از آلومینیم فلوراید در محلولی با فوق اشباعی حدود ۱۰ امری عجیب و غیرممکن می‌باشد مگر آنکه ساختار این بلورها متفاوت از بلورهای شناخته شده آلومینیم فلوراید باشد. برای مشخص شدن ماهیت این بلورها، از آنها آزمایش پرتوسنجی (XRD) بعمل آمد و با پرتوسنجی (XRD) بلورهای تشکیل شده در انتهای فرایند بلورگیری مقایسه گردید. در شکل‌های (۲) و (۳) نتایج پرتوسنجی مربوط به نمونه‌های ۲ و ۱۳ ارائه شده است. بلورهای نمونه ۲، آنقدر ریز بودند که کاملاً در منافذ کاغذ صافی فرو رفته و قابل جدا شدن از روی کاغذ صافی نبودند. از اینرو پرتوسنجی آنها بر روی کاغذ صافی صورت گرفته است و پرتوسنجی کاغذ صافی نیز در زمینه شکل (۲) قابل تشخیص می‌باشد.

نتیجه پرتوسنجی مشخص نمود که بلورهای اولیه همچون بلورهای انتهایی از نوع بلورهای سه آبه β بوده و از نظر ساختاری هیچ تفاوتی با یکدیگر ندارند. بدین ترتیب فرض متفاوت بودن بلورهای اولیه مردود شد. به این ترتیب احتمال می‌رفت که این بلورها هسته‌های اولیه ناپایدار باشند، زیرا انحلال مجدد بلورها در یک محلول فوق اشباع تنها برای هسته‌های اولیه ناپایدار امکان پذیر است.

بر اساس تئوری هسته زائی [۷] برای تشکیل هسته، مولکولهای ماده بلوردهنده در کنار هم منعقد شده و تشکیل هسته‌های

مولکول آلومینیوم فلوراید سه آبه در حدود چند آنگستروم می باشد و در صورتی که هسته های اولیه آن شامل چند هزار مولکول باشند، ابعاد هر هسته در حدود یک میکرون شده و قابل جدا شدن بر روی کاغذ صافی می باشد. با این حال آنچه که باعث تزلزل این فرضیه می شود، آن است که چرا تمامی هسته های اولیه تشکیل شده، مجدداً حل می شوند و چرا بلافاصله پس از چاله غلظت، غلظت با شیب یکسانی شروع به کاهش می کند در حالی که تمام هسته ها ناپدید شده اند و دیگر هسته ای برای رشد باقی نمانده است.

توجه دیگری که می توان با قطعیت بیشتری برای این پدیده مطرح نمود، آن است که فرض شود در ابتدا هسته های اولیه پایدار آلومینیوم فلوراید با ابعاد بسیار ریز و قابل عبور از کاغذ صافی تشکیل شوند. با علم بر اینکه در محلولهای مورد آزمایش مقادیر بسیار ناچیز از اسید فلوسیلیسیک و اکنتش نکرده، وجود دارد، پیش بینی می شود که یون فلوسیلیکات بر روی سطح هسته ها جذب شده و مانند چسبی سبب تجمع هسته ها با یکدیگر شود. بدین ترتیب از تجمع هسته های اولیه با یکدیگر، توده های بزرگتری که قابل جدا شدن بر روی کاغذ صافی هستند تشکیل می شود. لذا در چاله غلظت شاهد هسته های تجمع یافته ای هستیم که بر روی کاغذ صافی از محلول جدا شده اند، سپس به تدریج فلوسیلیکات وارد شبکه بلوری هسته ها شده و بدین ترتیب خاصیت چسبندگی بین هسته ها از بین می رود. این امر موجب می شود توده هسته ها از هم گسسته شده و دیگر قابل جدا شدن بر روی کاغذ صافی نباشند و لذا با حضور در محلول زیر صافی سبب مشاهده افزایش غلظت می شوند. سپس هسته های اولیه شروع به رشد می کنند و از آن زمان به بعد کاهش مداوم غلظت مشاهده می شود.

فرضیه تجمع هسته های اولیه اگر چه از قطعیت کاملی برخوردار نیست ولی این حقیقت وجود دارد که پدیده چاله غلظت در ابتدای فرآیند بلورگیری وجود داشته و به احتمال بسیار قوی، این پدیده مرتبط با مرحله هسته زایی می باشد و با توجه به نتایجی که در ادامه ارائه می شود، می توان عمق چاله غلظت را به شدت هسته زایی مرتبط دانست.

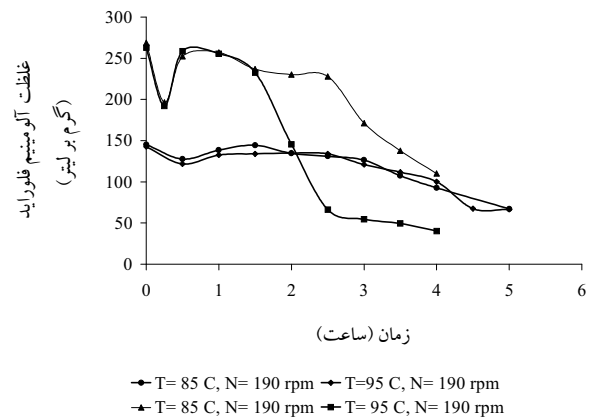
دما، غلظت اولیه آلومینیم فلوراید، دور همزن و دانه زنی از جمله عوامل مؤثر بر سرعت و راندمان بلورگیری آلومینیم فلوراید بوده و با بررسی تأثیر آنها علاوه بر مشخص شدن شرایط بهینه فرایند، مکانیسم کنترل کننده سرعت بلوردهی در شرایط مختلف نیز تعیین می شود.

دما

در شکل (۴) تأثیر دما بر بلورگیری آلومینیوم فلوراید به ازای دو غلظت اولیه ۲۷۰ و ۱۵۰ گرم بر لیتر ارائه شده است. مطابق شکل، در غلظت اولیه ۲۷۰ گرم بر لیتر، چاله غلظت بسیار عمیقی مشاهده می شود که عمق آن مستقل از دما می باشد. سپس بخشی از مرحله رشد بلورها نیز به ازای دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد، بدون اختلاف پیشرفته است ولی از غلظت حدود ۲۳۰ گرم بر لیتر، سرعت بلوردهی در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد سریعتر شده است.

شایان ذکر است که بلورهای آلومینیم فلوراید سرعتهای رشد مختلفی در جهات طولی و عرضی دارند. سرعت رشد طولی بلورها تقریباً شش برابر سرعت رشد عرضی آنها بوده و رشد عرضی بلورها تقریباً پس از تکمیل رشد طولی آنها شروع می شود [۱۱]. در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد رشد بلورها با یک ساعت تأخیر ادامه یافته و شیب آن نیز نسبت به دمای ۹۵ درجه سانتیگراد کمتر می باشد. و همین امر سبب شده

است که راندمان بلورگیری پس از ۴ ساعت برای دمای ۹۵ درجه سانتیگراد، ۸۵ درصد و برای دمای ۸۵ درجه سانتیگراد تنها ۵۳ درصد باشد.



شکل ۴- تأثیر دما بر سرعت و راندمان بلوردهی آلومینیوم فلوراید

مطابق شکل (۴)، در غلظت اولیه ۱۵۰ گرم بر لیتر هیچ تغییر محسوسی در تغییر سرعت بلورگیری به ازای دماهای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد مشاهده نمی شود.

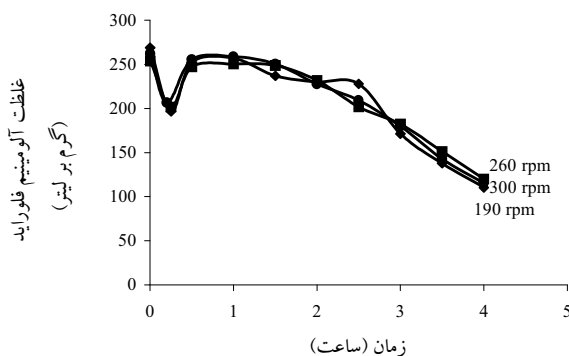
این مشاهدات بیانگر آن است که در محدوده دمایی ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، دما تأثیر محسوسی بر سرعت هسته زایی و رشد طولی بلورها ندارد بلکه تأثیر آن تنها بر رشد عرضی بلورها محسوس می باشد و در شرایطی که رشد عرضی بلورها به سبب کم شدن فوق اشباعیت، انجام نشود، تأثیر دما بر سرعت بلورگیری نیز محسوس نخواهد بود.

دور همزن

نیلسن [۱] با اندازه گیری سرعت رشد بلور آلومینیوم فلوراید در ۲۵ درجه سانتیگراد و مقایسه آن با سرعت نفوذ ماده بلوردهنده در لایه مرزی بلور، به این نتیجه رسیده بود که سرعت رشد بلورهای آلومینیوم فلوراید وابسته به سرعت تجمع سطحی بوده و از سرعت نفوذ حجمی مستقل می باشد.

بر این اساس، انتظار می رفت که دور همزن هیچگونه تأثیری بر سرعت بلورگیری نداشته باشد زیرا دور همزن صرفاً بر فرآیند نفوذ حجمی تأثیر گذار می باشد. در شکل (۵) تأثیر دور همزن بر سرعت بلورگیری آلومینیوم فلوراید در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه ۲۶۰ گرم بر لیتر ارائه شده است.

مطابق شکل به ازای دورهای همزن ۱۹۰، ۲۶۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه، سرعتهای بلوردهی نسبتاً یکسان بوده و دور همزن تأثیر محسوسی بر سرعت و راندمان بلورگیری آلومینیوم فلوراید ندارد.



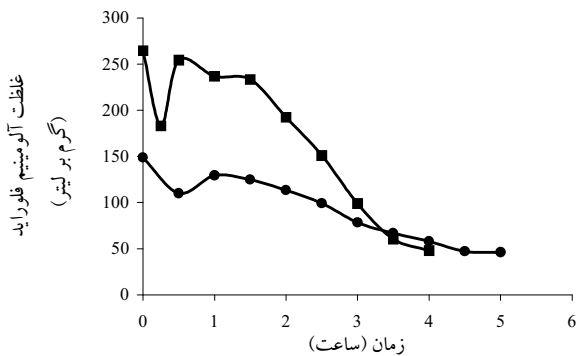
شکل ۵- تأثیر دور همزن بر سرعت و راندمان

بلوردهی آلومینیوم فلوراید در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه ۲۶۰ گرم بر لیتر

در شکل (۶) تأثیر دور همزن بر سرعت بلورگیری آلومینیوم فلوراید در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه ۱۴۶ گرم بر لیتر ارائه شده است. مطابق شکل تحت این شرایط برخلاف حالت قبل با افزایش دور همزن، سرعت و راندمان بلورگیری آلومینیوم فلوراید افزایش یافته است. به گونه ای که راندمان بلورگیری پس از ۶ ساعت برای دورهای همزن ۳۰۰، ۲۶۰ و ۱۹۰ دور در دقیقه به ترتیب معادل ۷۹، ۶۵ و ۵۲ درصد می باشد.

غلظت اولیه آلومینیم فلوراید

در شکل (۷) تأثیر غلظت اولیه بر سرعت بلوردهی آلومینیوم فلوراید ارائه شده است .



شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه آلومینیوم فلوراید بر

سرعت و راندمان بلورگیری

مطابق شکل در غلظت اولیه ۲۷۰ گرم بر لیتر ، عمق چاله غلظت به مراتب بیشتر بوده و در فاصله زمانی کمتری تشکیل می شود . این امر نشان می دهد که سرعت هسته زایی با افزایش غلظت به شدت افزایش می یابد .

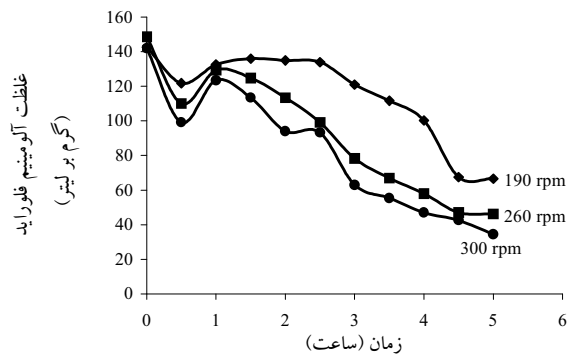
همچنین با افزایش غلظت اولیه ، شیب تغییرات غلظت نیز بسیار تندتر شده است که این امر ناشی از دو پدیده است :

اول آنکه در غلظت اولیه بالاتر ، تعداد هسته های بیشتری تشکیل می شوند و دوم آنکه با افزایش غلظت ، رشد عرضی بلورها نیز با سرعت بیشتری انجام شده و به عبارتی سرعت رشد بلور نیز افزایش می یابد . به این ترتیب با افزایش غلظت اولیه علاوه بر سرعت هسته زایی ، سرعت رشد بلور نیز افزایش یافته و لذا سرعت بلور دهی به طور چشمگیری افزایش می یابد .

دانه زنی

هسته زایی دشوارترین مرحله بلوردهی آلومینیوم فلوراید می باشد . این مرحله بسته به دما و غلظت اولیه با ۵۰ الی ۷۵ دقیقه

در غلظت اولیه بالا و دمای پایین ، شرایط برای فرآیند نفوذ حجمی مناسب ولی برای فرآیند تجمع سطحی نامناسب است . لذا تحت این شرایط فرآیند تجمع سطحی محدودکننده بوده و از اینرو افزایش دور همزن ، تأثیری بر سرعت بلورگیری ندارد



شکل ۶- تأثیر دور همزن بر سرعت و راندمان

بلورگیری آلومینیوم فلوراید در دمای ۹۵ درجه

سانتیگراد و غلظت اولیه ۱۴۶ گرم بر لیتر

اما در شرایطی که دما بالا بوده (۹۵ درجه سانتیگراد) و غلظت اولیه پایین باشد (۱۴۵ گرم بر لیتر) ، شرایط برای فرآیند تجمع سطحی مناسب و برای فرآیند نفوذ حجمی نامناسب است . تحت این شرایط فرآیند نفوذ حجمی محدودکننده بوده و لذا هر عاملی همچون دور همزن که سبب افزایش سرعت فرآیند نفوذ حجمی شود ، بر سرعت بلورگیری تأثیر گذار خواهد بود .

بدین ترتیب میتوان نتیجه گرفت که مکانیسم کنترل کننده سرعت بلوردهی آلومینیوم فلوراید ، صرفاً فرآیند تجمع سطحی نبوده بلکه در دماهای بالا و غلظتهای اولیه متوسط ، فرآیند نفوذ حجمی (انتقال جرم در لایه مرزی بلور) نیز محدود کننده بوده و تحت این شرایط افزایش دور همزن سبب افزایش سرعت و راندمان بلوردهی خواهد شد .

تأخیر صورت گرفته و پس از آن نیز تنها تعداد محدودی هسته اولیه پایدار تشکیل می‌شوند.

دانه زنی بلورهای ریز آلومینیوم فلوراید سبب رفع نیاز به هسته زایی شده و رشد بلور بر روی دانه‌ها انجام می‌شود. لازمه عمل کردن این دانه‌ها به عنوان هسته‌های ثانویه آن است که دقیقاً از جنس بلورهای رشد کننده یعنی بلورهای سه‌آبه بوده و به اندازه کافی ریز باشند. به گونه‌ای که هنوز انرژی سطحی بالایی داشته و قادر به رشد باشند.

ویکتور [۵] نیز بر همین اساس با اضافه کردن ۱۳۰ گرم بلورهای سه‌آبه با اندازه ذرات ۲ تا ۳ میکرون به هر لیتر محلول، زمان بلورگیری ۹۰ تا ۹۳ درصد از آلومینیوم فلوراید موجود در محلول را از ۵ ساعت به ۳۰ دقیقه تقلیل داد.

از آنجایی که جدا کردن بلورهای ۲ تا ۳ میکرونی در عملیات صنعتی، کاری دشوار و حتی غیرعملی است، لذا پیشنهاد عملی‌تر اضافه کردن توده بلورها می‌باشد.

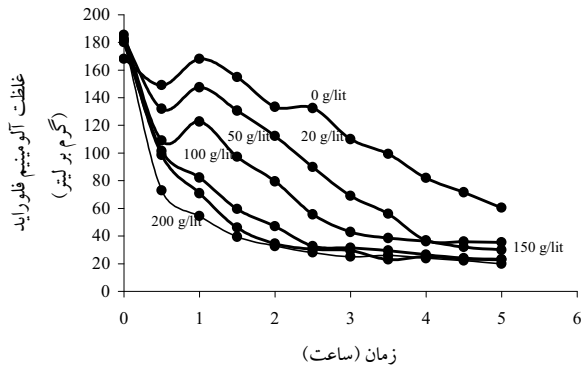
در این بخش از آزمایش‌ها با استفاده از توده بلورهای سه‌آبه، عمل دانه زنی با مقادیر مختلف صورت گرفته و نتایج آن در شکل (۸) ارائه شده است.

مقادیر مختلف دانه زنی عبارتند از صفر، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ گرم بر لیتر. مطابق شکل (۸) با افزایش مقدار دانه زنی، چاله غلظت به تدریج، ناپدید شده است.

برای دانه‌زنی‌های بیشتر از ۱۰۰ گرم بر لیتر چاله غلظت کاملاً حذف شده است. نتایج این آزمایش‌ها ارتباط بین چاله غلظت و هسته زایی را به خوبی نشان می‌دهد.

مطابق شکل، دانه زنی، راندمان بلورگیری را از حدود ۶۶ درصد در مدت زمان ۶ ساعت تا ۸۰ الی ۹۰ درصد در مدت زمان حدود ۲ ساعت ارتقاء می‌دهد. همچنین ملاحظه

می‌شود که دانه‌زنی تا غلظت ۱۰۰ گرم بر لیتر تأثیر بسیار محسوسی دارد ولی به ازای مقادیر بیشتر، از شدت تأثیر آن کاسته می‌شود. لذا برای یک فرآیند صنعتی مقدارزنی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ گرم بر لیتر توصیه می‌شود.



شکل ۸- تأثیر دانه زنی بر سرعت و راندمان بلورگیری آلومینیوم فلوراید

نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج حاصل از بررسی بلورگیری آلومینیوم فلوراید می‌توان به جمع بندی زیر رسید:

عامل محدود کننده رشد بلورهای آلومینیوم فلوراید فرایند تجمع سطحی می‌باشد ولی در مواردی که دما بالا و غلظت اولیه پایین باشد، فرایند نفوذ حجمی نیز کنترل کننده می‌شود. دما، عامل مؤثری در سرعت و راندمان بلورگیری می‌باشد ولی در محدوده دمایی ۸۰ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد تأثیر آن صرفاً در رشد عرضی بلور محسوس می‌باشد. دمای مناسب برای بلورگیری آلومینیوم فلوراید تحت فشار اتمسفریک در محدوده ۹۵ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. غلظت اولیه آلومینیوم فلوراید تأثیر قابل توجهی بر سرعت و راندمان بلوردهی دارد ولی از طرفی برای پرهیز از بلوردهی ناخواسته آلومینیوم فلوراید در حین واکنش و همچنین مرحله جداسازی محلول آلومینیوم فلوراید از

5. Victor G. "Precipitation of AlF_3 from aqueous solution" Ger.pat. 1,190,448, April 08, 1965
6. Tyurin Yu.N. "Effect of ultrasound on the Crystallization of Aluminum Fluoride from supersaturated solutions" Zh. Prikl. Khim. , Vol. 38(5) , p1126,1965
7. Mullin J.W. "Crystallization" Butterworth , london , 1981
8. Krysztalkiewicz A., Maik M., Miedzinski M., Blaszcak J.& Rager B."Effect of phosphate on Crystallization of hydrated Aluminum Fluoride" , Przem . Chem. , Vol. 65(4) , p207,1986
9. Balszczak J.,Krysztalkiewicz A.& Maik M. "Effect of surfactants on the Crystallization of Aluminum Fluoride " Kryst.Przem., Krajowe Symp. Mater. Konf ., 2nd ed., p132-8.1986
10. Vogel A.T. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" 4th ed., Longman , London , p319 , 1978
۱۱. محمود بیات ، عباس طائب " سینتیک سنتز و کریستالیزاسیون آلومینیم فلوراید " رساله دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۲
12. Murugesen T. "Critical Impeller speed for solid suspension in mechanically agitated contactors" J. Chemical Engineering of Japan, Vol.34(3), p423, 2001

رسوبات سیلیکا، غلظت اولیه ۱۴۰ الی ۱۶۰ گرم بر لیتر، برای بلورگیری مناسب می باشد .

در شرایط صنعتی بلورگیری آلومینیوم فلوراید (غلظت اولیه ۱۴۰ الی ۱۶۰ گرم بر لیتر و دمای ۹۰ الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد)، دور همزن بر سرعت و راندمان بلورگیری تأثیر مثبت دارد و باید بزرگتر یا مساوی دور بحرانی [۱۲] انتخاب شود. دور بحرانی همزن، دوری است که به ازای آن دوغاب یکنواختی تشکیل می شود.

اضافه کردن ۱۰۰ الی ۱۵۰ گرم بر لیتر از بلورهای سه آبه به محلول، سرعت و راندمان بلورگیری را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد .

تقدیر و تشکر

تهیه کنندگان این مقاله از شرکت پژوهش و فن آوری پتروشیمی به موجب حمایت‌های مالی و تدارکاتی پروژه و همچنین از سرکار خانم مهندس انواری برای انجام آزمایش‌ها تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع

1. Nielsen A.E. & Altintas N.D. "Growth and dissolution of Aluminum Fluoride trihydrate crystals" J.of Crystal Growth, Vol. 69(2-3), p213,1984
2. Kirk E. & Othmer G. "Encyclopedia of chemical Technology" 3rd ed. , Vol. 10 , p660 , John wiley & Sons , New York , 1980
3. Schmidt A., Gauster W.& Weinrotter F. "Aluminum Fluoride having little water of crystallization" Ger.Offen .Pat. 2,022,574, Dec.02,1971
4. Ehret W.F.& Frere F.J., J.Am. Chem . Soc. , Vol. 67, p64,1945