

Středoškolská odborná činnost

Obor: 03. chemie

## **Příprava nanočástic $\alpha$ -aluminy**

*Vypracovali:* Haidl Jan

Koutník Petr

*Ročník:* 3.

*Škola:* Střední průmyslová škola, Stará 99, Ústí nad Labem

*Kraj:* Ústecký

*Místo zpracování:*

Zpráva byla vypracována ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, a. s., v Ústí nad Labem (dále VÚAnCh) a tvoří jako dílčí téma samostatnou součást řešení projektu Vývoj progresivních typů aluminy pro speciální aplikace, řešeného ve VÚAnCh.

*Konzultant:*

Dr. Ing. Věnceslava Tokarová

*Čestné prohlášení autorů:*

Prohlašujeme, že jsme předloženou práci vypracovali samostatně a veškeré informační zdroje řádně uvedli v seznamu použité literatury.

*Seznam použitých zkratk:*

VÚAnCh      Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s.

*Poznámka:*

V textu je používán pojem hydratovaný oxid hlinitý, což znamená obecnější označení bez jasného stechiometrického složení a může zahrnovat  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$  nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

## Obsah

1	Úvod.....	4
2	Teoretická část.....	5
3	Metodika a popis experimentů.....	13
	3.1 Pracovní postupy.....	13
	3.2 Analytické metody.....	16
4	Výsledky.....	17
5	Závěr a diskuse.....	19
6	Seznam použité literatury.....	21
7	Přílohy.....	22
	7.1 Příloha 1: Diamo, s.p.....	22
	7.2 Příloha 2: Rozprašovací sušárna.....	23
	7.3 Příloha 3: Vybrané SEM snímky vzorků korundu.....	24

# 1 Úvod

Cílem předložené práce je vývoj technologie přípravy krystalické struktury oxidu hlinitého alfa-modifikace (korund) o velikosti primárních krystalů z oblasti nanočástic, tedy do 200 nm. Korund disponuje ve skupině alotropických modifikací oxidu hliníku nejvyšší hustotou a nejvyšší tvrdostí a je tak po splnění určitých kritérií vhodný k výrobě korundové keramiky s vysokými požadavky na kvalitu (advanced ceramics), jako abrazivní aditivum, plnivo při výrobě plastických hmot s účinky retardéru hoření, aditivum do speciálních keramických hmot atp. Výběrem základní technologické suroviny je projekt rovněž koncipován jako řešení ekologické zátěže.

V České republice je k dispozici netradiční surovina pro výrobu  $\alpha$ -aluminy, kamenec amonno-hlinitého (dodekahydrát síranu amonno-hlinitého),  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , z asanace ekologické zátěže v lokalitě hlubinné těžby uranových rud ve Stráži pod Ralskem (Liberecký kraj), kterou provádí společnost Diamo, s. p. (Příloha 1). Uranové rudy zde byly těženy chemickou cestou, nešetrnou k životnímu prostředí. Chemická těžba spočívá v podpovrchovém loužení rudného ložiska roztokem kyseliny sírové za vzniku síranů uranové rudy a značného množství silně kontaminovaných kyselých podzemních vod, obsahujících ve vysoké koncentraci kationty hlinité. V procesu sanace těchto kontaminovaných vod vzniká kamenec amonno-hlinitý, který je sám o sobě komerčně neprodejný v množství, produkovaném procesem sanace. Součástí procesu sanace kontaminovaných vod tedy musí být alespoň jedna technologie přepracování kamence na takový produkt, který je možné uplatnit na trhu a zhodnotit alespoň část prostředků vynaložených na likvidaci ekologické zátěže.

Jednou možností zpracování kamence je výroba oxidu hlinitého korundové struktury, který je vyhledávanou surovinou pro výrobu pokročilé korundové keramiky. Projekt, jehož cílem je vyvinout technologii výroby progresivních typů aluminy pro speciální aplikace z kamence amonno-hlinitého, je řešen ve Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem (VÚAnCh Ústí nad Labem) s podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky. V rámci tohoto projektu jsme jako práci SOČ řešili dílčí téma, a sice vývoj postupu přípravy nanokorundu z různých strukturních typů hydratovaného oxidu hlinitého, které vznikají jako meziprodukty technologie zpracování kamence, vyvinuté ve VÚAnCh v letech 2000-2003. Bylo třeba experimentálně prověřit, jaký má vliv struktura a velikost částic

výchozího hydratovaného oxidu hlinitého na velikost primárních krystalů korundu, a hledat možnosti přípravy korundu s co nejmenšími krystaly, nejlépe do 200 nm.

## 2 Teoretická část

Předložená práce vychází z výsledků dřívějšího projektu, jehož cílem bylo přepracovat kamenec na hydratovaný oxid hlinitý. V rámci řešení dřívějšího projektu byla ve VÚAnCh vyvinuta základní technologie, spočívající v reakci kamence s amoniakem (amonolýze) a následném zpracování reakční suspenze. Podle způsobu zpracování suspenze po hydrolyze lze získat hydratovaný oxid hlinitý poloamorfního charakteru se zárodky vytvářející se struktury boehmitu, dobře vyvinutý krystalický boehmit AlOOH nebo krystalický bayerit Al(OH)<sub>3</sub>. Tyto základní typy meziproduktů byly pak kalcinací přepracovány na α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korund).

V základní technologii kamenec amonno-hlinitý reaguje s amoniakem za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého poloamorfního charakteru, avšak již s nedokonale vytvořenou boehmitickou strukturou. Rozklad kamence amoniakem (amonolýza) za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého pevné fáze a roztoku síranu amonného probíhá podle rovnice:



V závislosti na reakčních podmínkách může vznikat různá forma hydratovaného oxidu hlinitého (Al(OH)<sub>3</sub>, AlO(OH) a další) gelové, amorfní nebo i krystalické struktury boehmitického typu [1,2]. Vlastnosti vznikající sraženiny hydratovaného oxidu hlinitého velmi silně závisí nejen na podmínkách, ale i na způsobu provedení reakce [3,4].

Postup výroby hydratovaného oxidu hlinitého amonolýzou kamence tak, aby byla suspenze po reakci dle rovnice (1) dobře filtrovatelná, byl vyvinut ve VÚAnCh a je chráněn patentem, uděleným v České republice [5].

Struktura hydroxidu hlinitého po amonolýze je spíše amorfního charakteru, ale s již vytvářející se nedokonale vyvinutou boehmitickou strukturou. Dalšími technologickými operacemi lze získat krystalický produkt struktury bayeritu a stechiometrického vzorce Al(OH)<sub>3</sub> nebo krystalický boehmit AlOOH. Transformace poloamorfního meziproduktu na krystalický boehmit a bayerit je součástí technologie, vyvinuté ve VÚAnCh.

Příprava boehmitu i bayeritu vychází z prvotního produktu srážení (amoniolyzy). Základní poznatky o možnosti transformace hydratovaného oxidu hlinitého, vzniklého srážením hlinitých solí amoniakem, jsou uvedeny již v klasických učebnicích [1]. Již dlouhou dobu je známo [1], že hydratovaný oxid hlinitý, vzniklý srážením hlinitých solí amoniakem, je spíše amorfní, může však přecházet na boehmit nebo za určitých specifických podmínek srážení i jako nedokonale vyvinutý boehmit vznikat. Varem v prostředí amoniaku probíhá přeměna na dobře vyvinutý krystalický boehmit rychle [1]. Tento stručně uvedený poznatek z učebnice [1] byl využit při vývoji technologie ve VÚAnCh, kdy bylo experimentálně ověřeno, že hydratovaný oxid hlinitý po amoniolyze a odstranění elektrolytů je možné varem s roztokem amoniaku transformovat na krystalický boehmit  $AlOOH$  s dobře vyvinutou strukturou.

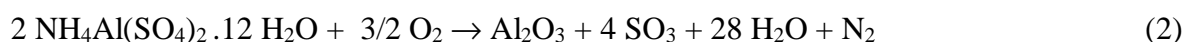
Přeměna hydratovaného oxidu hlinitého na krystalický hydroxid hlinitý se stechiometrií  $Al(OH)_3$  je podstatně složitější. V zásadě se za běžných (neextrémních) podmínek dají připravit dva druhy krystalického  $Al(OH)_3$  – hydrargillit, zvaný též gibbsit, který vzniká krystalizací z roztoků hlinitanu sodného, a bayerit téže stechiometrie, avšak s odlišným difraktogramem a tedy i jinou krystalografickou symetrií. Při přepracování kamence, pokud nemá být do technologie vnášen  $Na^+$  kation a následně zase odstraněn promýváním s tvorbou odpadních vod, přichází v úvahu transformace na bayerit.

Podle starých učebnic [1] i z Gmelinovy encyklopedie lze přeměnit hydratovaný oxid hlinitý, vzniklý amoniolyzou hlinitých solí, na bayerit ve vodném prostředí neutrálním nebo alkalickém, přeměna však probíhá velmi pomalu (několik měsíců). Tento název paradoxně vůbec nesouvisí s klasickým Bayerovým procesem výroby hydroxidu hlinitého a hliníku z bauxitu, založeném na rozpouštění bauxitu v roztoku hydroxidu sodného a následné krystalizaci gibbsitu (hydrargillitu) po odstranění nečistot (červených kalů). V rámci vývoje technologie přepracování kamence byl experimentálně vyvinut postup transformace hydratovaného oxidu hlinitého po amoniolyze a vymytí elektrolytů na bayerit několikanásobným zráním suspenze promytého meziproductu amoniolyzy v roztoku amoniaku při pH 10,7. Bylo zjištěno, že v rozmezí 10-40 °C není rychlost zrání významně závislá na teplotě, při teplotách blízkých 100 °C vzniká přednostně boehmit. Nutnou podmínkou vzniku bayeritu během 2-4 dní je zrání suspenze v klidu, bez pohybu. I při mírném míchání či přečerpávání kapaliny probíhá transformace na bayerit podstatně hůře. Důvodem je pravděpodobně tvorba micel v okolí částic původně poloamorfního meziproductu, které se následně přetvářejí na krystalické částice bayeritu  $Al(OH)_3$ . Pohyb nejspíš narušuje tvorbu a transformaci micel.

Nutnost zrání suspenze bez pohybu představovala problém při přechodu do většího měřítka, neboť pokud sraženina na dně tvořila vyšší vrstvu, zrání se zpomalovalo. Bylo třeba zajistit, aby po celou dobu zrání byly jednotlivé částice hydratovaného oxidu hlinitého obklopeny vodou. Pro vyřešení tohoto problému byl využit charakter meziprojektu po amonolyze. Částice této sraženiny jsou měkké a lze je snadno rozbít i příliš intenzivním mícháním na gel, který téměř nesedimentuje a velmi obtížně se filtruje. Proto byla suspenze před zráním rozmixována v mixéru za vzniku naprosto nesedimentující gelovité viskózní kapaliny. V prostředí amoniaku spolu po prvním dni zrání začala sraženina postupně sedimentovat v důsledku vzniku krystalického bayeritu. Tento bayerit již byl filtrovatelný díky krystalickému charakteru sraženiny, i když filtrace probíhala poměrně pomalu vzhledem k jemným částicím bayeritu.

Pro přípravu korundu lze využít meziprojekt jakékoliv struktury, dá se však předpokládat, že velikost krystalů korundu může záviset na velikosti částic i struktuře výchozího hydratovaného oxidu hlinitého.

Různé formy hydratovaného oxidu hlinitého nejsou jedinou možností přípravy korundu z kamence. Přímá kalcinace velmi čistého kamence na korund se využívá i v průmyslovém měřítku a vede k velmi jemným částicím, vhodným pro aplikace v transparentní keramice. Nevýhodou přímé kalcinace kamence je však vysoká spotřeba energie, když jeden mol vstupní suroviny obsahuje 12 mol vody, a dále tvorba exhalátů, jejichž složení závisí na podmínkách kalcinace. Při tepelném rozkladu kamence se nejprve uvolňuje krystalová voda, poté amoniak, který v oxidačním prostředí přechází na dusík s malým podílem oxidů dusíku, a z kamence vzniká síran hlinitý. Při dalším zvyšování teploty dochází k odštěpení oxidu sírového a v závislosti na koncentraci kyslíku v kalcinační peci může vznikat též oxid siřičitý. Vznikající oxid hlinitý prochází s rostoucí teplotou různými přechodovými strukturami značného měrného povrchu. Z těchto přechodových struktur je nejznámější modifikace  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Konečným produktem kalcinace je  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – korund, který vzniká při teplotě cca 1200 °C. Celkově, při zanedbání vedlejších reakcí, lze popsat kalcinaci kamence rovnicí (2):



Pokud je cílem projektu zpracovat zcela konkrétní kamenec ze sanace odpadních vod, není možné jej přímo kalcinovat na oxid hlinitý, protože obsahuje draselné kationty v nepřijatelně vysokých koncentracích a nelze je z něj odstranit rekrytalizací z důvodu

izomorfie. Naproti tomu při hydrolyze a následném promytí se draselné ionty odstraní a přepracování rekrystalovaného kamence na hydratovaný oxid hlinitý, ať už jakéhokoliv strukturního typu, umožní získat dostatečně čistou surovinu pro výrobu kvalitních typů aluminy, určené pro nejrůznější aplikace.

V literatuře lze nalézt postup přípravy nanočástic  $\alpha$ -oxidu hlinitého (korundu) s využitím boehmitu jako suroviny. Tento postup byl patentován americkými autory [6]. Slinutí během kalcinace bylo zabráněno povrchovým nanosením siliky [6], které spočívalo v dispergaci siliky do gelu boehmitových částic o velikosti cca 100 nm. Následovala kalcinace na  $\alpha$ -aluminu a dezintegrace aglomerátů.

Autoři [6] uvádějí v patentových nárocích způsob výroby částic  $\alpha$ -aluminy s povrchovým „nátěrem“ siliky, spočívající v dispergaci siliky (0,5 - 5 % vztaženo na sušinu) v gelu boehmitu s velikostí částic cca 100 nm s následnou kalcinací v rotační peci na gel po dostatečnou dobu a dostatečnou teplotu ke konverzi 80 % boehmitu na  $\alpha$ -aluminu ve formě volných aglomerátů primárních částic, ale tak, aby nedošlo k většímu sintrování. Sintrování částic zabraňuje též povrchová úprava silikou. Následuje dezintegrace aglomerátů primárních částic  $\alpha$ -aluminy na prášek o velikosti jednotlivých částic 20 - 50 nm s povrchem nejméně 50  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Silika může být přidána v koloidní formě jako sol nebo jako organosilan (tetraethylortho-silikát). Čím menší jsou částice siliky, tím lépe. Silika by měla mít menší částice než boehmit, jehož velikost částic by neměla přesahovat několik nanometrů. Množství siliky nesmí být příliš velké (nad 5 %), aby nevznikal mullit nebo jiné fáze obsahující Si. K dezintegraci aglomerátů  $\alpha$ -aluminy lze použít vibrační mlýn. Tato alumina se může použít po dispergaci v kapalině jako leštící prášek.

Autoři [6] používají jako suroviny boehmit ( $\text{AlOOH}$ ) firmy Condea o velikosti částic 30 - 100 nm a silika sol o velikosti částic 3 nm. Boehmit dispergují ve vodě (60 kg boehmitu v 248 litrech vody), přičemž použitá voda obsahuje 2,69 kg koloidní siliky Nyacol s 33 %  $\text{SiO}_2$ . Po smíchání je výsledný sol peptizován 16,33 kg 22% kyseliny dusičné. Výsledný gel je sušen při 195 °C a umlet. Poté je produkt kalcinován v rotační peci při 1300 °C se střední dobou zdržení 10 min. Výsledný prášek obsahuje 1,95 % siliky, dosahuje měrného povrchu (dle BET) 20  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a neobsahuje žádné přechodné fáze aluminy. Následuje suspendace prášku ve vodě a mletí 50 hodin, čímž se dosáhne měrného povrchu 120  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Zásadní nevýhodou tohoto patentovaného postupu [6] je dopace křemíkem, neboť má-li být

nanokorund použit k výrobě keramiky, musí být obsah  $\text{SiO}_2$  co nejnižší (nejlépe  $< 0,01 \%$ ) [7].

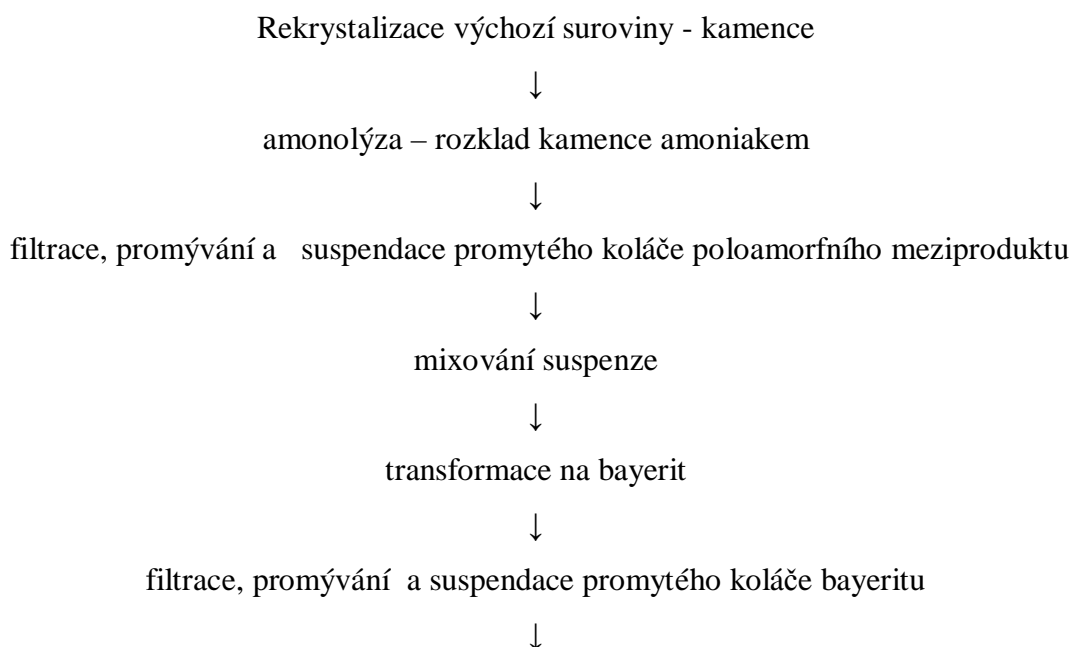
V předložené práci bylo třeba experimentálně prověřit, který strukturní typ hydroxidu hlinitého je pro přípravu nanokorundu nejvhodnější, a vyzkoušet též možnosti dopace vybranými látkami před kalcinací. Vedle křemíku, který je při vyšších obsazích nežádoucí, byl použit Mg, který je výhodným dopantem při výrobě korundové keramiky [7], a močovina [8]. Močovina se při kalcinaci rozkládá na plynné produkty a tím brání slnutí krystalů. Kromě močoviny by bylo možné použít i jinou organickou látku, například kyselinu citronovou [8], ale močovina je cenově dostupnější.

Všechny typy hydratovaného oxidu hlinitého (poloamorfní hydratovaný oxid hlinitý s nedokonale vyvinutou boehmitickou strukturou, krystalický boehmit  $\text{AlOOH}$  a bayerit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) byly použity k přípravě korundu za různých podmínek.

Podle použitého typu hydratovaného oxidu hlinitého lze série pokusů přípravy korundu rozdělit takto:

- I. Řada A** – podstatou výroby  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korundu) je kalcinace bayeritu připraveného zráním poloamorfního hydratovaného oxidu hlinitého – meziprojektu z amonolýzy kamence.

*Schéma řešení:*



mletí suspenze bayeritu



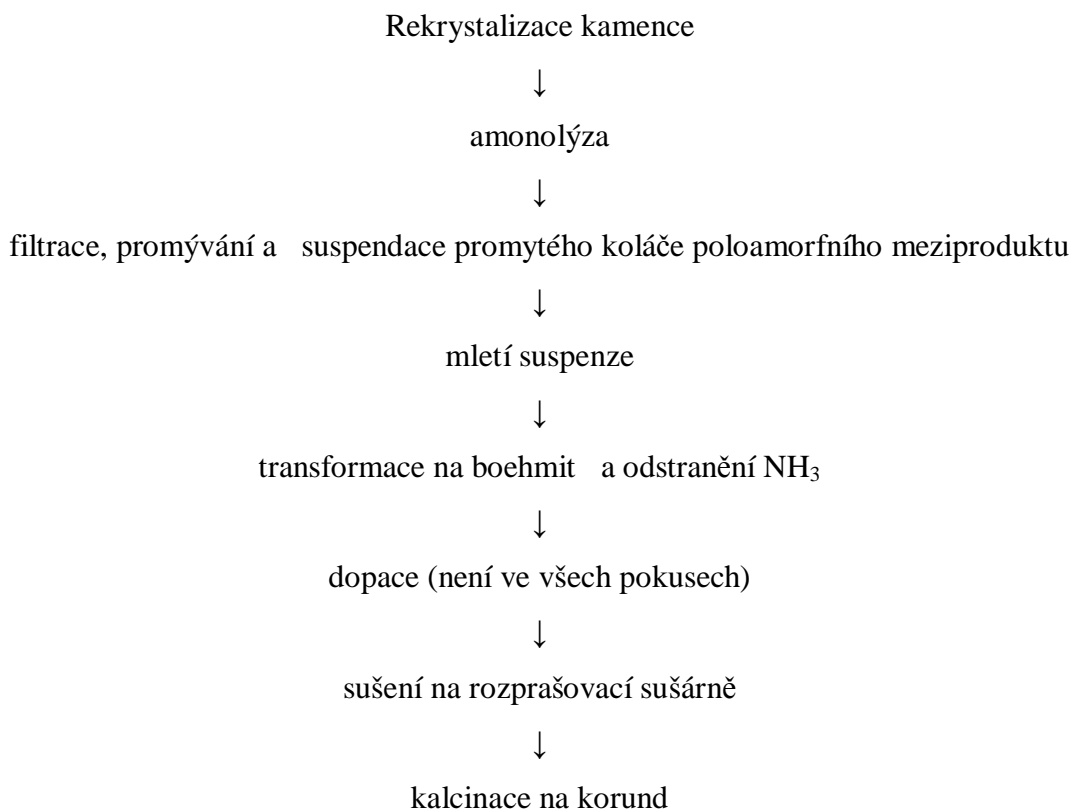
sušení na rozprašovací sušárně



kalcinace na korund

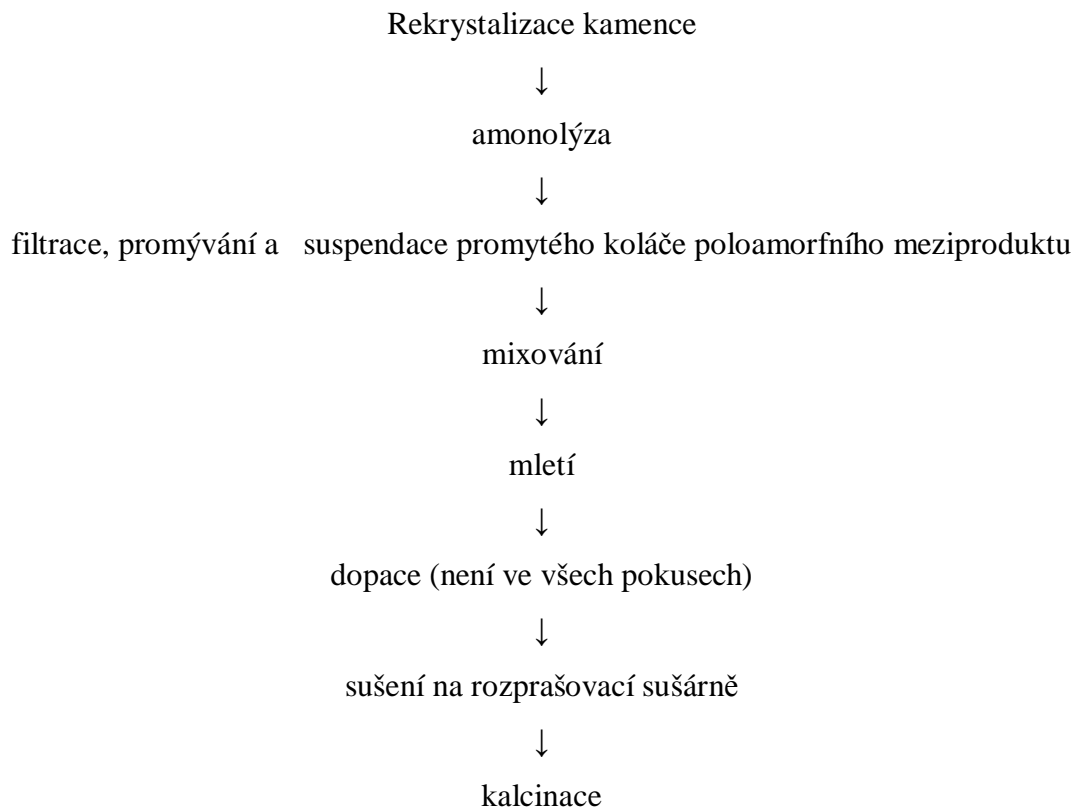
**II. Řada B** – podstatou výroby  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korundu) je kalcinace boehmitu, připraveného transformací poloamorfního meziproduktu z amonolýzy kamence.

*Schéma řešení:*



**III. Řada C** – podstatou výroby  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kalcinace poloamorfního meziproduktu z amonolýzy kamence (meziprodukt má nedokonale vyvinutou strukturu boehmitu).

*Schéma řešení:*



### 3 Metodika a popis experimentů

#### 3.1 Pracovní postupy

##### Rekrystalizace

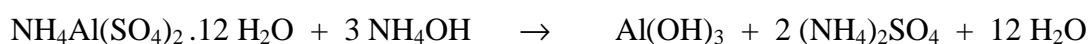
Rekrystalizace v laboratorním postupu sloužila jednak ke snížení obsahu nečistot v kamenci (zejména  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  a dalších barevných kovů), dále pak k tomu, aby ze spečeného staršího kamence byl připraven čerstvý sypký s dobře oddělenými jednotlivými krystaly, které jsou nezbytně nutné pro úspěšné provedení amonolýzy.

##### *Postup práce:*

Destilovanou vodu (3 000 cm<sup>3</sup>) jsme ohřáli na 80°C, spustili kotvové míchadlo a za stálého míchání přidali kamenec (1600 g), v případě potřeby rozdrčený na rozpustné aglomeráty. Jakmile se kamenec rozpustil, ponechali jsme roztok v prvním pokuse samovolně vychladnout, ale později jsme pro urychlení chlazení použili chladič sestavený z nádoby o objemu cca 12 dm<sup>3</sup> a přívodu a odvodu chladicího média (vody). Roztok jsme nechali zchladnout na teplotu chladicí vody. Snažili jsme se dosáhnout co možná nejnižší teploty pro vyloučení největšího možného množství krystalů. Vyloučené krystaly jsme odfiltrovali na Büchnerově nálevce. Produkt jsme rozprostřeli a nechali na vzduchu proschnout.

##### Amonolýza

Amonolýza je rozklad kamence (síranu amonno-hlinitého) 25% vodným roztokem amoniaku za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého podle rovnice:



Postup amonolýzy, vyvinutý a patentovaný ve VÚAnCh, spočívá v sypání krystalického kamence do roztoku amoniaku za stálého míchání tak, aby pevná fáze byla stále ve vznosu. Přitom dochází k reakci na povrchu krystalů suroviny a vzniká dobře filtrovatelná sraženina hydratovaného oxidu hlinitého. V ideálním případě vznikají z jednotlivých krystalů částice hydratovaného oxidu hlinitého přibližně kopírující velikost původních krystalů. Výsledná sraženina má pak hrubozrnný charakter, čímž se výrazně odlišuje od gelovitého produktu běžně prováděného srážení hlinitých solí amoniakem. Částice této sraženiny jsou ale měkké, a proto je třeba, aby je míchání při reakci udrželo ve vznosu, nebylo však příliš intenzivní,

jinak by částice byly míchadlem rozbíjeny. Také je třeba, aby amoniak byl v reakci použit v přebytku 10 - 20 % nad stechiometrii reakce, čímž je zajištěno  $\text{pH} > 8,5$ .

#### *Postup práce:*

Do kádinky o objemu 5 l jsme nalili 1 000 cm<sup>3</sup> vody. Roztok jsme za míchání ohřáli na cca 60 °C, pak jsme přidali 650 ml roztoku amoniaku o koncentraci cca 25 %, roztok jsme míchali cca 10 vteřin kotvovým míchadlem intenzitou 100 ot.min<sup>-1</sup> a pak jsme za míchání najednou přisypali 1 kg kamence. Suspenzi jsme míchali 10 min, poté jsme ji ponechali stát zakrytou 10 min. Následovala filtrace a promývání koláče 3x2500 vody.

#### **Filtrace a promývání**

Suspenzi po amonolýze jsme filtrovali přes filtrační papír označený č. 285 a koláč na filtru jsme promývali destilovanou vodou až do poklesu vodivosti filtrátu pod 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Promytí 3x2500 cm<sup>3</sup> vody bylo postačující.

#### **Mletí**

K promytému koláči jsme přidali destilovanou vodu (650 cm<sup>3</sup> vody na 880 g promytého koláče připraveného amonolýzou 1 kg kamence) mleli za účelem dezintegrace částic sraženiny po amonolýze. Mletí probíhalo v planetárním mlýně s korundovými kuličkami o průměru cca 10 mm po dobu 30 minut rychlostí 300 otáček za minutu.

#### **Transformace na boehmit**

V suspenzi vzniklé mletím jsme vodným roztokem amoniaku upravili pH na hodnotu 10,7 a suspenzi jsme 2 hodiny vařili. Var probíhal pod zpětným chladičem, abychom zamezili vypařování amoniaku ze suspenze a zahušťování suspenze. Během této doby vznikl krystalický boehmit. Poté byl ze suspenze amoniak odstraněn, a to varem suspenze na vodní lázni.

#### **Zrání (transformace) na bayerit**

K 880 g promytého koláče připraveného amonolýzou 1 kg kamence jsme přidali vodu na celkový objem 1500 cm<sup>3</sup>, suspenze jsme mixovali 30 min a poté přidali roztok amoniaku na dosažení pH 10,7. Celkový objem suspenze byl 1800 cm<sup>3</sup>. Suspenzi jsme nechali zrát 3 dny v klidu při laboratorní teplotě za vzniku bayeritu. Poté jsme suspenzi zfiltrovali a promyli.

## **Dopace**

Vyzkoušeli jsme dopaci křemíkem, hořčíkem a močovinou. Dopaci křemíkem jsme vyzkoušeli na základě informace z patentu [6], kde se píše, že přídavek solu kyseliny křemičité zabraňuje spékání částic boehmitu při kalcinaci na korund. Jako surovinu jsme použili sol obsahující 4 %  $\text{SiO}_2$ , stabilizovaný přídavkem amoniaku na pH 8 - 9, aby nedocházelo ke koagulaci. Tento sol jsme přidávali k jednotlivým typům hydratovaného oxidu hlinitého před jejich sušením. Nevýhodou této přísady je, že zvyšuje obsah Si v korundu, který je při aplikacích v keramice nežádoucí již při koncentracích v setinách %. Jako další dopant jsme použili pastu hydroxidu hořečnatého, který se obvykle přidává až k hotovému korundu při výrobě keramiky. Dopace ještě před kalcinací na korund umožňuje lepší homogenizaci.

Močovinu jsme přidávali s cílem zabránit slnutí částic při kalcinaci. Její výhodou je, že neznečišťuje výsledný korund.

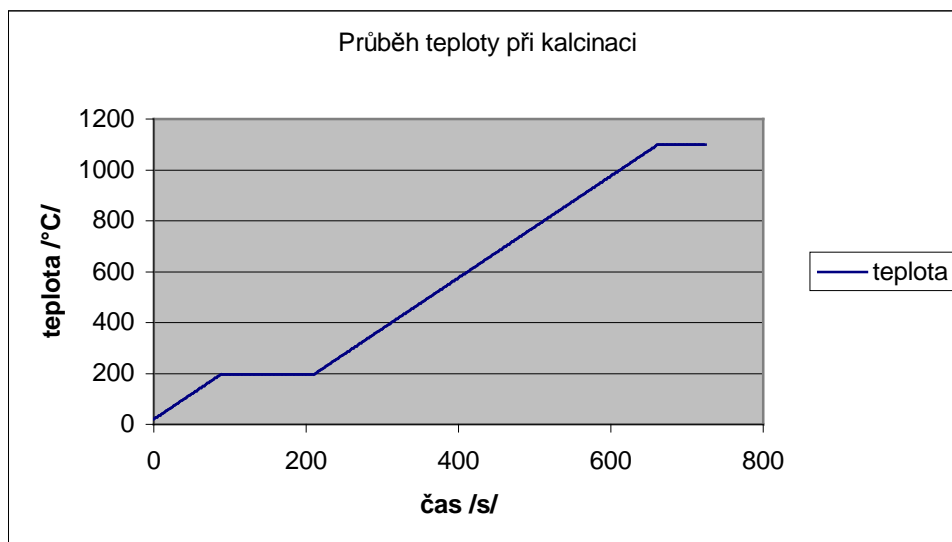
## **Sušení na rozprašovací sušárně**

Suspenzi jsme sušili na rozprašovací sušárně „NIRO“ (Příloha 2). Suspenze hydratovaného oxidu hlinitého byla čerpána peristaltickým čerpadlem, v kotoučovém atomizéru byla rozprášena na kapky a tyto kapky pak usychaly na kulové částice. Výsledný prášek byl zachycován v cyklonu a jímán. Průběh sušení jednoho z pokusů je znázorněn v Příloze 2 v tabulce 7.1, náčrt sušárny na obrázku 7.1.

## **Kalcinace**

Kalcinaci vysušených vzorků hydratovaného oxidu hlinitého jsme prováděli v peci NABER s programovatelným nárůstem teploty. Při kalcinaci jsme jednotně jsme nastavili počáteční nárůst teploty rychlostí  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na  $195\text{ }^\circ\text{C}$  s prodlevou 2 hodiny při této teplotě a poté s opět nárůstem  $2\text{ }^\circ\text{C}$  na konečnou teplotu, která se pohybovala v intervalu  $1100 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Konečná teplota a doba prodlevy při konečné teplotě byly předmětem výzkumu. Zjistili jsme, že pro vytvoření čisté korundové struktury bez příměsí jiných typů aluminy byla potřebná u každého typu hydratovaného oxidu hlinitého jiná teplota. Také přítomnost dopujících přísad měla vliv na průběh kalcinace.  $1100 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Průběh teploty při kalcinaci jednoho ze vzorků je znázorněn na Obrázku 3.1:

Obrázek 3.1: Průběh teploty při kalcinaci hydratovaného oxidu hlinitého na korund



### 3.2 Analytické metody

K charakterizaci vzorků surovin i korundu jsme využili analytické laboratoře VÚAnCh, jejichž pracovníci provedli příslušná stanovení.

Vzorky hydratovaného oxidu hlinitého i výsledné aluminy byly charakterizovány metodou RTG difrakce pro určení krystalografické struktury (XRD), u vzorků s přidávanými dopanty bylo též stanoveno chemické složení metodou RTG fluorescenční spektrometrie (XRF).

Velikost částic výsledné aluminy byla určena ze snímků řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM). Pro určení velikosti aglomerátů bylo použito měření v suspenzi metodou rozptylu laserového paprsku přístrojem Malvern po působení ultrazvuku, který měl rozdružit nepevné aglomeráty.

Měrný povrch byl stanoven měřením adsorpce kapalného dusíku. Vzorek byl navážen do trubičky a umístěn do držáku přístroje, kde vzorkem procházela plynná směs helia a dusíku konstantním průtokem. Po určité době ustálení byla trubička se vzorkem ochlazena kapalným dusíkem a z plynné směsi, procházející trubičkou, došlo k adsorpci dusíku na povrch měřeného vzorku. Tepelně vodivostní detektor zaznamenal snížení koncentrace dusíku v plynné směsi v důsledku adsorpce a úbytek dusíku ve směsi byl zaznamenán jako plocha

peaku podobně jako u chromatografických záznamů. Tato plocha byla porovnána s plochou naměřenou u standardu známého povrchu. Použitý standard byl volen tak, aby jeho plocha alespoň řádově odpovídala měřených hodnotám povrchu, čímž byla zajištěna přímá úměrnost plochy měřenému povrchu.

## 4 Výsledky

V tabulkách 3.1 až 3.3 uvádíme vlastnosti laboratorních vzorků korundu, připravených z různých typů hydratovaného oxidu hlinitého.

*Tabulka 3.1: Vlastnosti vzorků korundu připravených z bayeritu (řada A)*

Vzorek	Dopace	Kalcinace (teplota/ prodleva)	Modifikace aluminy	Spec. povrch (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Stř. vel. krystalů/agregátů (μm)
A2-6/2	ne	1200 °C/60 min	α + příměs θ	27	0,1-1, srostlé krystaly/10-20
A3-1	ne	1250 °C/60 min	α	6,6	1-2/1-10
A5-4-1	močovinou (1% roz.)	1250 °C/120 min	α	7,8	0,1-0,5/1-20

*Poznámky k tabulce:*

Velikost aglomerátů lze zmenšit mletím, a proto není tak důležitým parametrem jako velikost krystalů. Vzorek A3-1 byl před kalcinací umlet, proto se v něm nevyskytují aglomeráty nad 10 μm.

Přídavkem močoviny u vzorku A5-4-1 se podařilo poněkud snížit velikost primárních krystalů při porovnání se vzorky A3-1 i A2-6/2.

Tabulka 3.2: Vlastnosti vzorků korundu připravených z boehmitu

Vzorek	Dopace	Kalcinace (teplota/ prodleva)	Modifikace aluminy	Spec. povrch (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Stř. vel. krystalů/agregátů dle SEM- odhad (μm)
B2-5	ne	1200 °C/1 min	α	18	0,1-0,2 i větší-slinuto /10-20
B3-5/2	2,8 % SiO <sub>2</sub>	1200 °C/1 min	θ (více) + α	125,6	0,1 nejasně odděl. /10
B3-5/3	2,8 % SiO <sub>2</sub>	1200 °C/60 min	α + θ (1:1)	98	0,1 nejasně odděl. /10
B4-5	ne	1200 °C/1 min	α	17,4	0,1-0,2 i větší-slinuto /10
B5-5	1,6 % SiO <sub>2</sub>	1200 °C/60 min	α + příměs θ	16	0,1 málo slinuto /10
B6-5	0,599 % SiO <sub>2</sub>	1200 °C/60 min	α + stopy θ	16,2	0,1-0,2 část. slinuto /10
B7-5	0,128 % SiO <sub>2</sub>	1200 °C/60 min	α	15,7	0,1-0,2 část. slinuto/10
B8-5	0,04 % MgO	1200 °C/60 min	α	6,3	0,2-0,5 i větší, dosti slinuto /10-20
B9-5	0,38 % MgO	1200 °C/60 min	α + stopy spinelu MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,9	0,2-05, i větší, dosti slinuto /10-20

*Poznámky k tabulce:*

U vzorků B3 až B7, lišících se obsahem SiO<sub>2</sub>, bylo při kalcinaci za stejných podmínek (s konečnou teplotou 1 200 °C a prodlevou při této teplotě 60 min) patrné, že obsah korundu (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) roste a obsah příměsi θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klesá se snižujícím se obsahem SiO<sub>2</sub>. Přítomnost SiO<sub>2</sub> tedy ztěžuje kalcinaci boehmitu na korund.

U vzorků B3-5/2 a B3-5/3 s nejvyšším obsahem SiO<sub>2</sub>, které nebyly dostatečně vykalcinovány, souvisí nejasné oddělení částic s přechodovou strukturou θ-aluminy, nejedná se o slinutí.

U vzorků B5-5 až B7-5 je vidět, že přídavek SiO<sub>2</sub> solu skutečně zabraňuje slinutí při kalcinaci na korund. Stupeň slinutí roste v řadě B5-5 < B6-5 < B7-5 < B4-5. Vyšší obsah SiO<sub>2</sub> znamená menší slinutí a obráceně.

Vzorky B8-5 a B9-5 jsou z hlediska slinutí spíše horší než vzorek B2-5, resp. B4-5, které neobsahují žádné dopační příměsi, a je tedy vidět, že MgO nezabraňuje slinutí při kalcinaci a naopak prodloužení doby kalcinace při konečné teplotě z 1 min na 60 min vedlo ke zhoršení slinutí.

Ve vzorcích B8-5 a B9-5 jsou kromě velkých kulových aglomerátů, vzniklých sušením v rozprašovací sušárně, přítomny též malé částice, pravděpodobně MgO. U vzorku B9-5, kde

byla pasta dána před mletím, jsou dosti homogenně rozptýleny, zatímco u vzorku B8-5, kde byla pasta jen rozmíchána před sušením, je distribuce těchto částic nerovnoměrná.

Tabulka 3.3: Vlastnosti vzorků korundu připravených z poloamorfního meziprojektu

Vzorek	Dopace	Kalcinace (teplota/ prodleva)	Modifikace aluminy	Spec. povrch ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Stř. vel. krystalů/agregátů ( $\mu\text{m}$ )
C1-4	ne	1200 °C/1 min	$\alpha$	14,9	0,1-0,2 i větší, slinuto/10-20
C2-4	2,8 % $\text{SiO}_2$	1200 °C/60 min	$\alpha$ + příměs $\theta$	50	0,1 nejasně odděl. /10-20
C3-4	0,29 % $\text{MgO}$	1200 °C/60 min	$\alpha$ + stopy spinelu $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	6,6	0,2-0,5 i větší, hodně slinuto/10-20

Poznámky k tabulce:

Vzorek C1-4, připravený kalcinací poloamorfního meziprojektu nedokonale vyvinuté boehmitické struktury bez dopace, je z hlediska velikosti částic velmi podobný vzorkům B2-5 a B4-5, kalcinovaným z dobře vyvinutého boehmitu rovněž bez dopace.

Vzorek C2-4 je opět velmi podobný vzorkům B3-5/2 a B3-5/3, které obsahují stejné procento  $\text{SiO}_2$ .

Vzorek C3-4 je velmi podobný vzorkům B8-5 a B9-5, dopovaným  $\text{MgO}$  a kalcinovaným za stejných podmínek.

## 5 Závěr a diskuse

Bylo zjištěno, že konečná teplota i doba prodlevy, nutná pro vytvoření korundové struktury, se liší podle struktury výchozího hydratovaného oxidu hlinitého i obsahu dopantů. Z boehmitu bez dopantů byl získán čistý korund kalcinací na 1 200 °C s pouhou 1 min prodlevy, přičemž je nutno uvážit ještě dobu, po kterou se tato teplota (nebo jen o málo nižší) v peci udržuje při samovolném chladnutí v uzavřeném prostoru. Dvířka horké pece nelze otevřít, aby nepopraskala vyzdívka.

Pokud byl k boehmitu přidán  $\text{SiO}_2$ , s jeho rostoucím obsahem bylo nutno kalcinovat na vyšší teplotu, resp. s delší prodlevou. Obsah 0,13 %  $\text{SiO}_2$  ještě nevedl ke zhoršení podmínek kalcinace, avšak při obsahu 2,8 %  $\text{SiO}_2$  bylo nutno dosáhnout 1 250 °C s prodlevou 60 min.

Stejně jako boehmit se při kalcinaci choval i poloamorfní hydratovaný oxid hlinitý s nedokonale vyvinutou boehmitickou strukturou. Pokud byl korund připravován z bayeritu, nestačila pro vytvoření čisté korundové struktury teplota 1 200 °C ani při prodlevě 60 min a bylo třeba konečnou teplotu zvýšit na 1 250 °C s prodlevou 60 min. Velikost primárních krystalů aluminy závisela na výchozí struktuře. Z porovnání SEM snímků je vidět, že nejsou významné rozdíly ve velikosti primárních krystalů mezi vzorky připravenými z poloamorfního boehmitického polotovaru a z dobře vyvinutého boehmitu. Transformace na boehmit nemá technologický význam.

Velmi malé krystaly (100 - 200 nm) byly získány z výchozí struktury boehmitovského typu, ať již byla dobře vyvinuta povařením s amoniakem nebo se jednalo o poloamorfní vzorek boehmitického charakteru. Vzorky boehmitu dopované SiO<sub>2</sub> poskytly primární krystaly nejmenší velikosti (100 nm).

Přítomnost SiO<sub>2</sub> skutečně zabraňuje slnutí při kalcinaci, ale pro aplikace v korundové keramice je tato příměs nežádoucí, takže ji nelze používat. Naopak MgO nemá pozitivní účinek z hlediska velikosti krystalů korundu, ale je vítanou dopační příměsí při výrobě keramiky a z hlediska homogenity distribuce je výhodné jej do vzorku zabudovat ještě před kalcinací, nejlépe před mletím suspenze hydratovaného oxidu hlinitého.

Z bayeritu vznikají podstatně větší primární krystaly než z boehmitu. Korund získaný kalcinací bayeritu obsahoval primární krystaly o velikosti až 1 μm.

Přídavkem močoviny se podařilo snížit velikost krystalů bayeritu. Dá se očekávat, že dopace močovinou se osvědčí i u vzorků boehmitu a poloamorfního meziprojektu. Velké agregáty kulového tvaru na SEM snímcích vznikají při sušení umleté suspenze v rozprašovací sušárně.

Závěrem lze prohlásit, že tím technologicky nejjednodušším způsobem, kalcinací amorfního hydratovaného oxidu hlinitého bez další strukturní transformace a bez přídavku dopantů, lze dosáhnout velikosti krystalů α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korundu), udávané jako oblast nanomateriálů, tedy 100 – 200 nm.

Předložená práce ukázala, jak lze připravit korund s velikostí krystalů z oblasti nanočástic. Dosažené výsledky budou použity při dalším řešení projektu ve VÚAnCh.

## 6 Seznam použité literatury

1. REMY, H. *Anorganická chemie I*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1961.
2. GAŽO, J. a kol. *Všeobecná a anorganická chémia*. Bratislava: ALFA, 1978
3. KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology* 2. Willey-Interscience, 3. Ed., 1978.
4. JÍLEK, A., KOŤA, J. *Vážková analýza a elektroanalýza II*. Praha: Technicko-vědecké vydavatelství, 1951.
5. TOKAROVÁ V., BEZUCHA P., KROPÁČEK P., FORST Z., PETRÁK M., ZATLOUKAL J.: *Patent č. 290 158*.
6. *US 6048577*
7. KOTEK V. *Korundový materiál AG 202 pro progresivní aplikace*. Sklář a keramik, 45, č. 1, str. 8-11, 1995.
8. HLOŽNÝ L. A KOL. *Zpráva VÚAnCh VZ-E-1206*, 1986.
9. <<http://www.diamo.cz>>

## 7 Přílohy

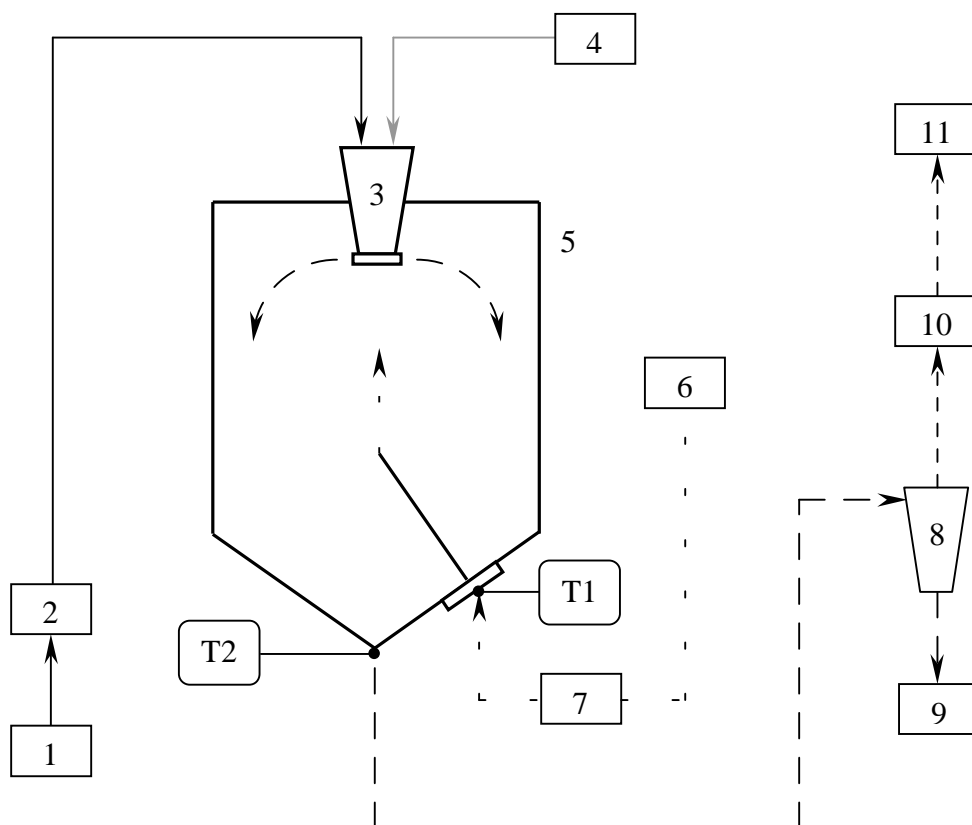
### 7.1 Příloha 1: Diamo, s. p.

#### **DIAMO, s. p., Stráž pod Ralskem**

Diamo, s. p. je právním pokračovatelem Československého uranového průmyslu, a v současné době je jedinou organizací v České republice, zabývající těžbou a zpracováním uranových rud a zahlazováním následků po těchto činnostech. Od konce roku 2001 provádí také zahlazování následků po těžbě a zpracování polymetalických rud, neboť se stal nástupnickou organizací Rudných dolů Příbram. Od roku 2002 se státní podnik podílí na likvidačních a sanačních pracích po těžbě černého uhlí v ostravsko-karvinské pánvi, v Rosicko-oslavanské pánvi a v oblasti lignitových dolů Hodonín.

## 7.2 Příloha 2: Rozprašovací sušárna

Obrázek 7.1: Rozprašovací sušárna NIRO ATOMIZER, Copenhagen – Denmark, No. 1482



### Legenda:

- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1 - zásobní nádoba s vodnou suspenzí AlOOH                          | ————— vodná suspenze AlOOH        |
| 2 - peristaltické čerpadlo  | ————— tlakový vzduch              |
| 3 - NIRO atomizér   | - - - - - sušina AlOOH (boehmitu) |
| 4 - kompresor   | - - - - - zemní plyn a spaliny    |
| 5 - tělo rozprašovací sušárny NIRO                                  | - - - - - odplyn                  |
| 6 - přívod zemního plynu  |                                   |
| 7 - zařízení pro spalování zemního plynu                            |                                   |
| 8 - cyklónový třídíč  |                                   |
| 9 - produkt - sušina  |                                   |
| 10 - filtr  |                                   |
| 11 - odťah, komín   |                                   |
| T1 - teplotní sonda 1 ( $t_1 = 490 - 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) |                                   |
| T2 - teplotní sonda 2 ( $t_2 = 100 - 110 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) |                                   |

Tabulka 7.1: Průběh sušení vzorku bayeritu z 19. 5. 2004

Čas	min	t (vstup)	t (výstup)	Čerpadlo (ot..min <sup>-1</sup> )	Objem vzorku	Poznámky
13.20	0	20	20	-	-	zahájení vytápění
13.32	12	442	111,1	6	-	vstříkování vody
13.42	22	449	113,4	15	2000	vstřík vzorku
13.44	24	449	109,1	14	1600	odběr vzorku
13.48	28	440	110,4	14	1200	
14.03	43	429	109,5	14	200	
14.06	46	432	109,2	14	0	vstřík vody
14.14	54	-	-	-	-	ukončení sušení

### 7.3 Příloha 3: Vybrané SEM snímky vzorků korundu

#### **Vzorek B2-5-5 řady B**

Příprava: kalcinace boehmitu

Výsledná struktura: korund

Podmínky kalcinace: 1200 °C, 1 min nastavená prodleva při konečné teplotě

Měrný povrch: 18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

Pozorování: na snímcích jsou patrné kulové aglomeráty vzniklé sušením v rozprašovací sušárně před kalcinací.

#### **Vzorek C1-4 řady C**

Příprava: kalcinace poloamorfního meziprojektu

Výsledná struktura: korund

Podmínky kalcinace: 1 200 °C, 1 min nastavená prodleva při konečné teplotě

Měrný povrch: 14,9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

#### **Vzorek A3-1 řady A**

Příprava: kalcinace umletého bayeritu

Výsledná struktura: korund

Podmínky kalcinace: 1 250 °C, 2 hod nastavená prodleva při konečné teplotě

Měrný povrch: 6,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

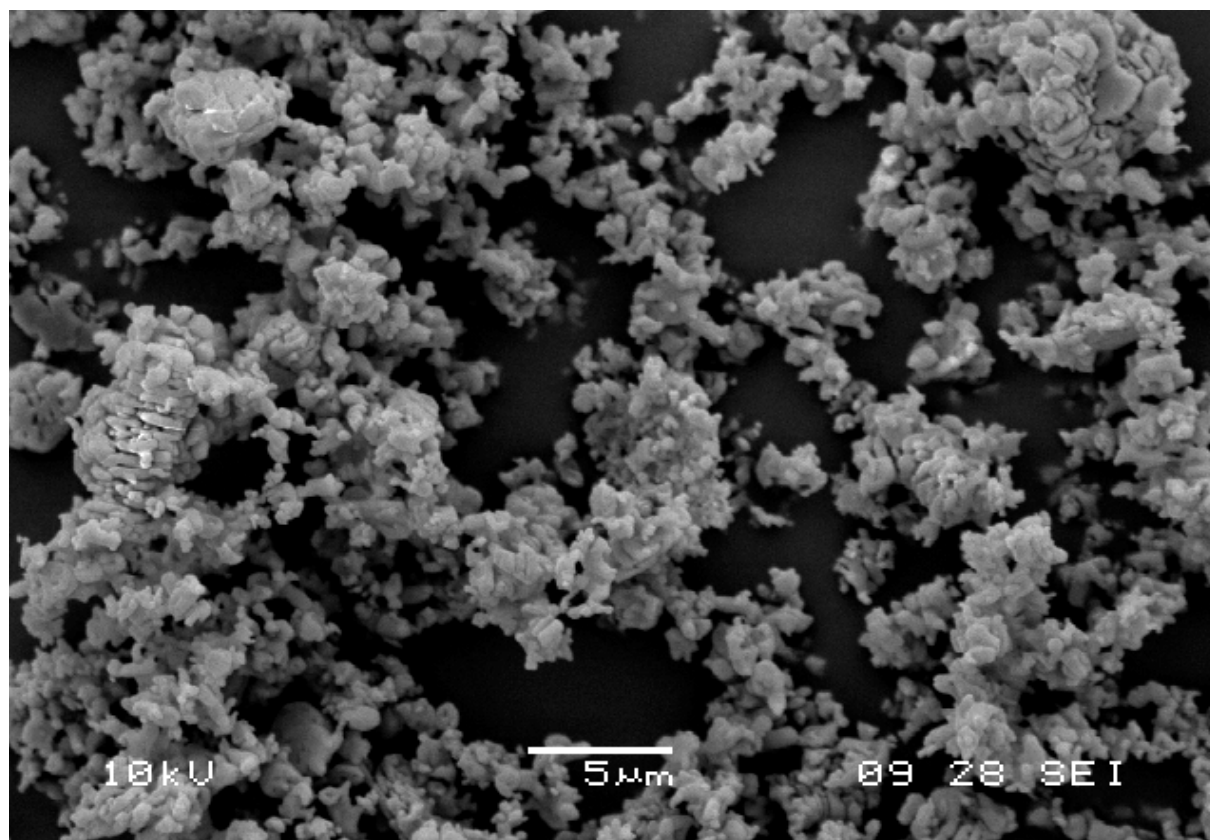
### Vzorek A5-4-1 řady A

Příprava: kalcinace bayeritu, dopace močovinou

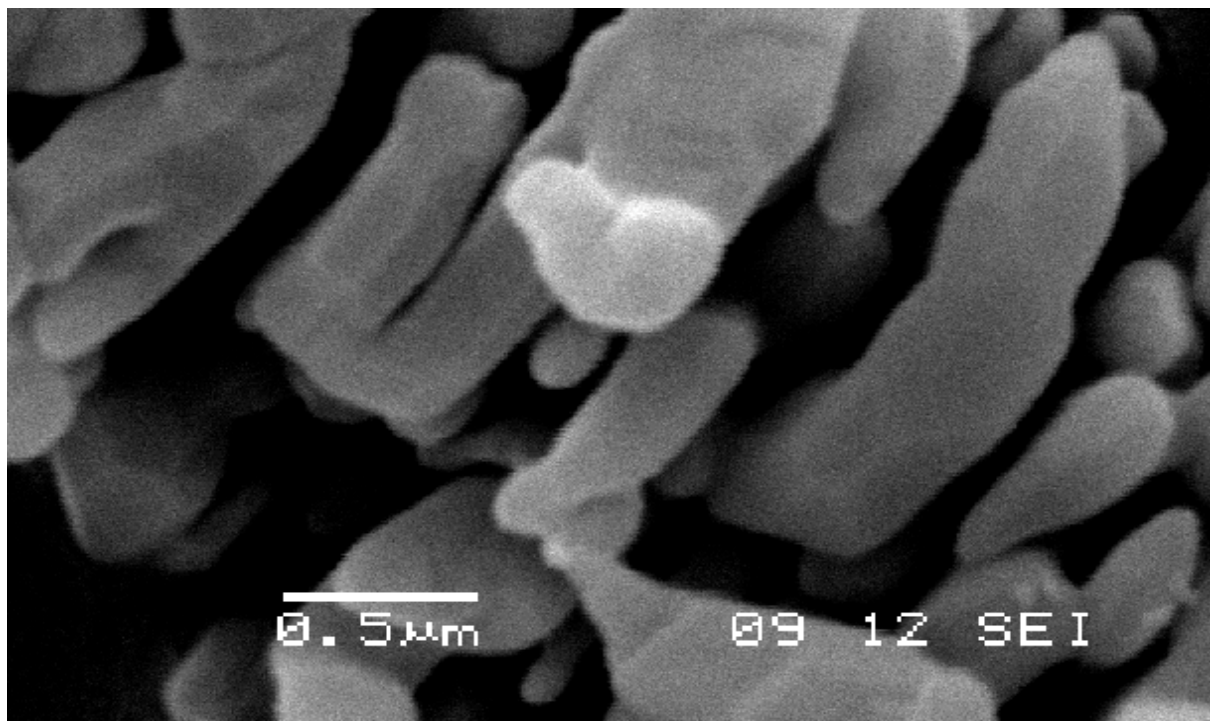
Výsledná struktura: korund

Podmínky kalcinace: 1 250 °C, 2 hod nastavená prodleva při konečné teplotě

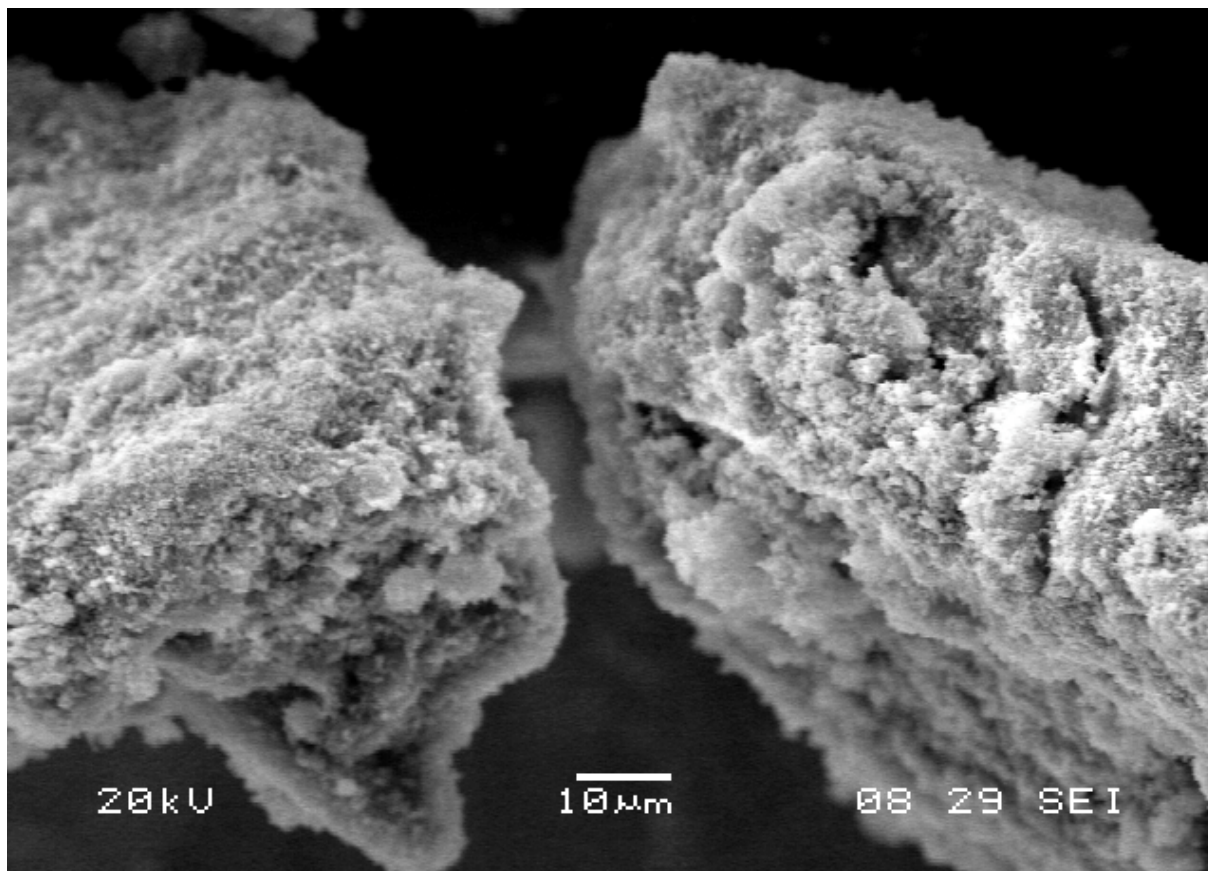
Měrný povrch: 7,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>



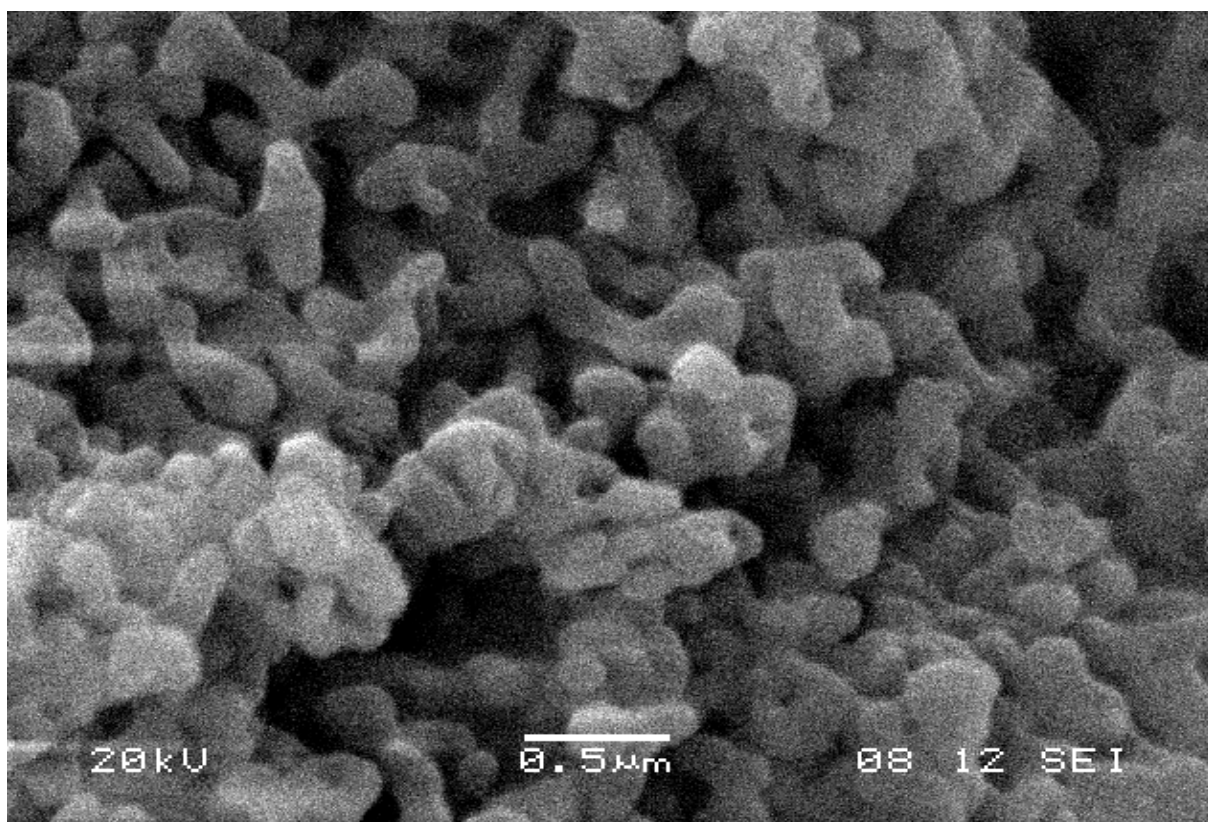
Vzorek A3-1, zvětšeno 3 000x



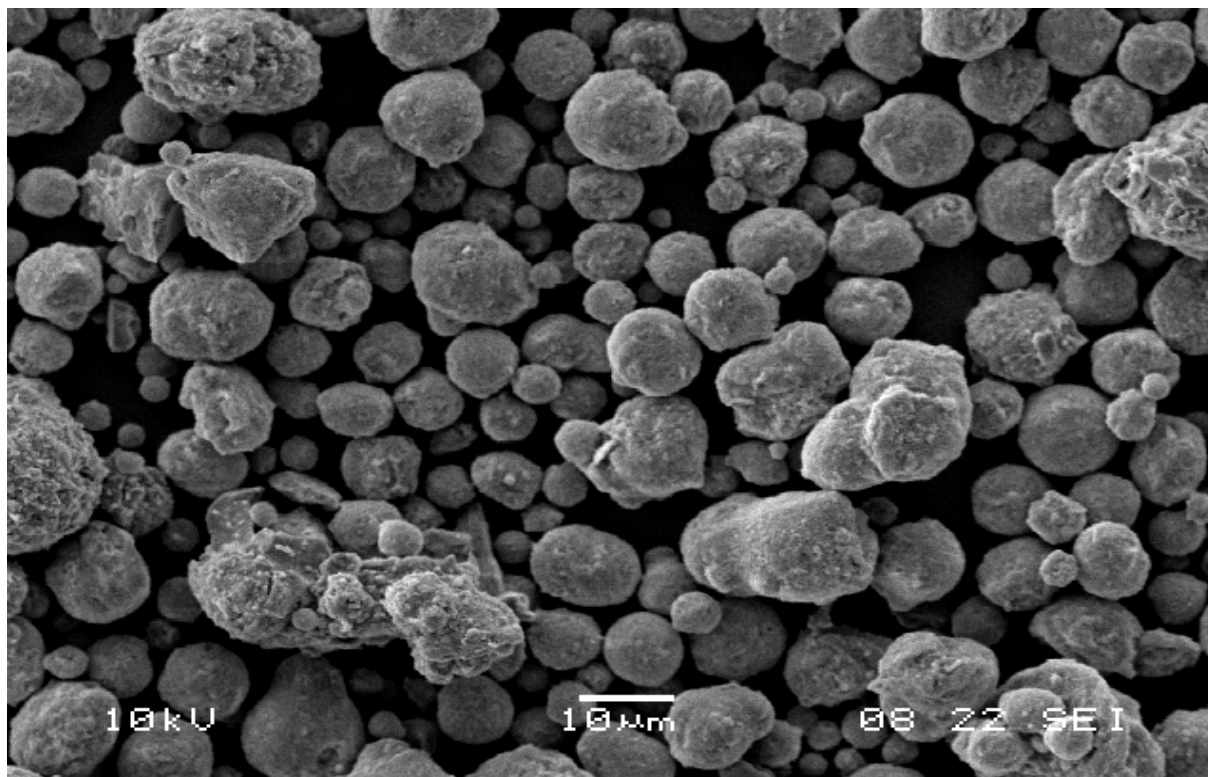
*Vzorek A3-1, zvětšeno 30 000x*



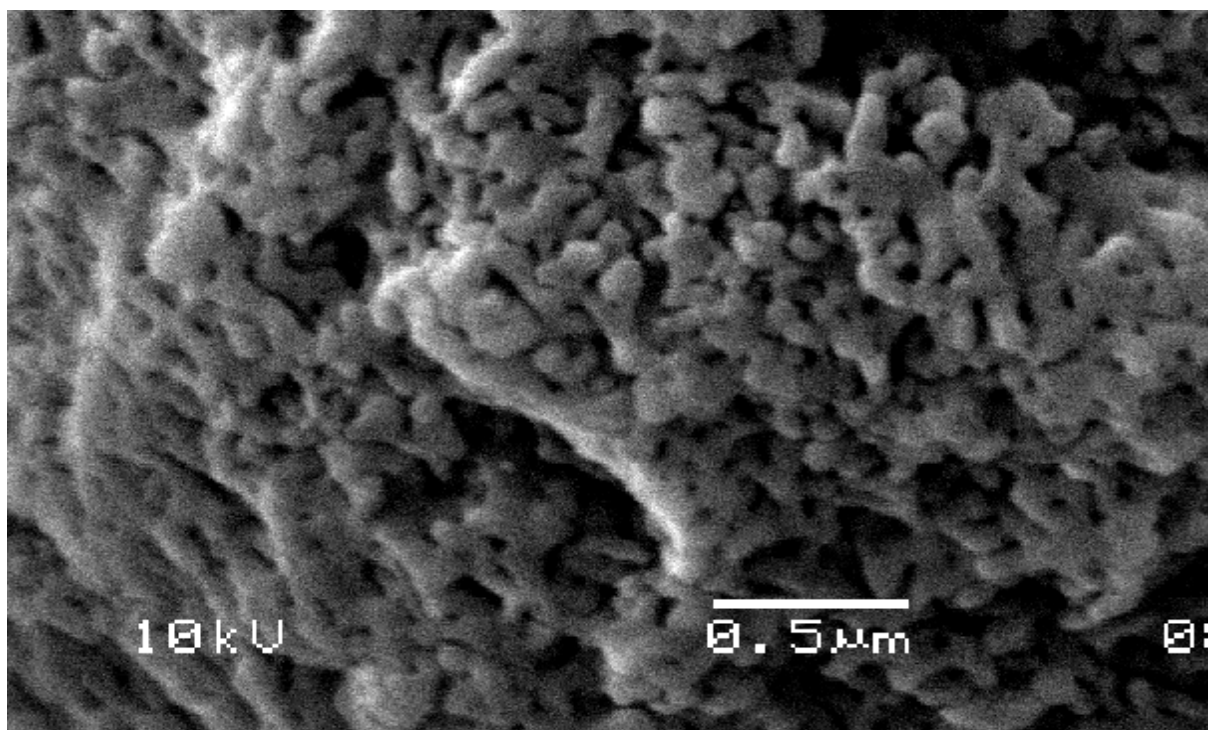
*Vzorek A5-4-1, zvětšeno 1000x*



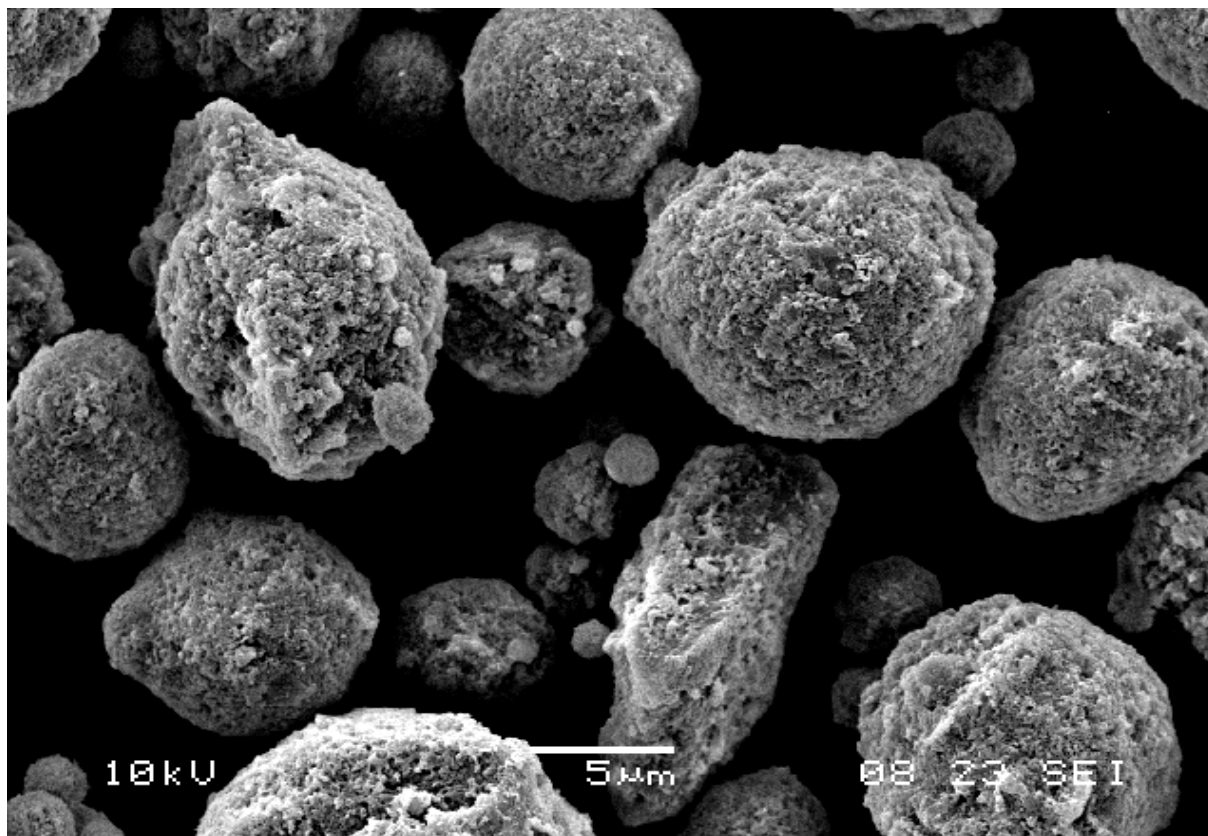
*Vzorek A5-4-1, zvětšeno 30 000x*



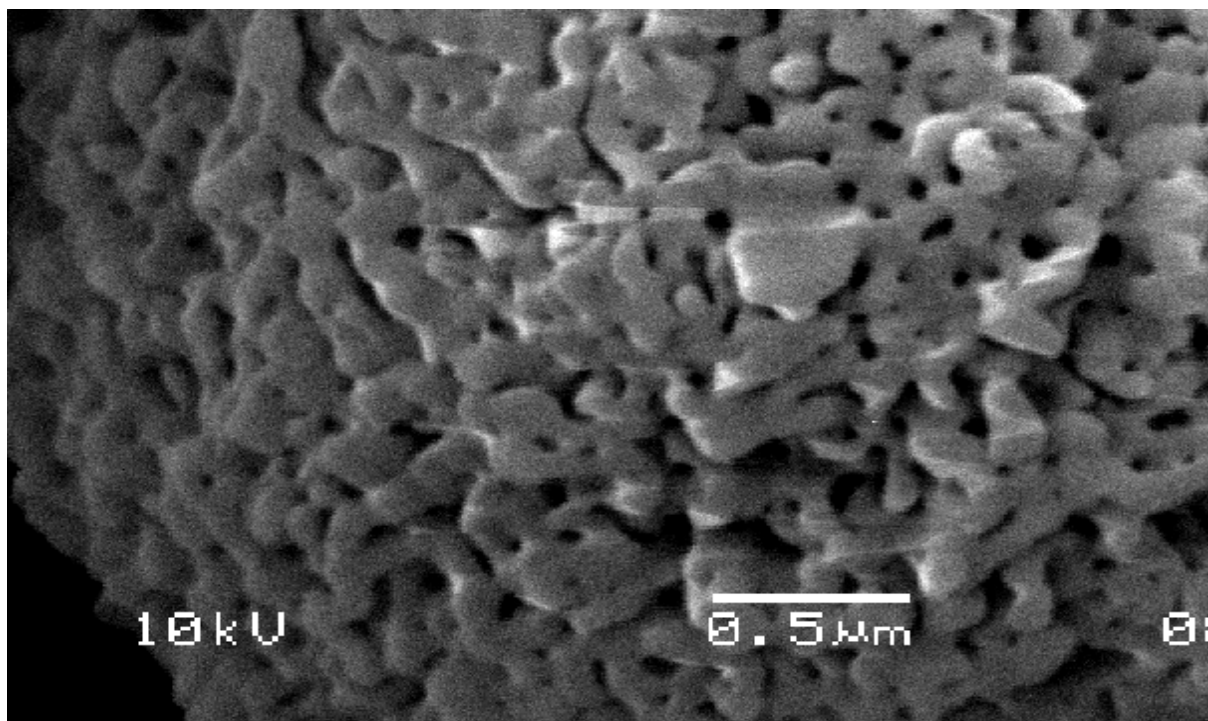
Vzorek B2-5-5, zvětšeno 1 000x



Vzorek B2-5-5, zvětšeno 30 000x



*Vzorek C1-4, zvětšeno 3 000x*



*Vzorek C1-4, zvětšeno 30 000x*