

# بررسی مکانیزم عملکرد و روش‌های تولید کاتالیست‌های جذب و احیاء گاز $NO_x$ (NSR)

محسن سعیدی، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Saeidi.mohsen@Gmail.com

**چکیده:** کاتالیست‌های جذب و احیاء گاز  $NO_x$  (NSR) جهت بدام انداختن و حذف گاز آلاینده  $NO_x$  که عموماً از سوختن سوخت‌های فسیلی بویژه در خودروها حاصل می‌شود، تولید و توسعه یافتند. کاتالیست‌های NSR تحت شرایط چرخه‌ای سوخت رقیق و سوخت غلیظ کار می‌کنند. در شرایط سوخت رقیق اکسیژن اضافی وجود دارد و  $NO_x$  بر روی کاتالیست جذب می‌شود و در شرایط سوخت غلیظ که احیاگرها حضور دارند،  $NO_x$  احیاء می‌شود. در حقیقت کاتالیست NSR می‌بایست دارای مکان‌هایی برای جذب  $NO_x$  (ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و فلزات قلیایی) و مکان‌هایی برای اکسیداسیون / احیاء  $NO_x$  (فلزات گرانبها) باشد. یکی از متداول‌ترین کاتالیست‌های NSR مورد استفاده، کاتالیست Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است. مکانیزم عملکرد این کاتالیست‌ها شامل پنج مرحله است، که به تفصیل بحث شده است. خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌ها به شدت با مراحل تهیه آنها و کیفیت مواد اولیه تغییر می‌یابد. انتخاب روش آزمایشگاهی برای تهیه کاتالیست به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مورد نظر در ترکیب نهایی بستگی دارد. در این مقاله، تعدادی از روش‌های مهم و نوین مانند تلقیح، سل-ژل، پاپرولیز اسپری شعله، هم رسوبی و تولید با استفاده از تمپلیت‌های پلیمری مورد بحث قرار گرفته‌اند.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست NSR، جذب و احیاء گاز  $NO_x$ ، مکانیزم عملکرد، تلقیح، سل-ژل، هم رسوبی.

## ۱- مقدمه

در میان تمامی آلاینده‌های محیط زیست شناخته شده، گازهای NO و NO<sub>2</sub> (که معمولاً گاز NO<sub>x</sub> اطلاق می‌شوند) حین اشتعال سوخت‌های فسیلی در منابع ثابت و متحرک نظیر وسایط نقلیه، هواپیماها، نیروگاه‌ها، کارخانه‌های تولید اسید نیتریک و صنایع دیگر ایجاد می‌شوند [۱]. یکی از رقابت‌های اصلی در حوزه کاتالیست‌ها، حذف گازهای مضر منتشره از موتورهای درون سوز است. بویژه، احیاء  $NO_x$  حاوی اکسیژن اضافی در ترکیب گاز خروجی از اگزوز، دشوار است [۲]. ایجاد لایه اوزنی در سطح زمین توسط انتشار گاز  $NO_x$  از موتورهایی با سوخت رقیق<sup>۱</sup> و موتورهای دیزلی، مهمترین دلیل تحقیق درباره احیاء  $NO_x$  در حالت سوخت رقیق است. چندین تکنولوژی جهت احیاء گاز  $NO_x$  توسعه یافتند که شامل گردش مجدد گاز اگزوز (EGR) با تله‌های ذره‌ای پیشرفته، احیاء کاتالیستی انتخابی (SCR) با آمونیاک یا اوره، SCR پایدار با هیدروکربن‌ها (HC) و ذخیره سازی و احیاء  $NO_x$  (NSR) هستند [۳]. از دهه ۱۹۹۰ که اولین گزارشات پیرامون تکنولوژی NSR توسط شرکت تویوتا<sup>۵</sup> منتشر شد، چندین گروه تحقیقاتی بر روی شناخت مکانیزم چرخه‌های جذب و احیاء  $NO_x$  متمرکز شدند. سیستم کاتالیستی که بیشترین مطالعات بر روی آن صورت گرفته است از BaO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (به عنوان پایه کاتالیست) تشکیل شده است [۲].

<sup>1</sup> Lean Burn

<sup>2</sup> Exhaust Gas Recirculation

<sup>3</sup> Selective Catalytic Reduction

<sup>4</sup> NO<sub>x</sub> Storage and Reduction

<sup>5</sup> Toyota



کاتالیست‌های NSR می‌توانند NO<sub>x</sub> خروجی تحت شرایط سوخت رقیق را روی فلزات قلیایی/قلیایی خاکی به صورت نیترات‌های فلزی بدام ببندازند. بازیابی تله NO<sub>x</sub> در شرایط سوخت غلیظ<sup>۱</sup> روی می‌دهد که نیترات‌های فلزی تجزیه شده و NO<sub>x</sub> آزاد شده به نیتروژن احیاء می‌شود [۴]. چندین مدل برای تفسیر مکانیزم‌های جذب NO<sub>x</sub> وجود دارد. عموماً مکانیزم جذب NO<sub>x</sub> تک مکانی<sup>۲</sup> در مدل‌های کینتیکی بکار گرفته شده است. به علاوه، بیان شده است که مکان‌های جذب سطحی و حجمی بر روی فاز BaO، نرخ نفوذ مختلفی دارند که اکتیویته‌های متفاوتی را نیز ایجاد می‌کند [۵].

توسعه و پیشرفت تکنولوژی کاتالیستی، وابسته به سنتز، ویژگی‌های مواد کاتالیستی، درک مکانیزم واکنش‌ها و سرانجام تولید کاتالیست مهندسی است [۶]. در این مقاله مکانیزم عملکرد کاتالیست‌های NSR بررسی شده و برخی از روش‌های تولید این کاتالیست بیان شده است، اما در مرتبط کردن خواص مواد با مکانیزم کاتالیست و کارایی آن تلاش اندکی صورت گرفته است.

## ۲- کاتالیست‌های حذف NO<sub>x</sub> و انواع آنها

در شرایط سوخت رقیق، کاتالیست‌های سه جانبه سنتی برای حذف NO<sub>x</sub> کارایی ندارند و محققان برای حذف NO<sub>x</sub> از محیط اکسید کننده به رقابت پرداختند. NO<sub>x</sub> عمدتاً به سه روش می‌تواند از خروجی موتورهای سوخت رقیق حذف شود:

۱. تجزیه مستقیم NO:
۲. احیای کاتالیستی انتخابی (SCR):
۳. ذخیره سازی و احیای گاز NO<sub>x</sub> (NSR).

روش اول بدون هیچ گونه احیاگری روی می‌دهد، اگرچه تجزیه مستقیم NO به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است ( $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = -86.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) اما این واکنش انرژی فعالسازی نسبتاً بالایی دارد.

Cu - Zeolite بهترین کاتالیست برای تجزیه NO<sub>x</sub> است، اما اکتیویته آن بسیار ضعیف است. فرایند دوم، SCR، احیای انتخابی NO با احیاگرها (مانند H<sub>2</sub>، هیدروکربن‌ها (HC) و NH<sub>3</sub>/اوره) در حضور اکسیژن اضافی است. مشکلات ذاتی HC-SCRها اکتیویته کم، محدوده دمایی باریک و عمر ناکافی آنها است. از سوی دیگر SCR - NH<sub>3</sub>/اوره یکی از کاتالیست‌های متداول در تجزیه NO<sub>x</sub> است و برای وسایط نقلیه سنگین ارجحیت دارد. پیاده سازی تکنولوژی SCR در موتورهای دیزل سیستم پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که شامل کاتالیست اکسیداسیون دیزل، واحد تقسیم کننده NH<sub>3</sub>، کاتالیست SCR و نهایتاً کاتالیست اکسیداسیون NH<sub>3</sub> می‌شود. برای تولید NH<sub>3</sub>، اوره معمولاً در یک تانکر اضافه ذخیره شده و پس از ورود به لوله خروجی هیدرولیز می‌گردد. Daimlerchrysler از سال ۲۰۰۵ تاکنون کاتالیست SCR - اوره را بر اساس سیستم پس عملیاتی جهت دستیابی به استاندارد EPA2010 و Euro V (2009) در کامیون‌های سنگین تحت نام تکنولوژی BlueTec در مقیاس تجاری تولید می‌کند. با این حال، حمل اوره به عنوان منبع NH<sub>3</sub> روی خودرو مشکل ساز بوده و افزودن احیاگر خارجی مقرون بصره نیست.

تکنولوژی پس عملیاتی مؤثر در موتورهای دیزلی و بنزینی NSR است، که مشهورترین تکنولوژی کاهش آلودگی NO<sub>x</sub> و تکنولوژی کاتالیستی انتخابی است. این کاتالیست‌ها تحت عنوان "تله NO<sub>x</sub> (LNT)"<sup>۳</sup> یا "کاتالیست‌های جاذب NO<sub>x</sub> (NAC)"<sup>۴</sup> نیز شناخته می‌شوند [۶].

<sup>1</sup> Fuel Rich Conditions

<sup>2</sup> Single-Site

<sup>3</sup> Lean NO<sub>x</sub> Trap

<sup>4</sup> NO<sub>x</sub> Adsorber Catalysts



## ۲-۱- کاتالیست‌های NSR و مشخصات عمومی آنها

کاتالیست‌های جذب - احیاء  $\text{NO}_x$  تحت شرایط چرخه‌ای سوخت رقیق و سوخت غلیظ کار می‌کنند. در شرایط سوخت رقیق که اکسیژن اضافی وجود دارد (یعنی  $\lambda > 1$ ؛  $\lambda$  عددی است مرسوم جهت تعریف نرخ هوا به سوخت حین احتراق، در شرایط استوکیومتری (نرخ هوا به سوخت ۱۴/۷ به ۱)  $\lambda = 1$  است)،  $\text{NO}_x$  روی کاتالیست جذب می‌شود و در شرایط سوخت غلیظ که احیاگرها حضور دارند ( $\lambda < 1$ )،  $\text{NO}_x$  احیاء می‌شود. در حقیقت کاتالیست NSR می‌بایست دارای مکان‌هایی برای جذب  $\text{NO}_x$  (ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و فلزات قلیایی) و مکان‌هایی برای اکسیداسیون / احیاء  $\text{NO}_x$  (فلزات گرانبها) باشد [۶]. یکی از معمولی‌ترین فرمولاسیون‌های کاتالیست‌های NSR مورد استفاده  $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$  است [۷و۸].

## ۲-۲- شیمی فیزیک واکنش‌های NSR

جذب سطحی پدیده‌ای است که در آن مولکول‌های فاز سیال (مثلاً گاز) بوسیله تماس با سطح جامد در سطح جذب می‌شوند. جذب در نتیجه نیروی بین مولکول‌های گاز و جامد ایجاد می‌شود. این نیروها بر دو قسم هستند، فیزیکی و شیمیایی که به ترتیب تحت عنوان جذب فیزیکی و جذب شیمیایی شناخته شده‌اند. معمولاً هر دو پدیده بطور همزمان ولی با شدت متفاوت، اتفاق می‌افتند. تحت شرایط عملیاتی ویژه از نظر فشار، دما و نوع گاز، جذب شیمیایی یا فیزیکی نسبت به یکدیگر قابل صرف نظر کردن هستند. این موضوع به لحاظ عملی سبب می‌شود که تنها یکی از جذب‌های شیمیایی یا فیزیکی اتفاق بیفتد.

جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی بطور قابل ملاحظه‌ای کندتر است. در جذب فیزیکی باندهای مشترک مولکول گاز و سطح جامد نسبت به نوع این باند در جذب شیمیایی ضعیف‌ترند. تئوری کاتالیستی حول محور نقاط فعال دور می‌زند. این نقاط، مکان‌هایی هستند که در آنها نیروهای الکترواستاتیکی در بهترین وضع به منظور انجام واکنش‌های کاتالیستی قرار گرفته‌اند. این مطلب با بیان یک مثال روشن می‌شود.

$\text{CO}$  و  $\text{O}_2$  هر دو جذب کاتالیست می‌شوند و بخاطر تماس و چرخش مولکول براحتی با یکدیگر واکنش می‌دهند. این فرایند جذب، در نتیجه تضعیف پیوند اتمی در مولکول‌های  $\text{CO}$ ، در اثر انتقال انرژی آن به سطح کاتالیست حاصل می‌شود. بنابراین اتم‌های مولکول جذب شده با نیروی پیوندی ضعیفی به یکدیگر چسبیده و به راحتی جذب مولکول دیگری مثل مولکول اکسیژن می‌شوند. بنابراین واکنش میان  $\text{CO}$  و  $\text{O}_2$  آسان و بسیار سریع اتفاق می‌افتد. نیاز اصلی چنین کاتالیستی جذب شیمیایی سطحی مولکول‌ها در محدوده دمایی مناسب است. محصولات بوجود آمده که به سطح انرژی پایین تری نسبت به واکنش‌دهنده‌ها نزول پیدا کرده‌اند، می‌بایست در همین دما از سطح کاتالیست دفع شده و نقاط فعال را برای واکنش‌های بعدی آزاد بگذارند. اجزائی که به شدت جذب نقاط فعال شده و از این نقاط رها نمی‌شوند، ممکن است واکنش‌ها را محدود سازند. به این عمل اصطلاحاً مسمومیت کاتالیستی<sup>۱</sup> می‌گویند. مولکول‌های قطبی قوی، به شدت جذب سطح کاتالیزور می‌شوند، در حالیکه مولکول‌های قطبی ضعیف به راحتی از سطح آن جدا می‌شوند و اکسیدهای فلزی کاتالیست را رها می‌سازند.

منطقی است اگر بگوییم مولکول‌های  $\text{CO}$  براحتی روی کاتالیست تجمع می‌کنند. چرا که مولکول‌های  $\text{CO}$  به شدت قطبی هستند. در مقابل مولکول‌های  $\text{CO}_2$  خاصیت قطبی ضعیفی دارند و براحتی از سطح کاتالیست جدا می‌شوند. متأسفانه مولکول‌های  $\text{CO}$  قطبی‌تر از مولکول‌های  $\text{O}_2$  هستند و در شرایط سوخت غلیظ، سطوح فعال را اشغال نموده و از جذب مولکول‌های اکسیژن جلوگیری می‌نمایند و در نتیجه واکنش‌ها را کند می‌سازند. معمولاً به این عمل مسمومیت کاتالیستی ناشی از مولکول‌های  $\text{CO}$  اطلاق می‌شود. هیدروکربن‌ها به سختی در واکنش‌های کاتالیستی شرکت می‌کنند. به عنوان مثال متان مولکولی غیرقطبی

<sup>1</sup> Catalyst Poisoning

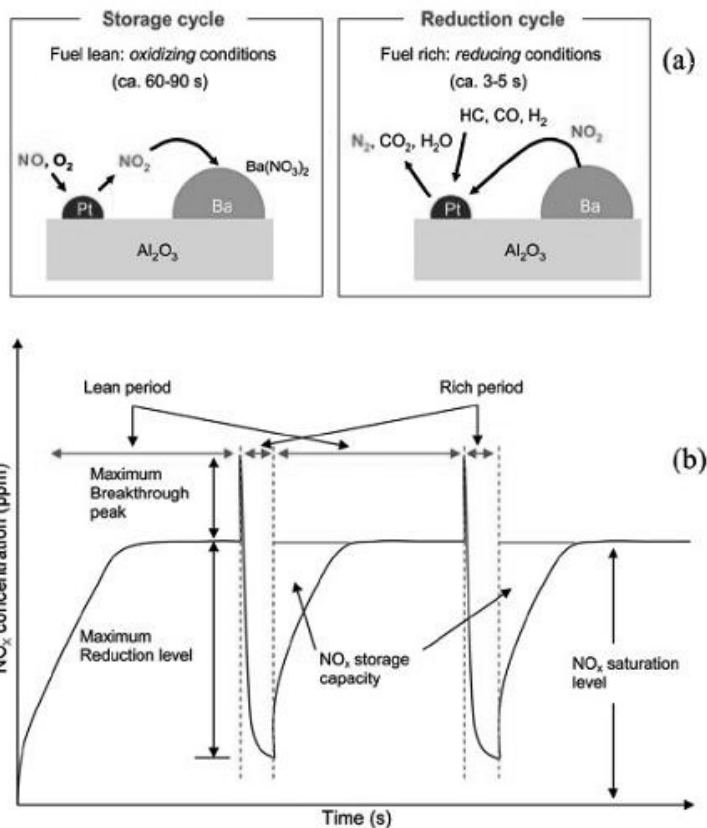
است و یکی از مستحکم‌ترین هیدروکربن‌ها در واکنش‌های اکسیداسیون کاتالیستی محسوب می‌شود. در حالیکه، استون مولکولی کاملاً قطبی است و ممکن است در بعضی از شرایط کاری موتور، به شدت جذب سطح کاتالیست شده و نقاط فعال آنرا بپوشاند. در کاتالیست‌های اکسیدی، HC و CO با اکسیژن ترکیب شده و تشکیل CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O می‌دهند. در کاتالیزورهای سه جانبه CO و NO با هم واکنش داده و تولید CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> می‌کنند. در صورتیکه HC و NO تولید گازهای مشابه و آب می‌کنند [۹].

### ۳- مکانیزم جذب و احیاء گاز NO<sub>x</sub> در کاتالیست های NSR

مکانیزم چرخه‌های سوخت رقیق و سوخت غلیظ که در مقالات گزارش شده است، تقریباً یکسانند، با این وجود، تعدادی نقطه نظر متفاوت و نتایج ظاهراً متناقض درخصوص مکانیزم NSR وجود دارد که بخشی از آنها ممکن است ناشی از شرایط آزمایشگاهی مختلف و تغییر مواد کاتالیستی آماده شده با روش‌های سنتز مختلف باشد. ترکیب گاز خروجی (عوامل کاهنده مختلف نظیر H<sub>2</sub>، CO و HC ها) نقش چشمگیری در مکانیزم NSR ایفا می‌نمایند. حضور CO<sub>2</sub> و آب نیز حین چرخه سوخت غلیظ حائز اهمیت است.

معمولاً پنج مرحله برای مکانیزم NSR در نظر گرفته می‌شود (همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است):

۱. اکسیداسیون NO به NO<sub>2</sub> ( $\lambda > 1$ );
۲. جذب NO<sub>x</sub> اسیدی بصورت نیترات یا نیتريت بر روی مکان‌های جذب بازی ( $\lambda > 1$ );
۳. تولید احیاگرها (نظیر هیدروکربن‌ها، CO یا H<sub>2</sub>) ( $\lambda < 1$ );
۴. آزاد شدن NO<sub>x</sub> از سطح ( $\lambda < 1$ );
۵. احیاء NO<sub>x</sub> به N<sub>2</sub> ( $\lambda < 1$ ) [۶].



شکل ۱- ذخیره سازی و احیاء: (a) نمایش تصویری مکانیزم

(b) رسم نمودار چرخه‌های سوخت رقیق و سوخت غلیظ [۶].

کاتالیست‌های NSR معمولاً شامل فلزات گرانبها (عمدتاً پلاتین)، اکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به عنوان مواد ذخیره ساز  $\text{NO}_x$  (معمولاً ترکیبات باریوم) و اکسید فلزی به عنوان پایه کاتالیست هستند. حین ذخیره سازی در اتمسفر اکسیدی یا حالت سوخت رقیق،  $\text{NO}_x$  ابتدا روی فلزات گرانبها به  $\text{NO}_2$  اکسید شده و سپس با مواد ذخیره ساز ترکیب شده و سرانجام بصورت یون نیترات ذخیره می‌شود. در مرحله احیاء، تحت شرایط استوکیومتری یا اتمسفر احیایی (سوخت غلیظ)، یون نیترات ذخیره شده، بصورت  $\text{NO}_x$  از مواد ذخیره ساز آزاد و سپس به نیتروژن احیاء می‌شود [۱۰].

### ۳-۱- مکانیزم اکسیداسیون گاز NO در کاتالیست‌های NSR

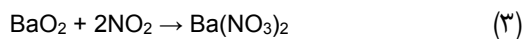
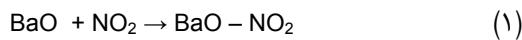
مواد به دام انداز در کاتالیست‌های NSR معمولاً در جذب  $\text{NO}_2$  مؤثرتر از NO عمل می‌نمایند. بنابراین  $\text{NO}_2$  ماده مفیدی برای جذب است و اکسیداسیون  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  که در آغاز بر روی فلزات گرانبها رخ می‌دهد، گام مؤثری در کل فرایند است. در دماهای پایین، محدودیت‌های کینتیکی مانع به تعادل رسیدن واکنش اکسیداسیون NO به  $\text{NO}_2$  می‌شوند. درحالیکه در دمای بالاتر از  $350^\circ\text{C}$ ، تعادل ترمودینامیکی معمولاً حاصل می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که اکسیداسیون NO روی کاتالیست‌های Pt، به عوامل مختلفی وابسته است و ترتیب نسبی اهمیت این عوامل به صورت زیر است:

پایه کاتالیست < پیش عملیات < مقدار Pt < اتمسفر کلسیناسیون < دمای کلسیناسیون < مواد اولیه

محققان دریافته‌اند که اکسیداسیون NO روی کاتالیست‌های حاوی Pt، از مکانیزم Eley - Rideal تبعیت می‌کند که شامل جذب جدای  $\text{O}_2$  و سپس واکنش NO از طریق فاز گازی است [۶]، اما Olsson و همکارانش [۱۱] ابراز داشتند که اکسیداسیون NO روی  $\text{Pt-BaO/Al}_2\text{O}_3$  از مدل Langmuir-Hinshelwood پیروی می‌کند و حضور BaO سرعت اکسیداسیون NO را در مقایسه با کاتالیست‌های بدون Ba کاهش می‌دهد.

### ۳-۲- مکانیزم جذب گاز $\text{NO}_x$ در کاتالیست‌های NSR

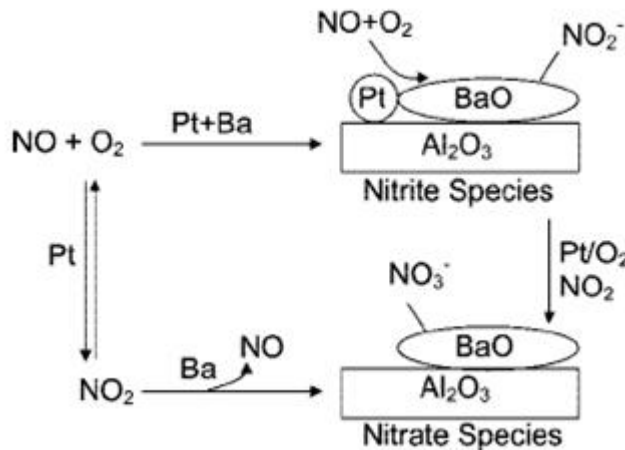
اخیراً پیرامون ذخیره سازی  $\text{NO}_x$  در کاتالیست NSR، مقالات زیادی به چاپ رسیده است. فرمولاسیون‌های خاصی از کاتالیست‌های NSR، قادر به حذف مؤثر  $\text{NO}_x$  در محدوده کاربری وسیعی هستند. عقیده بر آنست، که جذب  $\text{NO}_x$  فرایندی مرحله‌ای است؛ در ابتدا نیتريت تشکیل شده و پس از آن نیترات‌ها تشکیل می‌شوند. Fridell و همکارانش بیان کردند که فرایند ذخیره سازی مکانیزمی سه مرحله‌ای دارد که در آن  $\text{NO}_2$  ابتدا روی BaO با پیوندهای سستی بصورت  $\text{BaO} - \text{NO}_2$  جذب می‌شود، سپس به  $\text{BaO}_2$  و NO تجزیه می‌شود (که وارد فاز گازی می‌شود) و نهایتاً اکسید اولیه Ba با فاز گازی  $\text{NO}_2$  تا تشکیل نیترات Ba، واکنش می‌نماید.



واکنش (۲) علت لغزش NO حین جذب  $\text{NO}_x$  را بیان می‌کند؛ در این خصوص، Kwak و همکارانش مکانیزم متفاوتی را بیان نمودند. آنها نشان دادند که در ابتدای جذب  $\text{NO}_x$ ، فرایند انتقال بسیار سریع بوده و ذخیره سازی  $\text{NO}_x$  بطور کامل صورت می‌گیرد. اما هنگامیکه BaO موجود در اطراف ذرات Pt به  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  تبدیل می‌شود، جذب  $\text{NO}_x$  کاهش می‌یابد. تشکیل  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  در اطراف Pt منجر به ایجاد حامل‌های نفوذی برای  $\text{NO}_2$  گشته و احتمال دفع  $\text{NO}_2$  و در نتیجه شروع لغزش  $\text{NO}_x$  را افزایش می‌دهد [۶].

Forzatti و همکارانش [۸] نشان دادند که روی  $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ ، NO در حضور اکسیژن اضافی از دو مسیر موازی که در شکل ۲ نشان داده شده است واکنش می‌نماید:

۱. "روش نیتراتی" که NO روی مکان‌های Pt به NO<sub>2</sub> اکسید شده، سپس NO<sub>2</sub> به روی مکان‌های Ba منتقل شده تا باریوم نیترات‌ها از گاز NO تشکیل شوند؛
  ۲. "روش نیتريتی" که NO روی مکان‌های Pt اکسید شده و مستقیماً بر روی مکان‌های Ba همسایه به شکل نیتريتی ذخیره می‌شوند که سپس به نیترات‌ها اکسید می‌شوند.
- روش‌ها با میزان Ba تغییر می‌کند؛ در مقادیر بالای Ba روش نیتريتی غالب است. این پدیده با تماس نزدیکتر مکان‌های Ba و Pt توضیح داده می‌شود؛ با افزایش میزان Ba، تماس Ba و Pt بیشتر می‌شود که منجر به غلبه روش نیتريتی می‌شود.



شکل ۲- دو مسیر مختلف برای اکسیداسیون و جذب گاز NO<sub>x</sub> روی کاتالیست Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۸].

### ۳-۳- مکانیزم احیاء گاز NO<sub>x</sub> جذب شده در کاتالیست‌های NSR

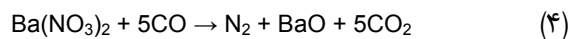
موتور به صورت دوره‌ای به حالت سوخت رقیق/سوخت غلیظ منتقل می‌شود. در حالت سوخت غلیظ، احیاگرها ایجاد شده و با احیاء NO<sub>x</sub> بدام افتاده توانایی به دام اندازی کاتالیست NSR مجدداً ایجاد می‌شود. احیاگرها معمولاً H<sub>2</sub>، CO یا هیدروکربن‌ها (نظیر C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> یا C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) هستند. احیاء NO<sub>x</sub> عمدتاً وابسته به احیاگرهای تولید شده است. سه روش عمومی برای ایجاد احیاگرها وجود دارد.

۱. سوخت مستقیماً به درون لوله خروجی تزریق می‌شود. سوخت تزریق شده در واکنش با کاتالیست NSR (تولید بخار، اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها، واکنش انتقال گاز آب (WGS)<sup>۱</sup>) احیاگرها را تولید می‌نماید.
  ۲. سوخت بطور پیوسته یا دوره‌ای روی مبدل Upstream یا کاتالیست اکسیداسیون جزئی اعمال می‌شود، که منجر به تولید H<sub>2</sub>، CO و/یا انواع هیدروکربن‌های کوچکتر می‌شود.
  ۳. پالس‌های متناوب گاز غنی از سوخت، از موتور به سمت کاتالیست NSR خارج می‌شود، که این گازها یا خودشان دارای احیاگر هستند یا در واکنش با کاتالیست NSR یا کاتالیست Upstream احیاگرها را تولید می‌نمایند.
- در فرایند باز تولید، NO<sub>x</sub> بدام افتاده آزاد شده و سرانجام احیاء می‌شود. از آنجاییکه آزادسازی و احیاء در مدت زمان بسیار کوتاهی صورت می‌گیرد، تشخیص این دو مرحله بطور مجزا دشوار است [۶]. مطابق نظر Epling و همکارانش [۷]، دو نیروی محرکه اولیه برای رها شدن NO<sub>x</sub> از سطح، می‌تواند موارد ذیل باشد:
۱. بدلیل گرمازا بودن واکنش اکسیداسیون، پایداری نیتريت و نیترات کاهش می‌یابد و در نتیجه تجزیه شده و رهایش NO<sub>x</sub> با افزایش دما رخ می‌دهد؛
  ۲. NO<sub>x</sub> با ورود احیاگرها آزاد می‌شود.

<sup>1</sup> Water Gas Shift

مطالعات بیشتر آنها نشان داد، که رهایش  $NO_x$  به سرعت نفوذ  $NO_x$  در فلزات گرانبها و به سرعت احیاء  $NO_x$  نیز وابسته است. وابسته به زمان یا دمای بازیابی، محصولات فرعی نیتروژن دار مختلفی مشاهده شده است. هنگامیکه زمان بازیابی بسیار کوتاه باشد، تحول  $NO$  کامل نمی‌شود و  $NO$  و  $NO_2$  در خروجی شناسایی می‌شوند. در حالیکه در دمای کم ( $200-300^\circ C$ ) و زمان‌های بازیابی طولانی در اثر احیاء،  $N_2O$  و  $NH_3$  یافت می‌شوند. Sakamoto و همکارانش [۱۲] نشان دادند، که بین  $230^\circ C$  و  $310^\circ C$ ، ثابت‌های سرعت برای رهایش و احیاء  $NO_x$  تقریباً یکسان است؛ اما ثابت سرعت رهایش  $NO_x$  در بالاتر از دمای  $360^\circ C$  بیشتر از ثابت سرعت احیاء  $NO_x$  است.

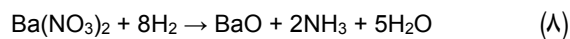
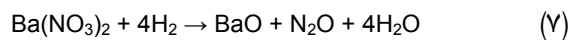
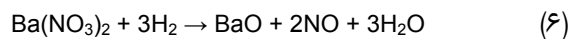
تغییر گازهای کاهنده، نوع محصول را کنترل می‌کند.  $CO$  یا هیدروکربن‌ها همچنین می‌توانند  $NO_x$  بدام افتاده را بطور مستقیم در مواد ذخیره ساز کاتالیست تا تشکیل  $N_2$  احیاء نماید،



یا بطور غیر مستقیم با تشکیل  $H_2$  از طریق واکنش انتقال گاز آب، نهایتاً  $NO_x$  را احیاء نماید. بطور مشابه هیدروکربن‌ها نیز می‌توانند  $H_2$  را از طریق واکنش تبدیل بخار تولید نمایند.  $H_2$  حین چرخه سوخت غلیظ موتور در آگروز نیز وجود دارد.  $Ba(NO_3)_2$  که حین چرخه سوخت رقیق تولید شده است با  $H_2$  واکنش کرده و طی واکنش استوکیومتری احتمالی،  $N_2$  ایجاد می‌نماید [۸و۶].



قابلیت انتخاب محصول نهایی، بخش مهمی از احیاء  $NO$  است. همراه  $N_2$  موردنظر، گاهی اوقات محصولات ناخواسته ای نظیر  $N_2O$  و  $NH_3$  نیز بسته به کاتالیست ایجاد می‌شود.



Clayton و همکارانش [۱۳]، احیاء گاز  $NO_x$  ذخیره شده با  $H_2$  که شامل پنج مرحله است را، ترسیم کردند (شکل ۳):

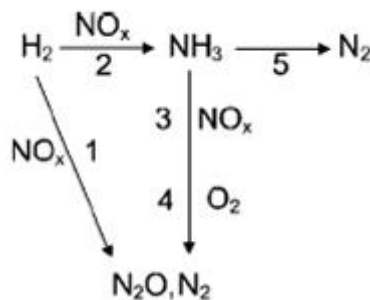
مسیر ۱ احیاء مستقیم  $NO_x$  به  $N_2$  (واکنش (۵))،

مسیر ۲ احیاء  $NO_x$  به  $NH_3$  (واکنش (۸))،

مسیر ۳ احیاء  $NO_x$  ذخیره شده با  $NH_3$ ،

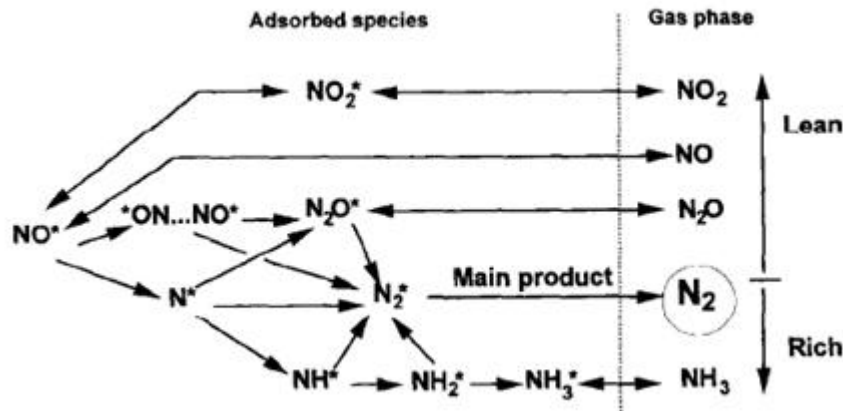
مسیر ۴ اکسیداسیون  $NH_3$  به  $N_2$  ( $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ ) و

مسیر ۵ تجزیه  $NH_3$  به  $N_2$  ( $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ ).



شکل ۳- مجموعه واکنش‌ها حین احیاء  $NO_x$  ذخیره شده با  $H_2$  که شامل پنج مرحله است [۱۳].

مشاهده شده است که  $H_2$  احیاگر بهتری نسبت به  $CO$  می‌باشد و  $CO$  نیز بهتر از  $C_3H_6$  و  $C_3H_8$  است. تصویری از مسیرهای واکنش برای احیاء  $NO$  در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۴].



شکل ۴- شماتیکی از مسیرهای واکنش برای احیای NO ذخیره شده [۱۴].

بحث‌های مذکور مکانیزم کلی عملکرد NSR را بیان کردند. البته مطالعات زیادی در مورد کاتالیست استاندارد (Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) جهت ارزیابی جنبه‌های مکانیزمی، مشکلات عملی و مسمومیت توسط سولفور انجام شده است.

#### ۴- مهمترین روش‌های تهیه کاتالیست‌های NSR و اثر هریک بر عملکرد کاتالیست

خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌ها به شدت با مراحل تهیه آنها و کیفیت مواد اولیه تغییر می‌کند. انتخاب روش آزمایشگاهی برای تهیه کاتالیست به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مورد نظر در ترکیب نهایی بستگی دارد و بدیهی است که روش‌های تهیه نیز بستگی به انتخاب مواد اولیه دارد و روش‌های گوناگونی نیز برای تهیه مواد اولیه وجود دارد. این احتمالات گوناگون تأیید می‌کنند که ساخت کاتالیست بسیار پیچیده است. جدول ۱ عملیات‌های اصلی را که معمولاً در تهیه یک کاتالیست بکار می‌رود، بیان می‌کند. در فرمولاسیون بیشتر کاتالیست‌ها ترکیبی از چند یا حتی همه این عملیات‌ها استفاده می‌شود [۱۵].

جدول ۱- عملیات‌های متداول در تهیه کاتالیست‌ها [۱۵].

۱. رسوب گذاری <sup>۱</sup>	۷. کلیسیناسیون
۲. ژلاسیون <sup>۲</sup>	۸. عملیات شکل دهی
۳. استحاله هیدروترمال	۹. تلقیح <sup>۳</sup>
۴. دی کانتاسیون <sup>۴</sup> ، فیلتراسیون، سانتریفوژ	۱۰. خرد کردن و آسیاب کردن <sup>۵</sup>
۵. شستشو	۱۱. مخلوط کردن
۶. خشک کردن	۱۲. اکتیواسیون

روش‌های سنتز مختلفی برای آماده سازی کاتالیست‌های جامد به کار گرفته شده است. روش‌های سنتز مختلف (که منجر به تغییر پخش شدگی و اندازه ذرات فلزات گرانبها، سطح ویژه، کریستالیزه بودن و

<sup>1</sup> Precipitation

<sup>2</sup> Gelation

<sup>3</sup> Impregnation

<sup>4</sup> Decantation

<sup>5</sup> Crushing and Grinding



تفاوت‌های مرفولوژیکی و ساختاری می‌گردد)، مواد اولیه مختلف، ایجینگ و دمای کلسیناسیون به طور قابل توجهی نقش مهمی در رفتار کاتالیستی مواد جامد ایفا می‌نمایند.

در این بخش، بر روی اثرات ممکن روش تهیه کاتالیست بر روی رفتار کاتالیستی بحث می‌نماییم. به منظور دستیابی به بالاترین میزان پراکندگی Pt و Ba، افزایش پایداری هیدروترومال، روش‌های سنتز زیادی نظیر هم رسوبی<sup>۱</sup> سنتز با استفاده از شعله<sup>۲</sup> و سل-ژل<sup>۳</sup> و روش‌های تلقیح تر<sup>۴</sup> به کار گرفته شده است [۶].

#### ۴-۱- آماده سازی کاتالیست NSR به روش تلقیح

روش تلقیح تر پر کاربردترین روش مورد استفاده بوده و روش سنتز مرسوم برای کاتالیست‌های NSR است و اکثر کاتالیست‌های مونولیتی با این روش تولید می‌شوند. در این فرآیند تلقیح Pt و Ba بصورت مرحله‌ای روی پایه کاتالیست  $Al_2O_3$  صورت می‌گیرد. تحقیقات اخیر در مورد تغییر نظم تلقیح Pt و Ba بر روی  $Al_2O_3$  نشان داد که ظرفیت ذخیره سازی در دماهای بالاتر برای کاتالیست‌های آماده شده از طریق تلقیح کردن Ba روی Al/Pt، Al/(Pt/Ba) نسبت به تلقیح کردن Pt روی Al/Ba، Al/(Ba/Pt) بیشتر است و در  $400^\circ C$  ذخیره سازی به اندازه ۵۴٪ افزایش یافت (دمای ذخیره سازی بهینه برای Al/Pt/Ba حدود  $300-400^\circ C$  می‌باشد و دمای مشابه برای Al/Ba/Pt،  $200-300^\circ C$  می‌باشد).

نویسندگان پیشنهاد کرده‌اند که علت اختلاف دمایی این است که Ba هنگامیکه پس از تلقیح Pt به کاتالیست افزوده می‌شود نسبت به قبل از آن بهتر بکار گرفته می‌شود. کاهش پراکندگی Ba به اثر منفی ماده اولیه Pt ( $Pt(NO_3)_2$ ) روی Ba حین تهیه نمونه‌های Al/Ba/Pt نسبت داده شده است. این موضوع می‌تواند مقدار مکان‌های ذخیره سازی در دسترس را کاهش داده و نیز ممکن است فصل مشترک میان Pt و Ba را در نمونه‌های Al/Ba/Pt نسبت به Al/Pt/Ba کاهش دهد [۶].

آماده سازی به روش تلقیح نسبت به روش هم رسوبی مزایایی در بر دارد. Li و همکارانش [۱۶ و ۱۷] کاتالیست  $Pt-MgO/Al_2O_3$  را از  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  به عنوان مواد اولیه با روش تلقیح تر و روش هم رسوبی سنتز کردند. نتایج نشان داد که روش‌های آماده سازی اثر قابل توجهی بر خواص ساختاری و قابلیت جذب  $NO_x$  دارد.  $Pt-MgO/Al_2O_3$  هم رسوبی شده تنها ساختار هیدروتالسیتی دارد درحالیکه در کاتالیست تلقیح شده، MgO دو نوع ساختار دارد: یکی توزیع تک لایه‌ای بر روی  $Al_2O_3$  می‌باشد و دیگری MgO حجمی مضاعف می‌باشد. این امر سبب می‌شود که نمونه‌های  $Pt-MgO/Al_2O_3$  تهیه شده به روش تلقیح سطح ویژه بیشتری داشته باشند. نتایج FTIR ظرفیت ذخیره سازی بیشتر  $NO_x$  در کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح تر را نشان می‌دهد که به مکانیزم‌های متفاوت برای ذخیره سازی نسبت داده شده است. در  $Pt-MgO/Al_2O_3$  هم رسوبی شده، پس از حدود ۱۵ دقیقه، ابتدا NO به انواع نیتريت‌های پلدار تبدیل شده و سپس نیتريت‌ها توسط اتم‌های اکسیژن که از مکان‌های Pt روی سطح کاتالیست منتقل می‌شوند به انواع نیتريت‌های تک شاخه‌ای و دو شاخه‌ای اکسید می‌شوند. اما، کاتالیست‌های تلقیح شده پس از ۱۰ دقیقه، ابتدا NO روی مکان‌های Pt کاتالیست به  $NO_2$  اکسید شده و سپس  $NO_2$  با  $O_2$  واکنش کرده و نیتريت‌های تک سر را ایجاد می‌کند.

#### ۴-۲- آماده سازی کاتالیست NSR به روش سل-ژل

روش تثبیت شده برای تولید پودرهای هموزن سرمایی فرایند سل-ژل می‌باشد [۶]. فرایند سل-ژل نوعی روش سنتز مواد جامد می‌باشد که درون مایع و در دمای کم انجام می‌شود. استفاده از تکنیک‌های سل-ژل

<sup>1</sup> Coprecipitation

<sup>2</sup> Flame Made Synthesis

<sup>3</sup> Sol-Gel

<sup>4</sup> Wet Impregnation Methods

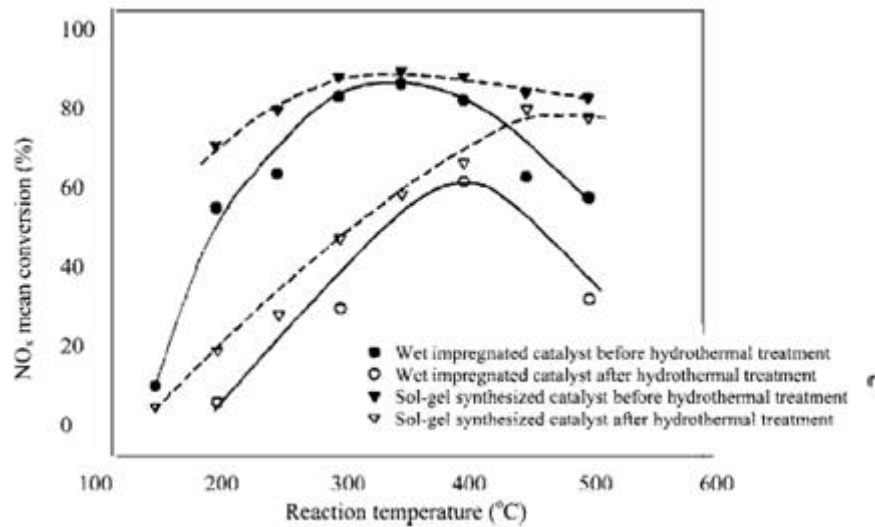
برای تولید اکسیدهای فلزی سابقه‌ای طولانی دارد. در این فرایند با هیدرولیز مواد اولیه ری اکتیو که معمولاً آلکوکسیدها در محلول الکلی می‌باشند، هیدروکسیدهای مربوطه تولید می‌شوند. معمولاً دیسپرز نمودن این هیدروکسیدها در حلال و حفظ آن، آسان می‌باشد. چگالش مولکول‌های هیدروکسید بدون آب، سبب ایجاد شبکه می‌گردد. هنگامیکه هیدروکسیدها با چگالش شبکه هیدروکسیدی پلیمریزه شدند، ژلاسیون روی داده است و ژل متخلخلی حاصل می‌شود. ژل، پلیمری با ساختمان سه بعدی است که حفره‌های درونی اطراف آنرا پوشانده‌اند که به ژل حاصله، ژل کلونیدی می‌گویند. حذف حلال‌ها و خشک کردن مناسب ژل مرحله مهمی می‌باشد که پودر بسیار ریز هیدروکسید فلزی را ایجاد می‌نماید. عملیات حرارتی هیدروکسید مرحله نهایی می‌باشد که پودر بسیار ریز اکسید فلزی را تولید می‌نماید. بسته به نوع عملیات حرارتی، محصول نهایی می‌تواند به شکل پودر نانو، توده‌ای یا اکسید فلزی با نقص اکسیژن باشد [۱۷].

Arena و همکارانش [۱۸] Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را با روش سل - ژل سنتز کرده و واکنش پذیری آنرا با نمونه‌های مرجع تهیه شده به روش تلقیح تر مقایسه کردند. Pt-15%BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>، Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> و Al(O-i-Pr)<sub>3</sub> به روش سل - ژل تولید شده که از اسید (HCl 37%) برای ژلاسیون استفاده شده است. شکل ۵ مقایسه اکتیویته NSR کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل را با کاتالیست سنتز شده به روش تلقیح تر قبل و بعد از عملیات هیدروترمال (عملیات هیدروترمال در ۸۰۰°C و به مدت ۶ h با ۱۰٪ رطوبت در هوا انجام می‌شود) نشان می‌دهد. نمونه‌های آماده شده به روش سل - ژل قبل از عملیات هیدروترمال ماکزیمم تبدیل NO<sub>x</sub> مشابهی با نمونه‌های آماده شده به روش تلقیح تر، نشان می‌دهند. اکتیویته بیشتر کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل در مقایسه با نمونه‌های حاصل از فرایند تلقیح در دماهای مختلف نشان می‌دهد که دیسپرز شدگی اجزاء ذخیره ساز NO<sub>x</sub> در کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل بیشتر است. پس از عملیات هیدروترمال، کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل اکتیویته تبدیل NO<sub>x</sub> بهتری در دماهای بالاتر داشتند. نویسندگان اظهار داشتند که حضور دو نوع مختلف از مکان‌های ذخیره سازی NO<sub>x</sub> در کاتالیست‌های حاصل از سل - ژل علت این امر می‌باشد. در دماهای پایین‌تر، سطح BaCO<sub>3</sub> مسئول ذخیره‌سازی NO<sub>x</sub> می‌باشد در حالیکه در دماهای بالاتر BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> جزء ذخیره سازی فعال NO<sub>x</sub> می‌باشد. با این حال نویسندگان نتوانستند هیچ گونه شواهد تجربی بر خلاف فرضیه ارائه نمایند.

نتایج متضادی نیز در مقالات وجود دارد که نشان می‌دهد اکتیویته NSR کاتالیست Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تهیه شده به روش تلقیح تر در مقایسه با نمونه‌های مشابه آماده شده به روش سل - ژل بهتر است. کاتالیست‌هایی که حاوی BaO روی ZrO<sub>2</sub> می‌باشند و با روش سل - ژل تهیه شده‌اند، اکتیویته ذخیره سازی NO<sub>x</sub> ضعیفی در مقایسه با کاتالیست‌هایی که دارای BaO روی CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> بوده و با روش تلقیح تر آماده شده‌اند، نشان می‌دهند. اما این مقایسه بدلیل متفاوت بودن محیط ساختاری BaO در دو کاتالیست مشکوک به نظر می‌رسد. البته روش سل - ژل نیز برتری خود را نسبت به روش هم رسوبی در سنتز کاتالیست‌های NSR به اثبات رسانده است [۶].

Haneda و همکارانش [۱۹] CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> را به دو روش مختلف سنتز نمودند: روش سل - ژل و روش هم رسوبی. CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> سنتز شده با روش سل - ژل تشکیل محلول جامدی با ساختار فلوریت مکعبی یگانه نشان می‌دهد در حالیکه CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> هم رسوبی شده دارای فازهای مجزا CeO<sub>2</sub> (مکعبی) و ZrO<sub>2</sub> (تتراگونال) می‌باشد. جذب NO<sub>x</sub> در کاتالیست‌های سنتز شده به روش سل - ژل به مراتب بالاتر از کاتالیست‌های هم رسوبی شده مشابه می‌باشد (2.19 × 10<sup>-4</sup> در مقایسه با 0.21 × 10<sup>-4</sup> مول NO در هر گرم CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> تهیه شده با روش هم رسوبی). حذف NO<sub>x</sub> از طریق اکسیداسیون NO به NO<sub>2</sub> و در نتیجه جذب بصورت انواع NO<sub>3</sub> بر روی جفت مکان‌های Ce<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup> انجام می‌شود. اما اختلاف چندانی در پوشش NO<sub>2</sub> میان CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> آماده شده به روش سل - ژل و هم رسوبی مشاهده نمی‌شود (به ترتیب 0.48 لایه

و 0.41 لایه) که نشان می‌دهد خواص مکان‌های جذب در هر دو جذب کننده مشابه می‌باشد اما مقدار ذخیره سازی در کاتالیست‌های تهیه شده به روش سل - ژل بدلیل بالا بودن اکتیویته اکسیداسیون NO به  $\text{NO}_2$  بیشتر می‌باشد. با افزایش ظرفیت ذخیره سازی اکسیژن توانایی اکسیداسیون بالا می‌رود. از آنجاییکه کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل دارای محلول جامد کاملی می‌باشد، اکتیویته اکسیداسیون NO بالای آن، به تشکیل انواع  $\text{O}^{2-}$  نسبت داده شده است که اکسیدان‌های مؤثرتری نسبت به انواع اکسیژن‌های سطحی دیگر می‌باشند. مخلوط شدن هموژن یون‌های Ce و یون‌های Zr در محلول جامد به عنوان یکی از عوامل مهم در بالا بودن ظرفیت جذب  $\text{NO}_x$  کاتالیست سنتز شده به روش سل - ژل در مقایسه با کاتالیست هم رسوبی مشابه مورد توجه قرار گرفته است.

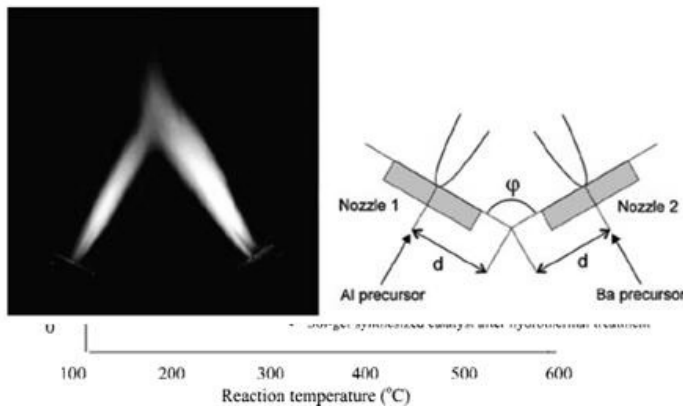


شکل ۵- میانگین تبدیل  $\text{NO}_x$  در کاتالیست‌های تهیه شده به روش سل - ژل و تلقیح تر قبل و بعد از عملیات هیدروترمال. عملیات ایچینگ هیدروترمال در راکتوری با بستر ثابت و در دمای  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت انجام می‌شود که گاز تغذیه مخلوط هوای اشباع شده آب در  $60^\circ\text{C}$  (حدود ۱۰٪ آب در هوا). اکتیویته NSR با استفاده از یک سری چرخه‌های تغذیه گاز که از حالت رقیق ( 5%  $\text{O}_2$ , 10.8%  $\text{CO}_2$ , 954 ppm NO, remaining) 120 s: 6s: 3.3%  $\text{CO}$ , 1.1%  $\text{H}_2$ , 6000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5%  $\text{O}_2$ , 10.8%  $\text{CO}_2$ , 954 ppm NO, ( remaining He) به حالت غلیظ ( remaining He) تغییر می‌کنند، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. سرعت مکانی گاز  $60000 \text{ h}^{-1}$  می‌باشد [۱۸ و ۶].

#### ۴-۳- آماده سازی کاتالیست NSR به روش پیرولیز اسپری شعله

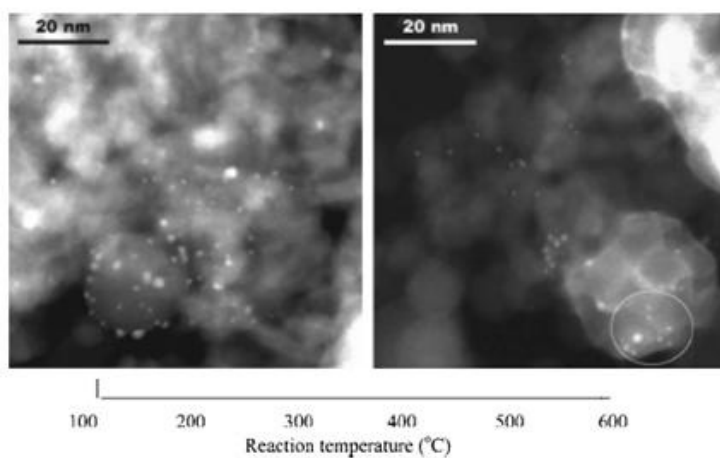
پایرولیز اسپری شعله در سنتز کاتالیست‌های NSR بکار گرفته شده است. پایرولیز اسپری شعله فرایندی تک مرحله‌ای است که از محلول مواد اولیه قابل اشتعال بهره می‌گیرد. سنتز تک نازلی و دو نازلی استفاده شده‌اند. سنتز دو نازلی کنترل بهتری در توزیع اجزاء مختلف محصول فراهم می‌نماید. یک چیدمان خاص برای سنتز دو شعله‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است. نکته اساسی موقعیت دو نازل می‌باشد که به شدت بر دما و غلظت شعله اثر گذار است. Strobel و همکارانش از چیدمانی با زاویه ثابت  $\varphi = 120^\circ$  و فاصله  $d = 6 \text{ cm}$  بین دو نازل استفاده کردند. مخلوط مواد اولیه شامل Al(III)tri-sec-butoxide به عنوان ماده اولیه Al و Ba(II)2- ethylhexanoate و Pt-acetylacetonate به عنوان ماده اولیه Pt و Ba است. مواد اولیه Al و Pt - Ba از نازل‌های جداگانه‌ای به ترتیب با دبی ۵ و  $3 \text{ mLmin}^{-1}$  اسپری می‌شوند. هر دو اسپری با حلقه شعله کوچکی احاطه و مشتعل می‌شوند. شعله‌ها در محیط باز عمل می‌نمایند تا بالاترین دمای شعله به  $2500^\circ\text{C}$  برسد و ذرات محصول بر روی فیلتر فیبر شیشه‌ای جمع آوری گردد. از آنجاییکه دما حین سنتز بسیار بالا می‌باشد، معمولاً به لحاظ ترمودینامیکی تشکیل محصول مطلوب تر است. پایرولیز اسپری شعله کاتالیست‌هایی تولید می‌کند که درصد بالاتری  $\text{BaCO}_3$  مونوکلینیک دارند و در مقادیر بالاتر Ba، کاتالیست‌های تولید شده با شعله،

BaCO<sub>3</sub> اورتورمبیک ندارند در حالیکه در کاتالیست‌های تولید شده به روش تلقیح تر مشابه، غلظت بالاتری BaCO<sub>3</sub> اورتورمبیک وجود دارد (به عنوان مثال، در کاتالیست تولید شده به روش تلقیح تر با ۲۵٪ وزنی Ba، BaCO<sub>3</sub> اورتورمبیک ۳۲٪ و BaCO<sub>3</sub> مونوکلینیک ۵۶٪ بود، اما در کاتالیست تولید شده با شعله با همان مقدار Ba، BaCO<sub>3</sub> مونوکلینیک ۴۸٪ بود و هیچ BaCO<sub>3</sub> اورتورمبیک شناسایی نشد) بدلیل غلظت بالاتر BaCO<sub>3</sub> مونوکلینیک و سطح بیشتر کاتالیست سنتز شده با پایرولیز اسپری شعله، ذخیره سازی NO<sub>x</sub> در مقایسه با Pt-BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تولید شده به روش تلقیح تر مرسوم، بیشتر است (به عنوان مثال، در کاتالیست سنتز شده توسط شعله با ۲۵٪ وزنی Ba، 1.65 × 10<sup>-3</sup> مول NO به ازای هر گرم کاتالیست ذخیره می‌شود در حالیکه کاتالیست تولیدی به روش تلقیح تر 1.32 × 10<sup>-3</sup> مول NO به ازای هر گرم کاتالیست ذخیره می‌نماید).



شکل ۶- شماتیک نحوه قرارگیری FSP با استفاده از دو نازل مجزا. تصویر دو شعله را نشان می‌دهد که کاتالیست Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را تولید می‌نمایند. (شعله آبی (چپ) : Al؛ شعله زرد مایل به سبز (راست): Pt و Ba). زاویه میان دو نازل φ در ۱۲۰° تنظیم شده است و فاصله بین نازلی میان نوک زاویه و مرکز هر نازل (d) بطور قرینه تا ۶ cm قابل تغییر است [۶].

Pt-BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> هنگامیکه از روش پایرولیز اسپری شعله دو نازلی سنتز می‌شود از ذرات کروی آلومینا و باریوم کربنات تشکیل می‌شود که به ذرات بزرگتر تجمع یافته‌اند. پلاتین بر روی هر دو نوع ذرات اولیه پخش شده است در حالیکه همان کاتالیست که با روش تلقیح تر سنتز شده نشان می‌دهد BaCO<sub>3</sub> بر روی پایه آلومینایی می‌نشیند که در شکل ۷ نشان داده شده است. این اختلاف در پخش شدگی Pt و پایداری فاز BaCO<sub>3</sub> سبب اکتیویته NSR بهتر در Pt-BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتز شده با روش پایرولیز اسپری شعله نسبت به کاتالیست مشابه آماده شده به روش تلقیح تر می‌شود [۲۰].



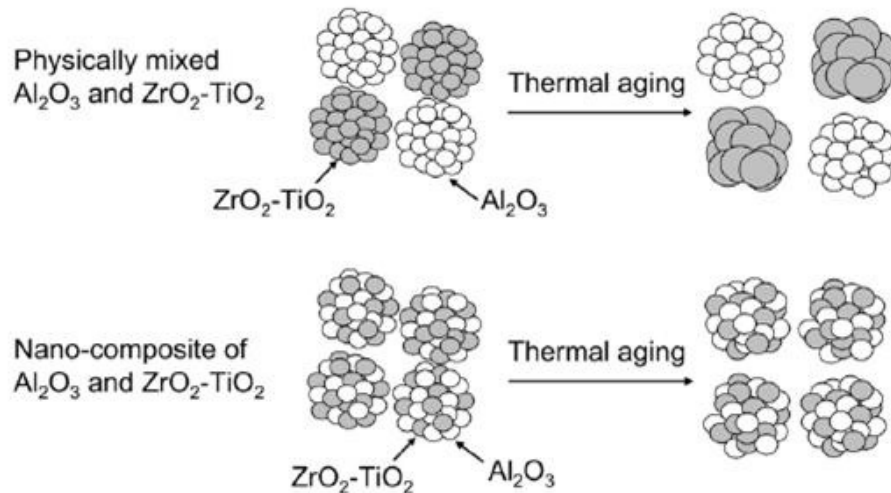
شکل ۷- تصاویر STEM با قدرت تفکیک بالا که ذرات Pt (نقاط روشن) را در کاتالیست Pt-BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتز شده به روش تلقیح تر (چپ) و کاتالیست Pt-BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتز شده به روش اسپری شعله (راست) نشان می‌دهد. در تصویر سمت راست، ذرات Pt بر روی هر دو ذرات حاوی Ba (دایره رسم شده) و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> قابل تشخیص هستند [۲۰].

#### ۴-۴-آماده سازی کاتالیست NSR به روش هم رسوبی

یکی از روش‌های مرسوم سنتز نانوذرات، رسوب محصولات به مقدار ناچیز محلول، از محلول‌های آبدار می‌باشد که پس از تجزیه حرارتی، این محصولات به اکسیدها تبدیل می‌شوند. این فرایند شامل حل کردن مواد اولیه نمکی معمولاً کلریدی، اکسی کلریدی یا نیتراتی، نظیر  $\text{AlCl}_3$  برای تهیه  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  برای تولید  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrOCl}_2$  برای تولید  $\text{ZrO}_2$  می‌باشد. معمولاً هیدروکسیدهای فلزی مربوطه تشکیل شده و با افزودن محلول بازی نظیر هیدروکسید سدیم یا محلول آمونیاک در آب رسوب داده می‌شود. سپس نمک‌های کلریدی یا نیتراتی نظیر  $\text{NaCl}$  یا  $\text{NH}_4\text{Cl}$  شسته شده و هیدروکسید پس از فیلتراسیون و شستشو، کلسینه می‌شود و پودر اکسید نهایی حاصل می‌گردد. این روش در تهیه کامپوزیت اکسیدهای مختلف با هم رسوبی هیدروکسیدهای مربوطه در همان محلول استفاده می‌شود. یکی از معایب این روش، دشواری کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه می‌باشد. اکثر مواقع رسوب سریع (کنترل نشده) اتفاق می‌افتد که ذرات درشتی ایجاد می‌کند. برای غلبه بر این ضعف، برخی روش‌های جدید هم رسوبی نظیر هم رسوبی سونوشیمیایی<sup>۱</sup> و هم رسوبی به کمک مایکروویو<sup>۲</sup> توسعه یافته‌اند [۱۷].

هم رسوبی روش سریع و ساده آماده سازی با کنترل آسان اندازه ذرات می‌باشد. سنتز  $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  از مواد اولیه  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  و  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  شامل رسوبدهی توسط  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  در محیط اسیدی می‌باشد و سپس کلسیناسیون در دمای  $1000^\circ\text{C}$  که سبب ذخیره سازی  $\text{NO}_x$  بیشتر بدلیل تشکیل فاز  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  می‌گردد [۵].

Imagawa و همکارانش [۲۱] مزیت سنتز هم رسوبی نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  برای ذخیره سازی  $\text{NO}_x$  را نسبت به مخلوط کردن فیزیکی اکسیدها به صورت سنتی، به خوبی نشان دادند. پس از عملیات حرارتی در  $1000^\circ\text{C}$  در نانوکامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  نسبت به مخلوط کردن فیزیکی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  از اگر بگیشن ذرات  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  جلوگیری می‌شود، زیرا ذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به عنوان حامل‌های نفوذی به ذرات  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  در نانوکامپوزیت عمل می‌نمایند (شکل ۸).



شکل ۸- شماتیکی از نانو کامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  و مخلوط فیزیکی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  [۲۱].

این عامل سبب ذخیره سازی  $55 \mu\text{mol}$  از  $\text{NO}$  به ازای هر گرم نانوکامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  هم رسوبی شده در مقایسه با  $40 \mu\text{mol}$  از  $\text{NO}$  به ازای هر گرم از  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  فیزیکی مخلوط شده می‌گردد. ترکیبات شبه هیدروتالسیست سنتز شده با روش هم رسوبی اکتیویته NSR خوبی نشان می‌دهند.

<sup>1</sup> Sonochemical Co-precipitation

<sup>2</sup> Microwave-assisted Co-precipitation

ترکیبات شبه هیدروآکسید Mg/Ru - Al با روش هم رسوبی در PH ثابت با استفاده از مواد اولیه  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ،  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  و  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  سنتز گردیدند. ترکیبات آماده شده ساختار هیدروآکسید تک فاز داشتند اما هنگامیکه در دمای  $600^\circ C$  به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند، فاز MgO و اسپینل  $Mg(Al,Ru)_2O_4$  تولید گردید. با این وجود، هیچ  $RuO_x$  تشکیل نشد که نشان دهنده دیسپرز شدگی بالا در این روش سنتز است. بدلیل دیسپرز شدگی بالای Ru و اکسیداسیون NO به  $NO_2$ ، کاتالیست، ظرفیت ذخیره سازی  $NO_x$  بالای  $220 \mu mol$  را نشان می‌دهد.

#### ۴-۵- آماده سازی کاتالیست NSR با استفاده از تمپلیت‌های پلیمری

کاتالیست  $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$  که اخیراً با استفاده از کوپلیمر سه بلوکی P123 به عنوان تمپلیت سنتز شده است، توزیع بالاتر Pt، سطح تماس و تخلخل بالاتری را در کنار پایداری حرارتی بیشتر نسبت به کاتالیست‌های آماده شده به روش تلقیح تر مرسوم نشان می‌دهد. برای این روش سنتز، با محلول آبدار تمپلیت P123 مقدار  $Ba(NO_3)_2$  و  $Al(O-i-Pr)_3$  محاسبه می‌گردد.  $(NH_4)_2CO_3$  قطره قطره به این محلول افزوده می‌شود تا  $Ba^{2+}$  بصورت  $BaCO_3$  رسوب نماید. فاز  $BaCO_3$  در این کاتالیست نیمه متخلخل پس از کلسیناسیون، مونوکلینیک بود که خاصیت جذب  $NO_x$  بهتری نسبت به  $BaCO_3$  اورتورمبیک - وایتريت دارد. کاتالیست آماده شده با روش تلقیح غلظت  $BaCO_3$  اورتورمبیک - وایتريت بالاتری دارد. حذف سولفور نیز در دماهای پایین تر بدلیل دیسپرز شدگی بیشتر Ba و کوچکتر بودن ذرات Pt در این کاتالیست‌های بی نظیر روی می‌دهد [۶].

#### ۵- نتیجه گیری

از آنچه بیان گردید، این نتیجه حاصل می‌شود که روش سنتز بکار گرفته شده برای تولید کاتالیست نقش بسیار مهمی در کاتالیز NSR ایفا می‌نماید. روش‌های آماده سازی مختلف میزان دیسپرز شدن مکان‌های ذخیره ساز و فلزات گرانبها، رفتار ساختاری آنها و شیمی بازبایی و ذخیره سازی را کنترل می‌نمایند. اما هیچ روش منحصر بفرد سنتزی که بتوان بطور قطع آنرا بهترین روش سنتز برای آماده سازی کاتالیست دانست، وجود ندارد. روش تلقیح تر پر کاربردترین روش مورد استفاده بوده و روش سنتز مرسوم برای کاتالیست‌های NSR است. آماده سازی به روش تلقیح نسبت به روش هم رسوبی مزایایی در بر دارد، با این وجود، اکتیویته بیشتر کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل در مقایسه با نمونه‌های حاصل از فرایند تلقیح در دماهای مختلف نشان می‌دهد که دیسپرز شدگی اجزاء ذخیره ساز  $NO_x$  در کاتالیست‌های حاصل از فرایند سل - ژل بیشتر است. یکی از معایب روش هم رسوبی، دشواری کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه آنها است. اکثر مواقع رسوب سریع (کنترل نشده) اتفاق می‌افتد که ذرات درشتی ایجاد می‌کند. برای غلبه بر این ضعف، برخی روش‌های جدید هم رسوبی نظیر هم رسوبی سونوشیمیایی و هم رسوبی به کمک مایکروویو توسعه یافته‌اند. کاتالیست  $Pt-BaCO_3/Al_2O_3$  که اخیراً با استفاده از کوپلیمر سه بلوکی P123 به عنوان تمپلیت سنتز شده است، توزیع بالاتر Pt، سطح تماس و تخلخل بالاتری را در کنار پایداری حرارتی بیشتر نسبت به کاتالیست‌های آماده شده به روش تلقیح تر مرسوم نشان می‌دهد.

#### مراجع

1. W. B. Li, X. F. Yang, L. F. Chen, J. A. Wang, Adsorption/desorption of  $NO_x$  on  $MnO_2/ZrO_2$  oxides prepared in reverse microemulsions, *Catalysis Today* 148, 2009, 75-80.
2. J. Szanyi, J. H. Kwak, J. Hanson, Ch. Wang, T. Szailer, Ch. H. F. Peden, Changing Morphology of  $BaO/Al_2O_3$  during  $NO_2$  Uptake and Release, *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 7339-7344.
3. R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, Selective catalytic reduction of NO by  $H_2$  in  $O_2$



- on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith NO<sub>x</sub> storage catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 2008, 161–181.
4. R. Buchel, R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, Flame-Made Pt/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for NO<sub>x</sub> Storage–Reduction (NSR) Catalysts, *Top Catal* 52, 2009, 1799–1802.
  5. J. H. Kwak, D. H. Kim, T. Szailer, Ch. H. F. Peden, and J. Szanyi, NO<sub>x</sub> uptake mechanism on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catalysis Letters* Vol. 111, Nos. 3–4, November 2006, 119.
  6. S. Roy, A. Baiker, NO<sub>x</sub> Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance, *Chem. Rev.* 109, 2009, 4054–4091.
  7. W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO<sub>x</sub> Storage/Reduction Catalysts, *Catalysis Reviews*, Vol. 46, Issue 2 Dec. 2004, 163 – 245.
  8. P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, NO<sub>x</sub> removal catalysis under lean conditions, *Catalysis Today* 117, 2006, 316–320.
  9. P. L. Silveston, Automotive exhaust catalysis under periodic operation, *Catalysis Today* 25, 1995, 175-195.
  10. N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sulfur durability of NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst with supports of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 2007, 187–195.
  11. L. Olsson; H. Persson; E. Fridell; M. Skoglundh; A. Andersson, Kinetic Study of NO Oxidation and NO<sub>x</sub> Storage on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *B. J. Phys. Chem. B* 105, 2001, 6895–6906.
  12. Y. Sakamoto; T. Motohiro; S. Matsunaga; K. Okumura; T. Kayama; K. Yamazaki; T. Tanaka; Y. Kizaki; N. Takahashi; H. Shinjoh, Transient analysis of the release and reduction of NO<sub>x</sub> using a Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catal. Today* 121, 2007, 217–225.
  13. R. D. Clayton; M. P. Harold; V. Balakotiah. *Applied Catalyst B Environmental* 84, 2008, 616–630.
  14. T. Maunula, J. Ahola, T. Salmi, H. Haario, M. Harkonen, M. Luoma, V. J. Pohjola, Investigation of CO oxidation and NO reduction on three-way monolith catalysts with transient response techniques, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 1997, 287-308.
  15. C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today* 34, 1997, 281-305.
  16. J. Li; W. Li; S. Kang; R. Ke, *Catal. Lett.* 2007, 116, 155–160.
  17. S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol. 2, 2009, 613 – 654.
  18. G. E. Arena; L. Capito; G. Centi, In *Oxide Based Materials: New Sources, Novel Phases, New Applications* Vol. 155; 2005.
  19. M. Haneda; T. Morita; Y. Nagao; Y. Kintaichi; H. Hamada, CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> binary oxides for removal by sorption NO<sub>x</sub>, *Chem. Phys.* 3, 2001, 4696–4700.
  20. M. Piacentini, R. Strobel, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made Pt–Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Structural properties and behavior in lean-NO<sub>x</sub> storage-reduction, *Journal of Catalysis* 243, 2006, 43–56.
  21. H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, Sh. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nano-composite as a support for NO<sub>x</sub> storage–reduction catalyst, *Journal of Catalysis* 251, 2007, 315–320.

# بررسی ساختار سیمان ژئوپلیمری با پراش اشعه ایکس و FTIR

محمد اسدی<sup>۱</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، علی نعمتی<sup>۱</sup>، کاوه ارزانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد- سرامیک، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی تهران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

m\_asadi\_material@yahoo.com

**چکیده:** سیمان ژئوپلیمری از مخلوط کردن مواد طبیعی آلومینوسیلیکاتی یا پسماندهای صنعتی با فعال سازهای قلیایی تهیه می‌گردد. اهمیت این سیمان در کاهش مسائل محیط زیست حاصل از خروج دی اکسید کربن در هنگام تولید سیمان پرتلند و خواص برجسته شیمیایی و مکانیکی آن می‌باشد. در این مقاله برای تولید سیمان ژئوپلیمری از باطله کائولن زنوز بصورت کلسینه شده و فعال کننده شامل هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم استفاده شده است. از جمله خواص این سیمان‌ها استحکام و مقاومت حرارتی بالا، مقاومت زیاد در برابر حملات اسیدی نسبت به پلیمر آلی و سیمان‌های پرتلند می‌باشد. به کمک آنالیز XRD مشخص شد که محصول ژئوپلیمر از مواد آمورف تشکیل شده است. اطلاعات بیشتر با استفاده از FTIR بدست آمد. طیف IR پیک جذب قوی در  $1008\text{ cm}^{-1}$  نشان داد که به نوعی به ارتعاشات غیرمتقارن Al-O-Si یا Si-O-Si نسبت داده می‌شود.

**کلمات کلیدی:** سیمان ژئوپلیمری، کائولن، FTIR، XRD.

## ۱- مقدمه

ژئوپلیمرها یک دسته از چسب‌های غیر آلی بوده که شامل آلومینوسیلیکات‌های فعال شده قلیایی می‌باشد و از واحدهای سیالات تشکیل می‌شوند [۱-۲]. فرمول کلی ژئوپلیمرها به صورت زیر می‌باشد:



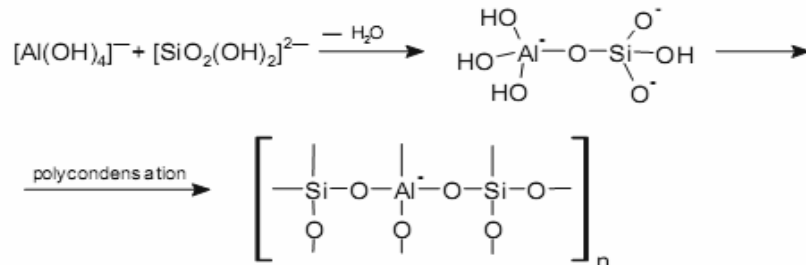
در این رابطه M کاتیون قلیایی است، n درجه بسپارش تراکمی، Z مول  $\text{SiO}_2$  در مقادیر ۱ و ۲ و ۳ و W تعداد ملکول آب ساختاری می‌باشد. به بخش داخل کرشه در رابطه بالا به اصطلاح پلی سیالات (سیلیکون-اکسو-آلومینات) می‌گویند. زنجیره‌های پلی سیالات متشکل از پلیمرهای زنجیری و حلقوی می‌باشند که در آنها کاتیون‌های  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Si}^{4+}$  در کوئوردیناسیون IV می‌باشند [3]. به عبارت دیگر پلی سیالات متشکل از چهاروجهی‌های  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  می‌باشند که با به اشتراک گذاشتن تمام اکسیژن‌ها به هم متصل شده‌اند. در این پیکربندی، چهاروجهی  $\text{AlO}_4$  با یک بار منفی ظاهر می‌شود که فلز قلیایی نقش تعادل سازی بار الکتریکی را برعهده دارد. یون‌های  $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{NH}_4^+)$  بیشترین نقش را در خنثی کردن بار حاصل از وجود  $\text{Al}^{3+}$  در شبکه چهاروجهی ایفا می‌کنند [4].

فرآیند ژئوپلیمریزاسیون شامل یک واکنش شیمیایی بین منبع آلومینوسیلیکاتی جامد و سیلیکات قلیایی و محلول فعال شده هیدروکسیدی است که منجر به پیوندهای Al-O-Si پلیمری می‌شود [5]. مکانیزم ژئوپلیمریزاسیون شامل مراحل حل شدن، نفوذ و جوانه‌زنی فاز ژل، پلیمریزاسیون<sup>۱</sup> و سخت شدن می‌باشد. مکانیزم دقیق چگونگی گیرش و سخت شدن ژئوپلیمرها به طور کامل شناخته شده نیست [6]. وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می‌گیرد، حل شدن و ایجاد گونه‌ها<sup>۲</sup> و

<sup>۱</sup> polycondensation  
<sup>۲</sup> species



کمپلکس‌های Al و Si شروع می‌شود. بعد از حل شدن ذرات آلومینوسیلیکاتی از سطح، جوانه‌زنی ژل آغاز می‌شود و کمپلکس‌های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می‌کند. بدین ترتیب غلظت کمپلکس‌های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن بعدی Al و Si بیشتر می‌گردد [6].



پس ابتدا مونومرهای سیلیسی و آلومینایی که در واقع  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  و  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  می‌باشند حاصل می‌شوند و سپس با الیگومر شدن که در واقع واکنش میان مونومرها با یکدیگر است و در آن‌ها اتصالات پلیمری از نوع Si-O-Al وجود دارند. الیگومرهای آلومینوسیلیکاتی حاصل می‌گردد. ژئوپلیمر از راه پلیمر شدن مونومرها و الیگومرهای آلومیناتی و سیلیکاتی و رسوب ژل در محلول‌های قلیایی فوق اشباع تولید می‌شوند [7].

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این مقاله از باطله کائولن شوئی شرکت خاک چینی ایران (کد ZS) به عنوان ماده آلومینوسیلیکاتی اولیه جهت ساخت سیمان ژئوپلیمری استفاده شده است. آنالیز شیمیایی این باطله در جدول (۱) و آنالیز مینرالی آن در جدول (۲) آمده است.

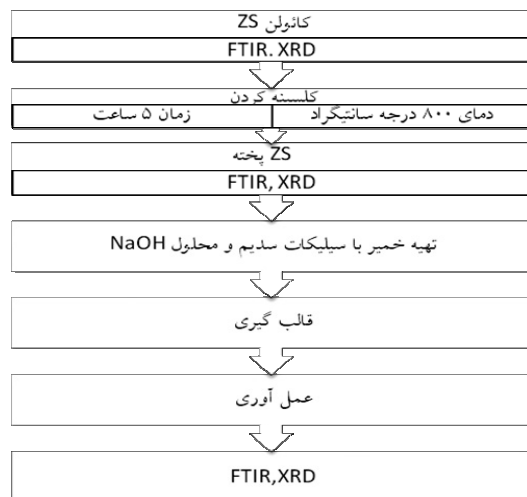
جدول ۱- آنالیز شیمیایی ZS خام

L.O.I	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	درصد وزنی
4-5	0.25	0.2	0.3	2-3	0.04	0.3-0.5	9-12	79-81	ZS

جدول ۲- آنالیز مینرالی ZS

میزان	درصد وزنی
کائولینیت	25
کلسیت	5.4
کوارتز	67
سایر	2-4

در این مطالعه هیدروکسید سدیم بصورت جامد با خلوص ۹۰٪ به علت قیمت مناسب تر و در دسترس بودن، به عنوان ترکیب فعال کننده انتخاب شد. ترکیب شیمیایی محلول سیلیکات سدیم که از نمایندگی شرکت Merck آلمان در ایران (شرکت کیمیا اکسیر) تهیه گردید. در شکل ۱ روند کلی فعالیت‌های تجربی این تحقیق بصورت شماتیک نشان داده شده است.

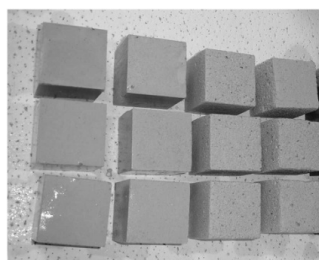


شکل ۱- شمای روند ساخت و بررسی تحولات ساختاری سیمان ژئوپلیمری حاصل این تحقیق

جدول ۳- ترکیب شیمیایی مخلوطها

نام مخلوط	مقدار کائولن کلسینه (گرم)	مقدار سیلیکات سدیم (گرم)	مقدار هیدروکسید سدیم (گرم)
G <sub>1</sub>	612	182	81.5
G <sub>2</sub>	598	200	67.5

با کلسینه کردن کائولن ZS، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت مقدار متاکائولن در ZS پخته بدست آمد حاصل شد. محلول فعال کننده جهت ایجاد شبکه ژئوپلیمر شامل ترکیبی از محلول هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم تهیه شد. برای تهیه محلول فعالسازی با ترکیب و غلظت متفاوت، مایع سیلیکات سدیم، دانه های هیدروکسید سدیم و آب مقطر با یکدیگر مخلوط سپس با همزن مغناطیسی تا انحلال کامل همزده شدند. محلول فعال کننده قلیایی پس از آماده شدن و خنک شده به دمای محیط به آرامی و پیوسته بر روی پیش ماده ZS پخته تهیه شده ریخته شد تا ژل مورد نظر تشکیل شود. این ژل جهت تشکیل مونومرهای آلومینات و سیلیکات حداقل ۳ دقیقه به شدت همزده می شود. عملیات همزدن آنقدر ادامه پیدا می کند تا یک ماده خمیری کاملاً همگن بدست آید. مخلوط همگن بدست آمده قبل از اینکه کاملاً سفت شود در قالب های چوبی و در ابعاد ۵۰×۵۰×۵۰ میلیمتر ریخته و پس از کیورینگ نمونه ها از قالب در آورده شدند که در شکل ۲ نمایش داده شده است.



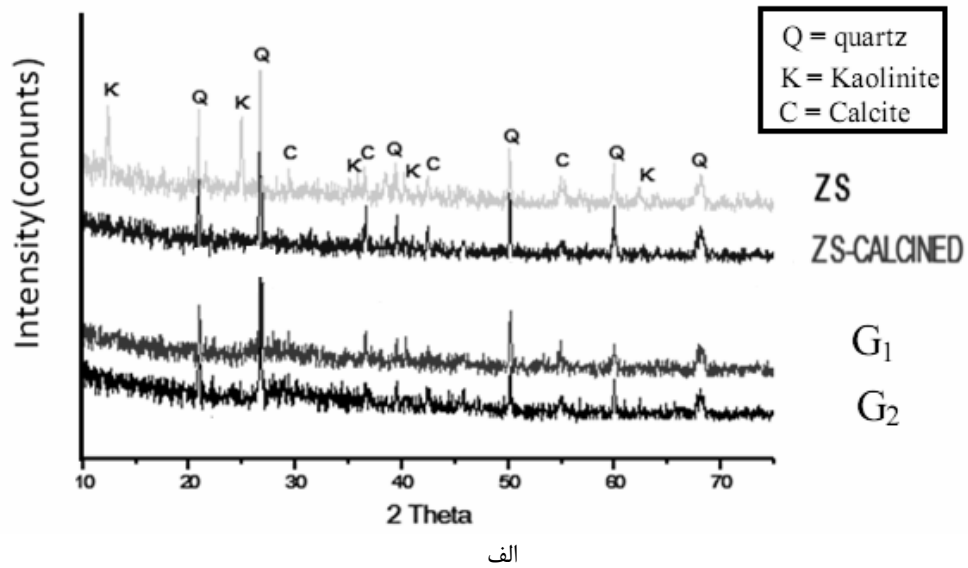
شکل ۲- سیمان های ژئوپلیمری ساخته شده

### ۳- نتایج و بحث

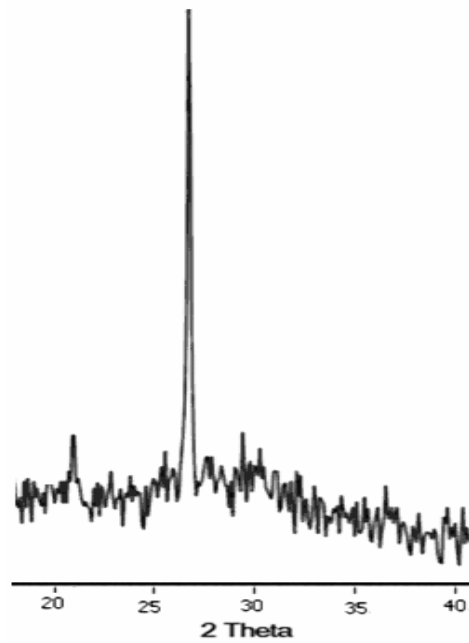
#### ۳-۱- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

آنالیز توسط دستگاه XRD مدل 3003PTS با اشعه CuK<sub>α</sub> و سرعت اسکن ۰/۰۴ درجه بر دقیقه در محدوده زوایای ۲θ بین ۷۵- ۱۰ درجه ثبت شد. در شکل ۳- الف الگوی پراش اشعه X نمونه خام و نمونه پخته ZS

و نمونه‌های ژئوپلیمر ساخته شده از ZS پخته شده است. برای مقایسه محدوده زاویه  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$  یک نمونه ژئوپلیمری در شکل ۳-ب آورده شده است.



الف



ب

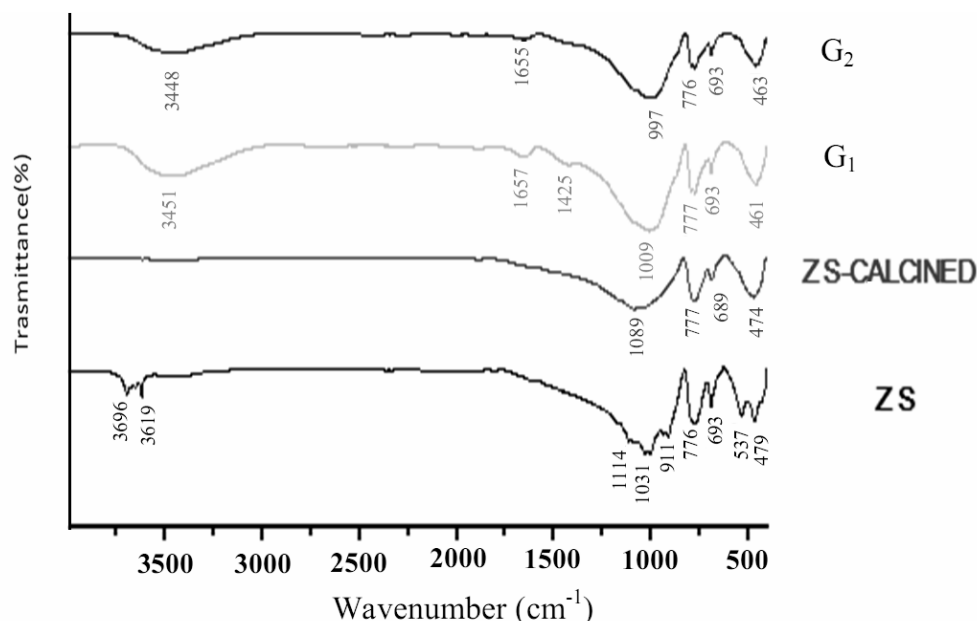
شکل ۳- (الف) الگوی XRD از کائولن، ZS پخته و نمونه‌های ژئوپلیمری ساخته شده از آن ZS (ب) الگوی پراش اشعه X در محدوده زاویه  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$

همانطور که ملاحظه می‌شود، نقطه مشترک میان الگوهای پراش ژئوپلیمرها وجود پیک برآمده پهن در  $2\theta$  حدود  $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$  می‌باشد. این پیک پهن عموماً به ژل آلومینوسیلیکاتی آمورف نسبت داده می‌شود. ژئوپلیمر از مواد آمورف با نظم کوتاه برد تشکیل شده است پیک مشاهده شده مربوط به ناخالصی کوارتز می‌باشد که در فرآیند ژئوپلیمر بصورت ماده خنثی رفتار می‌کند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها حاکی از آمورف بودن ژئوپلیمرها است. میزان آمورف بودن ساختار به طور عمده تحت تاثیر شرایط سنتز می‌باشد. عموماً ژئوپلیمرهایی که عمل آوری آنها در دمای محیط انجام شود کاملاً آمورف هستند. با افزایش دمای عمل آوری از میزان آمورف بودن ساختار کاسته شده و ماده نیمه بلورین می‌شود. معمولاً XRD متاکائولن دارای

بیک خیلی کم است و در اینجا چون مقدار کاتولن ZS کم است و ناخالصی زیاد در نتیجه بیک‌های اضافی که ناشی از حضور کوارتز و کلسیت می‌باشد هنوز در کاتولن پخته مشاهده می‌شود. در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون اجزاء موجود در محلول فعالسازی، NaOH و سیلیکات‌سدیم، نقش‌های متفاوتی ایفا می‌کنند. پودر متاکاتولن به صورت جزئی یا کامل توسط محلول قلیایی حل شده و واحدهای تتراهدرال‌های آلومینوسیلیکاتی را ایجاد می‌کنند، و از طرف دیگر سیلیکات‌های محلول موجود در محلول فعالسازی با شروع پلیمریزاسیون بین الیگومرهای سیلیکاتی و آلومیناتی پلیمریزاسیون را تسریع می‌بخشند. بنابراین افزایش اجزاء سیلیکاتی در محلول فعالسازی باعث پیشرفت فرآیند ژئوپلیمریزاسیون و در نتیجه افزایش فاز آمورف در محصول نهایی می‌شود.

### ۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

در ادامه برای بررسی بیشتر ساختار ژئوپلیمر و اطمینان از حصول شبکه ژئوپلیمری از FTIR استفاده شد. طیف IR نمونه‌ها بین  $4000$  و  $400$   $\text{cm}^{-1}$  توسط طیف سنج Thermo Nicolet Nexus 870 FT-IR مدل کشور آمریکا و با رزولوشن  $1$   $\text{cm}^{-1}$  در دمای محیط انجام گرفت. طیف FTIR متاکاتولن اولیه و طیف‌های مربوط به نمونه‌های ژئوپلیمری سنتز شده در شکل آورده شده‌اند.



شکل ۴- مقایسه طیف FTIR پودر کاتولن و متاکاتولن ZS و نمونه‌های سیمان‌های ژئوپلیمری

در متاکاتولن، باند ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به پیوندهای Si-O-T (T می‌تواند Si یا Al باشد) در  $1089$   $\text{cm}^{-1}$ ، باند ارتعاش کششی متقارن مربوط به پیوندهای Si-O-T در  $689$   $\text{cm}^{-1}$  و باند ارتعاش خمشی پیوندهای Si-O در  $474$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. باند  $3440$   $\text{cm}^{-1}$  ناشی از ملکول‌های آب جذب شده است.

انجام فرآیند فعالسازی قلیایی متاکاتولن، باعث تغییراتی در محدوده طول موج  $1089$ – $1010$   $\text{cm}^{-1}$  می‌شود. بیک اصلی بین  $1089$ – $1010$   $\text{cm}^{-1}$  به نوعی به ارتعاش غیر متقارن Si-O-Al یا Si-O-Si نسبت داده می‌شود، که نشان دهنده تشکیل زنجیره ژئوپلیمری است [5]. با جایگزینی بیشتر Al به جای Si عدد موج به پایین تر متمایل می‌گردد که نمایشگر تغییر در ساختار نسبت به متاکاتولن و تشکیل محصول جدید (ژئوپلیمر) می‌باشد، این جابه جایی محصول جایگزینی  $\text{AlO}_4$  به جای  $\text{SiO}_4$  و در نتیجه تغییر در محیط شیمیایی موضعی باند Si-O می‌باشد [5].

پیک‌های در محدوده  $480-450 \text{ cm}^{-1}$  به اتصالات صفحه‌ای از Al-O و Si-O نسبت داده می‌شود که داخل چهاروجهی‌های آلومینوسیلیکات یافت می‌شود. پیک‌های پهن کوچک بین  $800-700 \text{ cm}^{-1}$  با باندهایی حاوی Al کئوردیناسیون چهارتایی و مخصوصاً باندهای Si-O-Al مشخص می‌شود.

پیکی قابل ملاحظه در ساختار نهایی در  $1014 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در نتیجه می‌توان تأیید کرد که ساختار مطلوب بدست آمده است. علاوه بر این از آنجا که استحکام بسیار بالایی که در مدت زمان بسیار کوتاهی از اختلاط مواد در ژئوپلیمرها دیده می‌شود ناشی از پیوندهای قوی زنجیری (-Si-O-Al-) در این ساختار می‌باشد، استحکام مکانیکی نمونه‌ها نیز می‌تواند برآوردی از میزان حصول ساختار مطلوب باشد. طیف نمونه ژئوپلیمری شامل باند کششی نامتقارن اصلی اتصال‌های T-O-T در محدوده  $1000-950 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد به علاوه، حضور مولکول‌های آب شدت باندها را در حدود اعداد موج  $3450 \text{ cm}^{-1}$  و  $1650 \text{ cm}^{-1}$  افزایش می‌دهد[5].

طیف سنجی فرسرخ نشان داد که پیوندهای اصلی منتج از واکنش پلیمری شدن در نمونه‌ها تشکیل شده است.

با تشکیل ساختار پلیمری تغییرات زیر در طیف IR مشاهده می‌شود:

۱- پس از فعالسازی قلیایی، باند اصلی و مشخصه متاکائولن در حدود  $90 \text{ cm}^{-1}$  به سمت عدد موج‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی نشان دهنده تشکیل ساختاری جدید و متفاوت از ساختار متاکائولن است که الگوی‌های پراش بدست آمده از آنالیز XRD نیز این موضوع را تأیید می‌کنند. انتقال این باند به عدد موج‌های پایین‌تر را می‌توان به جایگزینی میزان قابل توجهی از تتراهدراال‌های  $\text{SiO}_4$  توسط تتراهدراال‌های  $\text{AlO}_4$ ، و در نتیجه تغییر محیط شیمیایی پیوندهای Si-O به صورت موضعی و کاهش انرژی پیوندهای Si-O-T نسبت داد. پهن بودن این باند دلالت بر بی‌نظمی موجود در شبکه Si-O-Al دارد و نشان می‌دهد که ساختار محصول ژئوپلیمری نهایی از گروه‌های  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  متفاوتی تشکیل شده است.

۲- افزودن آب جهت انجام فرآیند ژئوپلیمریزاسیون، باعث افزایش شدت باند  $3450 \text{ cm}^{-1}$  و همچنین ایجاد باند  $1650 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های O-H می‌شود.

۳- باند ارتعاش کششی متقارن پیوندهای Si-O-Al در  $810 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های ژئوپلیمری با چندین باند ضعیف‌تر در محدوده  $800-600 \text{ cm}^{-1}$  جایگزین شده که نشان دهنده به هم ریختگی محیط اطراف اتم‌های آلومینیوم در اثر فرآیند انحلال و پلیمریزاسیون است [5].

بدون در نظر گرفتن محل قرارگیری باندها، از روی پهنای باند طیف FTIR می‌توان اطلاعات کیفی مفیدی در زمینه ساختار مولکولی کسب کرد. باند پهن در این طیف نشان می‌دهد که ماده مورد نظر، آمورف و شدیداً غیر هموزن می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

فرآیند تولید سیمان ژئوپلیمری شامل یک مرحله فعال سازی حرارتی کائولین است که در این تحقیق از ZS (باطله کائولن شوئی خاک چینی ایران) استفاده شده است و سپس فعال سازی قلیایی که مخلوطی از سیلیکات سدیم و هیدروکسید سدیم می‌باشد است.

در این تحقیق اقدام به ساخت سیمان ژئوپلیمری شد که نتایج بررسی ساختاری نشان داد که:

- محصول ژئوپلیمر از مواد آمورف تشکیل شده است. آنچه در بررسی‌ها به کمک XRD مشاهده شد.
- بر اساس نتایج FTIR ساختار ژئوپلیمرها در مقایسه با متاکائولن تغییر می‌کند که ناشی از تشکیل مونومرها و بسپارش تراکمی آنها می‌باشد.

## مراجع

۱. محمد اسدی؛ "بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی سیمان‌های ژئوپلیمری دارای مواد سیلیس بالا"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، ۱۳۹۰، تهران.
2. H. Wang, H. Li and F. Yan, "Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-based Geopolymer, Collids and Surfaces A": Physicochemical and Engineering Aspects, Vol, 268, 2005, p, 1-6.
3. I. Giannopoulou, D. Panias, "Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials", Journal of Minerals Science, Vol, 42, 2007, p, 3044-3054.
4. J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Properties, Proceeding of Geopolymer", 88 First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1988, p, 25-24.
5. J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry and Application", Institut geopolymere, France, 2008, p, 66-68.
6. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, "Synthesis and Characterisation of Materials based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers", International Journal of Minerals, Vol, 2, 2000, p, 309-317.
7. D Khale, R. Chaudhary, "Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: a review, Journal of Minerals Science, Vol, 42, 2007, p, 729-746.
8. J. Danidovits, "Properties of Geopolymer Cements", 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994, p, 131-149.

# شبیه‌سازی و پیش‌بینی ترکندگی لعاب خام روی بدنه کاشی انگوب‌خورده با استفاده از شبکه عصبی

محمد خوئینی<sup>۱</sup>، محمد عابدینی<sup>۱</sup>، مسعود محبی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه ملایر، <sup>۲</sup> دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

ehsan327@yahoo.com

**چکیده:** برای ایجاد چسبندگی مناسب بین لعاب و بدنه بیسکوییتی، باید لعاب در حالت خام چسبندگی مناسبی روی بدنه داشته باشد. میزان این چسبندگی به عوامل متعددی وابسته است که از مهمترین آنها درصد آب، افزودنی‌ها و زبره لعاب است. در این تحقیق با ساخت لعاب‌های با درصد چسب، روانساز، آب و زبره متفاوت، چسبندگی لعاب بر بدنه اندازه‌گیری شده است. کمیتی که به منظور تعیین چسبندگی لعاب و بدنه استفاده شده است، زاویه ترکندگی می‌باشد. با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و با تعلیم شبکه عصبی مناسب، چگونگی تغییرات شبیه‌سازی شد. در شبیه‌سازی از شبکه دو لایه‌ای پیشخور و روش پس‌انتشار خطا استفاده شده و نتایج قابل قبولی برای پیش‌بینی تغییرات به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** لعاب، بدنه بیسکویت، شبکه عصبی، زاویه ترکندگی.

## ۱- مقدمه

بسیاری از عیوب سطح کاشی ناشی از عدم چسبندگی و اتصال لعاب بر بدنه بیسکویت است و لذا یکی از مسائل مهم در صنعت کاشی برای به حداقل رساندن عیوب، رسیدن به حداکثر اتصال و نیز تناسب بدنه با لعاب می‌باشد که در این راستا پارامتر ترکندگی بدنه توسط لعاب از پارامترهای با اهمیت شمرده می‌شود. بحث ترکندگی بدنه توسط لعاب در دو مرحله قابل طرح است: یکی ترکندگی سوسپانسیون لعاب روی بیسکویت به هنگام اعمال لعاب و دیگری ترکندگی لعاب مذاب روی بدنه به هنگام پخت.

در این مقاله سعی شده است میزان ترکندگی لعاب روی بدنه انگوب‌خورده در حالت خام بررسی شود. فاکتورهای متعددی روی ترشوندگی بیسکویت توسط لعاب و بهبود اتصال لعاب و بیسکویت مؤثرند که از مهمترین آن‌ها می‌توان ترکیب بیسکویت و انگوب مصرفی، دمای پخت و درصد تخلخل بدنه، ترکیب و زبره لعاب و نحوه لعاب‌زنی را نام برد.

با تغییر هریک از موارد فوق می‌توان چسبندگی لعاب روی بدنه بیسکویت را کنترل کرد. در این بررسی نقش آب، روانساز، چسب و زبره لعاب بر چسبندگی لعاب و بیسکویت مطالعه شده است.

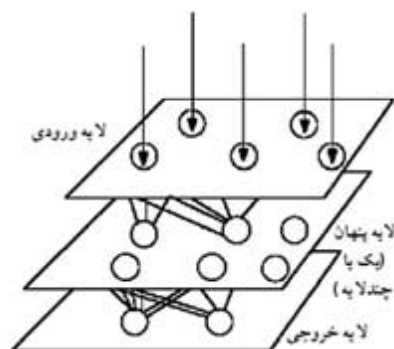
یکی از فاکتورهای مناسب قابل اندازه‌گیری برای بیان کمی میزان چسبندگی، "زاویه تماس بین سطح انگوب‌خورده بیسکویت و خط مماس بر قوس قطره لعاب در نقطه برخورد" می‌باشد که ما اختصاراً آن را تحت عنوان "زاویه ترکندگی" می‌شناسیم. زاویه ترکندگی کمتر بیانگر پوشش دادن بهتر لعاب روی سطح بیسکویت خواهد بود.

در سوسپانسیون‌هایی که به صورت ذرات جامد معلق در محلول آبی می‌باشند، خواص فاز مایع سوسپانسیون عامل مهمی در تعیین زاویه ترکندگی است. هر چه میزان آب لعاب خام افزایش یابد، کشش سطحی مابین بدنه و قطره کاهش می‌یابد، لذا زاویه ترکندگی کاهش یافته و در نتیجه ترکندگی بهتر صورت می‌گیرد. افزایش میزان چسب به دلیل اینکه سبب افزایش کشش سطحی مابین بدنه و قطره می‌شود، زاویه ترکندگی را افزایش می‌دهد و لذا خاصیت ترکندگی لعاب خام را کاهش می‌دهد. کاهش اندازه دانه سبب افزایش

ویسکوزیتهٔ لعاب خام و افزایش کشش سطحی مابین بدنه و قطره می‌شود. در نتیجه همانند حالت افزایش میزان چسب، زاویهٔ ترکندگی افزایش خواهد یافت و ترکندگی لعاب خام کمتر می‌شود. افزایش میزان روان‌ساز سبب کاهش کشش سطحی مابین بدنه و قطره می‌شود. در نتیجه زاویهٔ ترکندگی با افزایش میزان روان‌ساز کاهش می‌یابد. البته در مقادیر مختلف درصد آب، چسب، زبره و روان‌ساز، تاثیر تغییر هر پارامتر بر زاویهٔ ترکندگی نتیجه‌ای از پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی است که در آن شرایط اتفاق می‌افتد. لذا ممکن است در حالت‌هایی از مقادیر درصد آب، چسب، زبره و روان‌ساز، تغییر یک پارامتر سبب تغییر زاویهٔ ترکندگی بر خلاف انتظار (توضیحات فوق) گردد.

پیشرفت در زمینهٔ بهبود خواص لعاب به استفاده از روش‌های مختلف بررسی خواص و مدل‌های شبیه‌سازی نیاز دارد. شبکه‌های عصبی از جمله سیستم‌های هوشمندی هستند که با بکارگیری داده‌های آزمایشگاهی، قانون نهفته در ورای داده‌ها را استخراج و سیستم را مدل می‌کنند. لذا توجه قابل ملاحظه‌ای را در تحقیق روی خواص و فرایند ساخت مواد به خود جلب کرده‌اند. از آنجا که فرمول مشخصی برای تعیین نرخ تغییرات زاویهٔ ترکندگی لعاب با فاکتورهای سازنده و مؤثر بر آن موجود نیست، برای پیش‌بینی این تغییرات نیاز به طراحی شبکهٔ عصبی است. بدین منظور باید میزان ترکندگی لعاب برای حالت‌های کافی اندازه‌گیری شده و نتایج حاصل برای آموزش شبکه و تست کارایی آن استفاده گردد.

هر شبکه عصبی متشکل از نرون‌هایی می‌باشد که در لایه‌های مختلف جای گرفته‌اند. هر نرون به تنهایی قابلیت چندانی ندارد ولی هنگامی که نرون‌ها با هم ترکیب می‌شوند و تشکیل شبکه می‌دهند قابلیت‌های بالایی از خود نشان می‌دهند. مدل نرون مصنوعی برگرفته از نرون‌های واقعی (سلول‌های عصبی مغز انسان) می‌باشد. در ساختار شبکه‌های عصبی، نرون‌ها علاوه بر آنکه در لایهٔ خود به شکل محدودی به یکدیگر اتصال داده شده‌اند، از طریق اتصال بین لایه‌ها نیز به نرون‌های طبقات مجاور ارتباط داده می‌شوند. در واقع نرون‌ها توسط ضرایب وزنی به هم مربوط می‌شوند. ضریب وزنی بیانگر قدرت اتصالی یک نرون است و آستانه تحریک آن نرون را تعیین می‌کند. بنابراین هر نرون یک ضریب وزنی ورودی و یک ضریب وزنی خروجی دارد. رفتار یک شبکه توسط تابع انتقال تعیین می‌شود. این تابع توسط طراح و بر اساس قوانین آموزش شبکه تعیین می‌گردد. به هنگام آموزش شبکه روابط بین نرون‌ها بهینه شده و خطا به حداقل مقدار ممکن کاهش می‌یابد. در شکل ۱ نمونه‌ای از ساختار لایه‌ای یک شبکهٔ عصبی مصنوعی نمایش داده شده است [۱].



شکل ۱- نمونه‌ای از ساختار لایه‌ای یک شبکهٔ عصبی

اخیراً تلاش‌های گسترده‌ای برای استفاده از شبکه‌های عصبی به منظور دستیابی به بهترین نمونه‌ها با حداقل آزمایشات و تجارب عملی صورت گرفته است که نتایج آن منجر به تولید محصولات بهتر و هزینه کمتر شده است. به عنوان مثال در یکی از این تلاش‌ها تأثیر پارامترهای مختلف بر ویسکوزیتهٔ ظاهری سوسپانسیون‌های آلومینا-پارافین با استفاده از شبکه‌های عصبی شبیه‌سازی شد [۲]. در کوشش دیگری خواص مکانیکی ابزارهای سرمایی با استفاده از شبکه‌های عصبی مورد ارزیابی و پیش‌بینی قرار گرفت [۳].



## ۲- فعالیت‌های تجربی

در انجام این پروژه از بیسکویت کاشی و انگوب مصرفی در خط تولید کاشی دیوار یک کارخانه تولید کاشی استفاده شد و بر پایه فرمولاسیون لعاب مصرفی (نقطه کاری<sup>۱</sup>)، درصد زبره، درصد آب و میزان افزودنی‌های لعاب (چسب و روانساز) تغییر داده شد تا تغییرات حاصله در زاویه ترکندگی لعاب روی بیسکویت انگوب خورده مطالعه شود.

چهار متغیر مستقل مقدار روانساز، مقدار چسب، مقدار آب و زبره لعاب به عنوان متغیرهای آزمایش تعریف شده و سایر پارامترها در طول آزمایش ثابت نگه داشته شدند. این پارامترها عبارتند از: میزان تخلخل سطح بدنه بیسکویت (که خود تابعی از پرس، پخت، اندازه دانه و فرمولاسیون بدنه می‌باشد) میزان رطوبت بدنه بیسکویت هنگام اعمال انگوب، دمای بدنه بیسکویت هنگام اعمال انگوب، میزان گرد و غبار سطح بدنه بیسکویت، میزان آب انگوب، میزان روانساز و چسب انگوب، اندازه دانه (زبره) انگوب، فرمولاسیون انگوب و لعاب.

## ۳- مراحل انجام آزمایش

برای آماده‌سازی نمونه‌های کاشی بیسکویت، کاشی‌های بیسکویت در ابعاد ۴cm×۴cm توسط دستگاه کاشی‌برش داده شدند.

برای آماده‌سازی لعاب خام، از یک فست میل با حجم ۵۰۰ سی سی استفاده شد. درون فست میل، ۱۵۰ گرم ماده خشک شامل ۹۲٪ فریت و ۸٪ کائولن WBB (فرمولاسیون پایه، که در تمام حالات آزمایش ثابت است) شارژ و به مقدار ۳۳٪ بیج خشک، آب افزوده شد. ۰/۰۵٪ روان‌ساز (سدیم تری پلی فسفات<sup>۲</sup>) و ۰/۰۱٪ چسب (کربوکسی متیل سلولز<sup>۳</sup>) اضافه شد. زمان کار فست میل برای رسیدن به درصد زبره ۱، ۳، ۵ و ۷ به ترتیب ۶۴، ۵۳، ۴۷ و ۴۲ min بود.

مقدار مشخصی آب، چسب و روان‌ساز برای رسیدن به حالات مختلف دوغاب به بیج اضافه و لعاب خام به خوبی هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت به منظور همگن‌سازی در فضای بسته زمان دهی<sup>۴</sup> شد. مقادیری که برای هر یک از پارامترها در نظر گرفته‌ایم در جدول زیر بیان شده‌اند:

جدول ۱- پارامترهای مؤثر بر زاویه ترکندگی و مقادیر در نظر گرفته شده برای هر یک

نوع پارامتر	مقادیر منظور شده (بر حسب درصد)	اندازه گام (بر حسب درصد)
زبره	۱، ۳، ۵ و ۷	۲
درصد آب	۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵	۵
درصد چسب	۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۷، ۰/۱۰	۰/۲۰
درصد روان‌ساز	۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵	۰/۱

گام‌های در نظر گرفته شده برای هر یک از پارامترها با توجه به حساسیت زاویه تماس نسبت به تغییرات آن پارامتر و نیز محدوده‌های کاری معمول هر یک، تعیین شده‌اند.

با توجه به محدوده‌های مذکور، برای هر پارامتر چهار مقدار در نظر گرفته شد و لذا مجموعاً ۲۵۶ حالت برای ساختن لعاب و محاسبه زاویه ترکندگی قابل تعریف خواهد بود که هر حالت ترکیب متفاوتی نسبت به سایرین دارد.

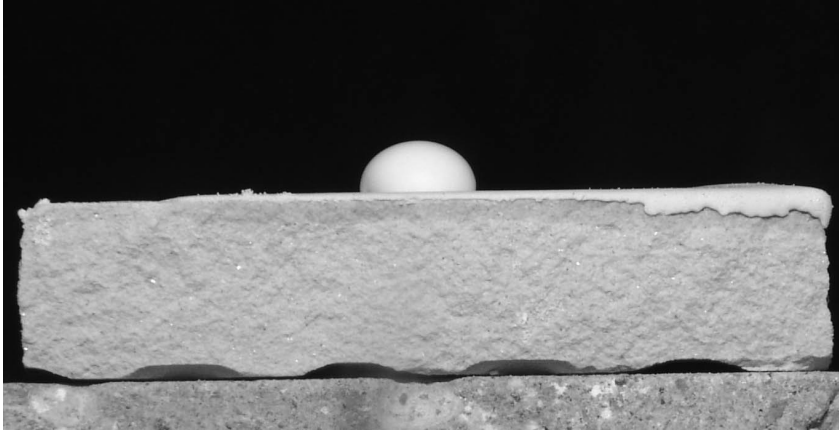
<sup>1</sup> Working point

<sup>2</sup> STPP

<sup>3</sup> CMC

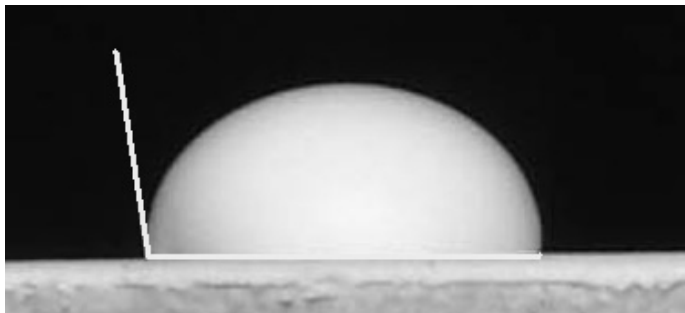
<sup>4</sup> aging

کاشی بیسکوییت برش داده شده، پس از غبارگیری توسط پارچه به روش غوطه‌وری انگوب زده شدند (ضخامت انگوب اعمالی برابر با ضخامت انگوب در خط تولید می‌باشد) و پس از تقریباً ۱۰ ثانیه که در جانمونه‌ای قرار گرفت، قطره لعاب خام توسط قطره‌چکان آزمایشگاهی به صورت تقریباً استاتیکی (رهایی از ارتفاع تقریباً ۱ سانتیمتری) بر روی بدنه بیسکوییت انگوب‌خورده قرار گرفته و همزمان توسط دوربین عکس برداری انجام شد.



شکل ۲- نمای جانبی قطره لعاب اعمال شده روی بیسکوییت انگوب‌خورده

برای عکس‌برداری از بیسکوییت و قطره لعاب از دوربین عکاسی دیجیتال ۱۰ مگا پیکسلی استفاده شد و شرایط نوری و تنظیمات دوربین به گونه‌ای انتخاب شد که حداکثر وضوح و اختلاف رنگ بین مرزهای بدنه، انگوب و لعاب دیده شود (شکل ۲). همچنین برای بهبود وضوح تصویر و مشخص‌تر کردن خطوط مرزی و نیز ترمیم عکس‌هایی که هنگام زوم کردن دچار افت کیفیت شده‌اند، نرم‌افزار فتوشاپ بکار گرفته شد. در نهایت با استفاده از نرم‌افزار ImageJ و رسم "خط مرزی انگوب و لعاب" و "خط مماس بر قطره لعاب در نقطه برخورد" اندازه زاویه ترکندگی تا دو رقم اعشار اندازه‌گیری شد.



شکل ۳- نحوه رسم خطوط مماس برای تعیین زاویه ترکندگی

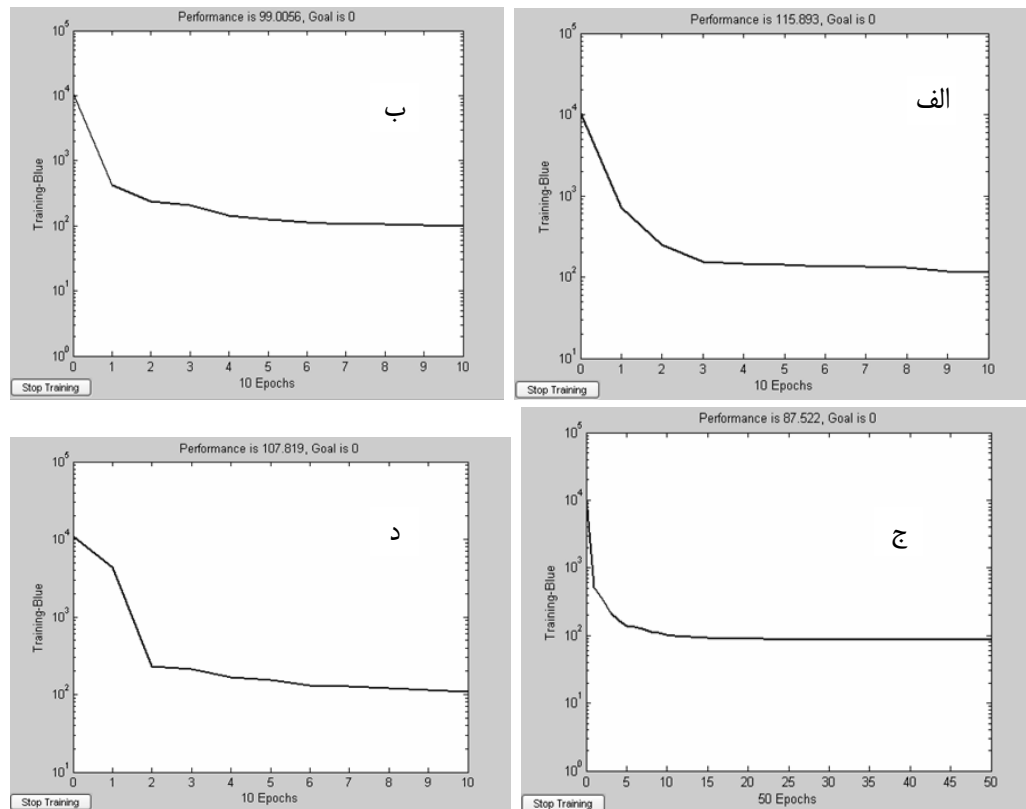
هدف نهایی این پژوهش، پیش‌بینی میزان ترکندگی لعاب روی بیسکوییت، با در اختیار داشتن درصد زیره، آب، روان‌ساز و چسب لعاب آن می‌باشد.

#### ۴- نتایج و بحث

با توجه به محدوده‌های ترکیبی در نظر گرفته شده، مجموعاً ۲۵۶ حالت مختلف برای ساختن لعاب قابل تعریف خواهد بود. در مواردی به علت مناسب نبودن شرایط دوغاب برای ایجاد قطره، داده‌های اندازه‌گیری شده برای تعیین زاویه ترکندگی قابل استفاده نبوده لذا داده‌های مربوطه حذف شده‌اند. از آنجایی که دوغاب‌های نامناسب مربوط به مرز محدوده‌های ترکیبی (مقادیر پایین درصد آب، چسب و روان‌ساز) است، حذف داده‌های مربوط به آن‌ها مشکلی در شبیه‌سازی ایجاد نمی‌کند.

کل داده‌های به دست آمده از مجموع آزمایشات، ۲۲۴ داده می‌باشد که از این تعداد، ۱۵۸ داده برای آموزش شبکه و ۶۶ مورد نیز برای تست شبکه استفاده شدند.

برای شبیه‌سازی زاویه ترکندگی از شبکه پیش‌خور<sup>۱</sup> استفاده شد که در آن الگوریتم پس‌انتشار خطا<sup>۲</sup> به کار می‌رود. شبکه‌های دو و سه لایه‌ای با توابع محرک زیگموئید (Tansig و Logsig) در لایه‌های پنهان اول و دوم و تابع محرک خطی (Purelin) در لایه خروجی و با تعداد نرون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. در طراحی شبکه و کدنویسی برنامه، اکثر پارامترهای فوق همان پیش‌فرض برنامه<sup>۳</sup> انتخاب شدند و تنها برخی از آن‌ها نظیر Epochs، Show و Goal مقاردهی شدند تا به دقت و نتیجه مورد نظر دست یابیم. در آموزش شبکه، توابع متعددی (مانند trainlm و traingdx) با ۲ و ۳ لایه و با تعداد نرون‌های مختلف (۵، ۷، ۸ و ۱۰) برای رسیدن به بهترین شرایط یعنی عدم حفظ کردن داده‌ها و وجود خطای مینیمم بررسی شدند. شکل ۵ نحوه آموزش تعدادی از شبکه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۴- عملکرد تعدادی از شبکه‌ها الف-عملکرد شبکه (دو لایه‌ای با ۸ نرون میانی، ۵۰ تکرار)

ب-عملکرد شبکه (دو لایه‌ای با ۱۰ نرون میانی، ۱۰ تکرار)

ج-عملکرد شبکه (دو لایه‌ای با ۱۵ نرون میانی، ۱۰ تکرار) د-عملکرد شبکه (دو لایه‌ای با ۷ نرون میانی، ۵۰ تکرار)

همان‌طور که ملاحظه می‌شود شبکه دو لایه‌ای با ۷ نرون در نهایت بیشترین تطابق (کمترین خطا) با داده‌های ورودی و خروجی پیدا کرده است. به طوری که خطای نهایی به ۸۷/۵۲۲ رسیده است. بنابراین از این شبکه برای شبیه‌سازی استفاده شد.

جدول ۲ نتایج مربوط به زاویه ترکندگی پیش‌بینی شده ۲۰ فرمولاسیون و اندازه‌گیری شده توسط آزمایشات را نشان می‌دهد. با توجه به این مشاهدات نتیجه می‌شود که داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده تطابق بسیار خوبی با هم دارند.

<sup>1</sup> Feed Forward

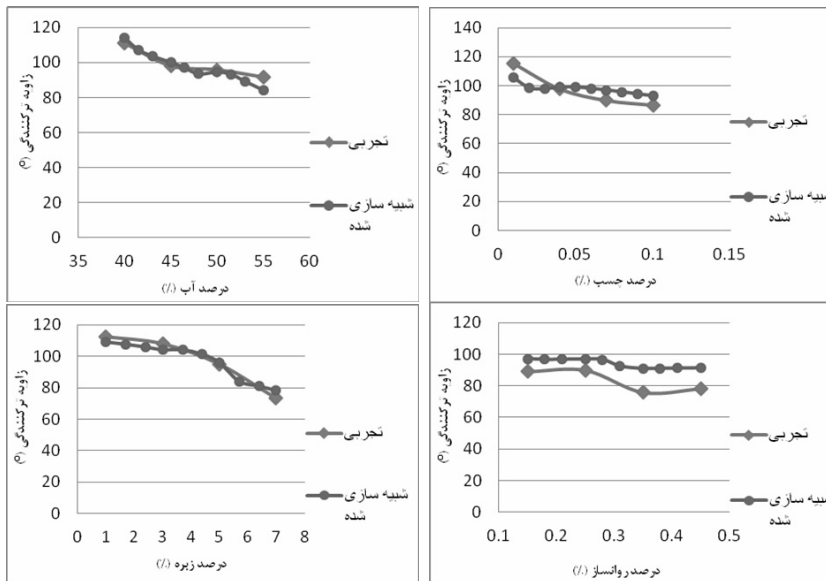
<sup>2</sup> Back Propagation

<sup>3</sup> default

جدول ۲- مقایسه مقادیر شبیه‌سازی شده با مقادیر واقعی حاصل از آزمایش

شماره	مقدار شبیه‌سازی شده توسط شبکه (°)	مقدار واقعی حاصل از آزمایش (°)	درصد خطا (%)
۱	۱۱۴/۳۷	۱۲۲/۲۹	۶/۹۲
۲	۱۰۴/۷۱	۱۰۹/۸۹	۴/۹۵
۳	۹۲/۶۲	۹۳/۶۵	۱/۱۱
۴	۱۰۰/۷۰	۱۱۴/۷۲	۱۳/۹۲
۵	۱۰۱/۳۱	۱۰۰/۷۶	۰/۵۴
۶	۹۳/۸۷	۸۷/۱۹	۷/۱۲
۷	۹۳/۴۶	۷۸/۱۵	۱۶/۳۸
۸	۱۰۲/۶۱	۱۱۷/۹۹	۱۴/۹۸
۹	۷۲/۹۷	۶۸/۴۹	۶/۱۴
۱۰	۷۷/۷۲	۷۵/۲۵	۳/۱۸
۱۱	۱۲۰/۲۲	۱۱۹/۴۲	۰/۶۶
۱۲	۹۸/۵۸	۹۲/۸۷	۵/۷۸
۱۳	۸۸/۹۷	۷۷/۷۶	۱۲/۵۹
۱۴	۷۲/۱۳	۶۹/۵۸	۳/۵۴
۱۵	۷۱/۸۲	۶۶/۵۹	۷/۲۸
۱۶	۷۱/۶۸	۷۳/۴۹	۲/۵۱
۱۷	۶۲/۴۷	۶۷/۳۱	۷/۷۳
۱۸	۶۲/۴۹	۷۱/۰۶	۱۲/۲۶
۱۹	۱۱۰/۷۵	۱۰۶/۰۱	۴/۲۷
۲۰	۱۱۷/۱۹	۱۱۴/۹۸	۱/۸۸

نمونه‌ای از نمودارهای مربوط به حالات مختلف پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی در شکل ۵ آمده است. جهت مقایسه بهتر نتایج تجربی نیز آورده شده‌اند.



شکل ۵- (الف) تغییرات زاویه ترکندگی با درصد آب در ۰/۷ زبری، ۰/۱ چسب، ۰/۳۵ روان‌ساز، (ب) تغییرات زاویه ترکندگی با چسب در ۰/۷ زبری، ۰/۴۵ آب، ۰/۲۵ روان‌ساز، (ج) تغییرات زاویه ترکندگی با درصد زبره در ۰/۵۰ آب، ۰/۳۵ روان‌ساز، ۰/۰۷ چسب، (د) تغییرات زاویه ترکندگی با روان‌ساز در ۰/۷ زبره، ۰/۴۵ آب، ۰/۰۷ چسب.

با توجه به این نمودارها مشاهده می‌شود که داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده تطابق خوبی با هم دارند. علاوه بر این شبکه نقاطی را پیش‌بینی کرده که به صورت تجربی آزمایش نشده بودند.

## ۵- نتیجه‌گیری

تغییرات زاویه ترکندگی لعاب خام بر روی بدنه کاشی انگوب خورده بر حسب درصد چسب، روانساز، آب و زبره لعاب با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی شبیه‌سازی شد. داده‌های شبیه‌سازی شده، همخوانی مناسبی با نتایج عملی نشان می‌دهد و می‌توان مدل ارائه شده را مدلی مناسب جهت پیش‌بینی رفتار چسبندگی لعاب خام بر روی بدنه کاشی انگوب خورده دانست.

## مراجع

۱. هوش محاسباتی، جلد اول: مبانی شبکه‌های عصبی، محمدباقر منهج، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک ایران) واحد تفرش، ۱۳۷۹، دفتر نشر پروفیسور محمود حسابی.
2. Drago Torkar, Sasa Novak, Franc Novak. Apparent Viscosity Prediction of alumina-Paraffin Suspensions using artificial neural networks. Journal of Materials processing Technology, 203: 208-215 (2008).
3. C. Z Huang, L. Zhang, L. He, J. Sun, B. Fang, B. Zou, Z. Q. Li, X. Ai, A Study on the prediction of the mechanical properties of a ceramic tool based on an artificial neural network. Journal of Materials processing Technology, 129: 399-402 (2002).
۴. لعاب‌ها و پوشش‌های شیشه‌ای، ریچارد. ا. اپلر، داگلاس. ر. اپلر، مترجم هادی شمس نظری، تهران، ۱۳۸۲، نشر دانش ایران.