

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.862.23,532.9

К.А. Яковлев, А.В. Соловьев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА

Введение

Активная окись алюминия (АОА) широко применяется в промышленности в качестве носителя катализаторов и сорбента. Свойства промышленно производимой АOA регламентируются ГОСТ 8136 – 85, но могут варьироваться в зависимости от области применения.

Известно, что прокаливание гидроксида алюминия при температуре ниже 1023 K не изменяет величину удельной поверхности получаемой окиси алюминия [1]. Это дает возможность прогнозировать её поверхностные характеристики на основании данных, имеющихся для полученных образцов гидроокиси.

Используемый в промышленности оксид алюминия помимо величины удельной поверхности должен обладать определенным распределением пор по диаметрам. Так в ряде процессов, например, использование активной окиси алюминия в качестве носителя цериевых катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [2], предпочтительными являются поры диаметром более 10 нм, поскольку поры меньшего диаметра в процессе работы катализатора забиваются продуктами реакции и становятся недоступными для реагентов. В других случаях (например, регенерация отработанных минеральных масел) требуется окись алюминия обладающая хорошими сорбционными свойствами, с развитой удельной поверхностью (порядка 370 м²/г) и диаметром пор в пределах 2.5 – 5.5 нм [3].

Настоящая работа посвящена изучению поверхностных характеристик гидроокиси алюминия получаемой из алюминиевых квасцов методом твердофазного гидролиза [4].

Экспериментальная часть

Для изучения параметров процесса твердофазного гидролиза солей алюминия использовалась установка полунепрерывного действия. Термин «полунепрерывная» означает, что одна из фаз (в данном случае газовая), подавалась сплошным потоком в реактор, в то время как вторая оставалась неподвижной. Общий вид установки показан на рис. 1, принципиальная схема - на рис. 2.

Подача газа осуществлялась через штуцер расположенный на корпусе реактора 1 (рисунок

2). Твердая фаза, в качестве которой выступали алюмокалиевые квасцы, загружалась в специальный металлокерамический фильтр 2, расположенный по оси реактора. Структура фильтра такова, что позволяла проникать газу через его стенки по всей высоте. В центре реактора, внутри фильтра, располагался термометр сопротивления 3, который позволял фиксировать температуру реакционной массы в течение всего эксперимента и заносить в базу данных на ПК 10 – 13. Количество используемой навески твердого реагента было продиктовано свободным объемом рабочей зоны реактора внутри металлокерамического фильтра и составляло 223 г для всех опытов. Для контроля давления в реакторе на линии подачи газа смонтирован чувствительный мановакууметр 8 (цена

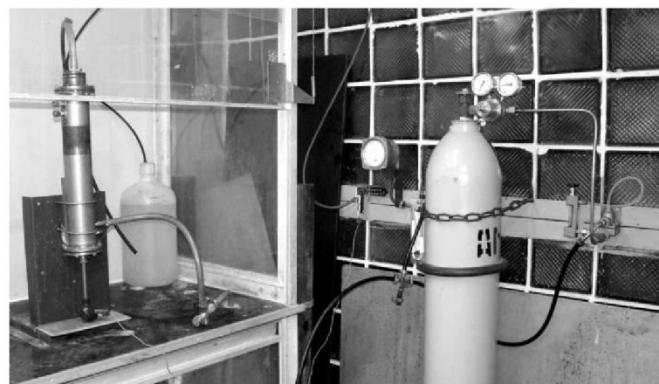


Рис. 1. Реактор полунепрерывного действия для систем газ – твердое

деления 500 Па, класс точности 1.5) ДТНМП-100УЗ. В качестве газовой фазы выступал аммиак либо пароаммиачная смесь. В первом случае газ подавали через регулятор расхода газа РРВ-1 6 из аммиачного баллона 4. Отходящий из аппарата газ подавался в емкость-уловитель 9, где растворялся в холодной воде. Во втором случае пароаммиачную смесь получали в автоматизированной генераторной установке за счет разогрева его 25% водного раствора до температуры 60 °C. Для этого внутренняя реторта генератора 14 была заполнена раствором, а в рубашке циркулировало масло разогретое в терmostate 15 до 70 °C. Ресивер 16 объемом 50 л заполняли вырабатываемой пароаммиачной смесью до давления 1 кгс/см², после чего начинали подачу газа в реактор.

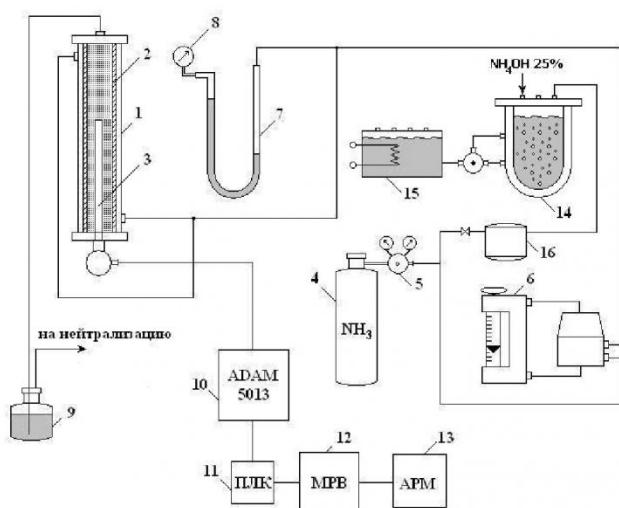
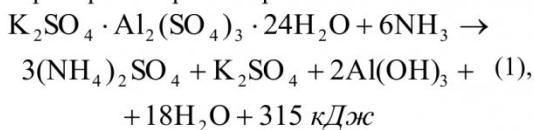


Рис. 2. Принципиальная схема установки полунепрерывного действия: 1 – трубчатый реактор; 2 – металлокерамический фильтр; 3 – термометр сопротивления; 4 – газовый баллон; 5 – редуктор давления; 6 – регулятор расхода газа; 7 – U-образный стеклянный манометр; 8 – приемная емкость; 9 – устройство связи с объектом; 10 – программируемый логический контроллер; 11 – монитор реального времени; 12 – автоматизированное рабочее место; 14 – генератор; 15 – терmostат; 16 – ресивер.

Процесс разложения алюмокалиевых квасцов аммиаком является экзотермическим процессом (1), поэтому аммиачная обработка продолжалась до прекращения тепловыделения реакционной массой, что фиксировалось размещенным внутри реактора термометром сопротивления.



По окончанию роста температуры реакционной массы процесс считали завершенным. От полученного продукта реакции отделяли хорошо растворимые сульфаты аммония и калия, после чего оставшийся в осадке гидратированный оксид алюминия подвергался старению в 25% растворе аммиака ($\text{pH} = 12.03$) в течение часа. После этого гидроокись алюминия отфильтровывали и сушили при температуре 100 – 120 °C до постоянной массы.

Экспериментальные данные

№ опыта	$S, \text{m}^2/\text{г}$	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\alpha, \%$
1	247.5	55.9	70	84
2	272.3	58.7	68	90
3	319.0	65.7	19	92
4	320.0	69.1	29	94
5	321.7	71.3	14	100

Результаты и обсуждения

Известно, что при обработке моногидрата сульфата титанила и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ смесью аммиака и паров воды процесс разложения соли существенно ускоряется. Причина, вероятно, заключается в том, что процесс гидролиза протекает за счет внешней воды, конденсирующейся на поверхности твердого вещества [5], поэтому были проведены эксперименты по разложению алюмокалиевых квасцов в проточном режиме как пароаммиачной смесью, так и «сухим» газом (рис. 3, опыты 1 и 2 соответственно).

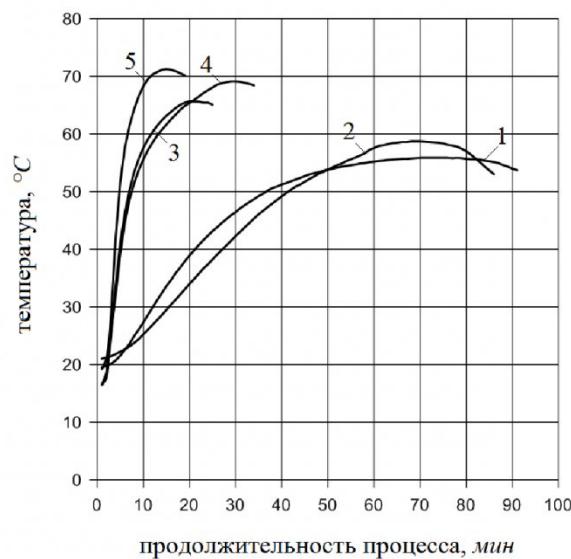


Рис. 3. Зависимость температуры реакционной массы от продолжительности процесса

Из рис. 3 видно, что при использовании пароаммиачной смеси скорость процесса несколько возрасла на начальном этапе, однако общая продолжительность процесса ($\tau = 70$ мин, см. таблицу) практически не менялась по сравнению с экспериментами на сухом газе ($\tau = 68$ мин).

Максимальная температура реакционной массы во втором случае возросла и составила $t_{\max} = 58.7$ °C поскольку отсутствовали теплозатраты на разогрев избыточной влаги конденсирующейся в реакционной зоне аппарата.

Ранее установлено [5], что процесс твердофазного гидролиза протекает в области химической кинетики. Следовательно, изменение величины внутридиффузационного слоя не должно оказывать влияния на скорость разложения соли, поэтому были проведены эксперименты в непроточном режиме с использованием помола алюмокалиевых квасцов (опыт 3). Несмотря на схожую с опытом 4 скорость разогрева реакционной массы, продолжительность процесса при использовании

помола квасцов оказалась меньше и составила 19 мин. Снижение максимальной температуры реакционной массы (65.7°C) в данном случае объясняется увеличением теплопроводности насыпного слоя за счет измельчения частиц твердого реагента.

Очевидно, что скорость аммонизации алюмокалиевых квасцов, как и скорость любого другого химического процесса, зависит от концентрации исходных реагентов, поэтому для изучения влияния концентрации газа на скорость процесса был проведен эксперимент в непроточном режиме под избыточным давлением 120 кПа. Однако, в этом случае из реактора был предварительно откачен

содержащийся в нем воздух. Такая постановка эксперимента позволила сократить продолжительность процесса до 14 мин. Максимальная температура реакционной массы достигла значения 71.3°C .

Для изучения поверхностных характеристик полученных образцов гидроокиси был проведен анализ удельной поверхности и пористости. Результаты анализа образцов методом БЭТ, выполненные с помощью прибора TriStar II 3020, представлены в таблице.

Минимальная удельная поверхность $S = 247.5 \text{ м}^2/\text{г}$ была получена в случае обработки алюмокалиевых квасцов пароаммиачной смесью (опыт №

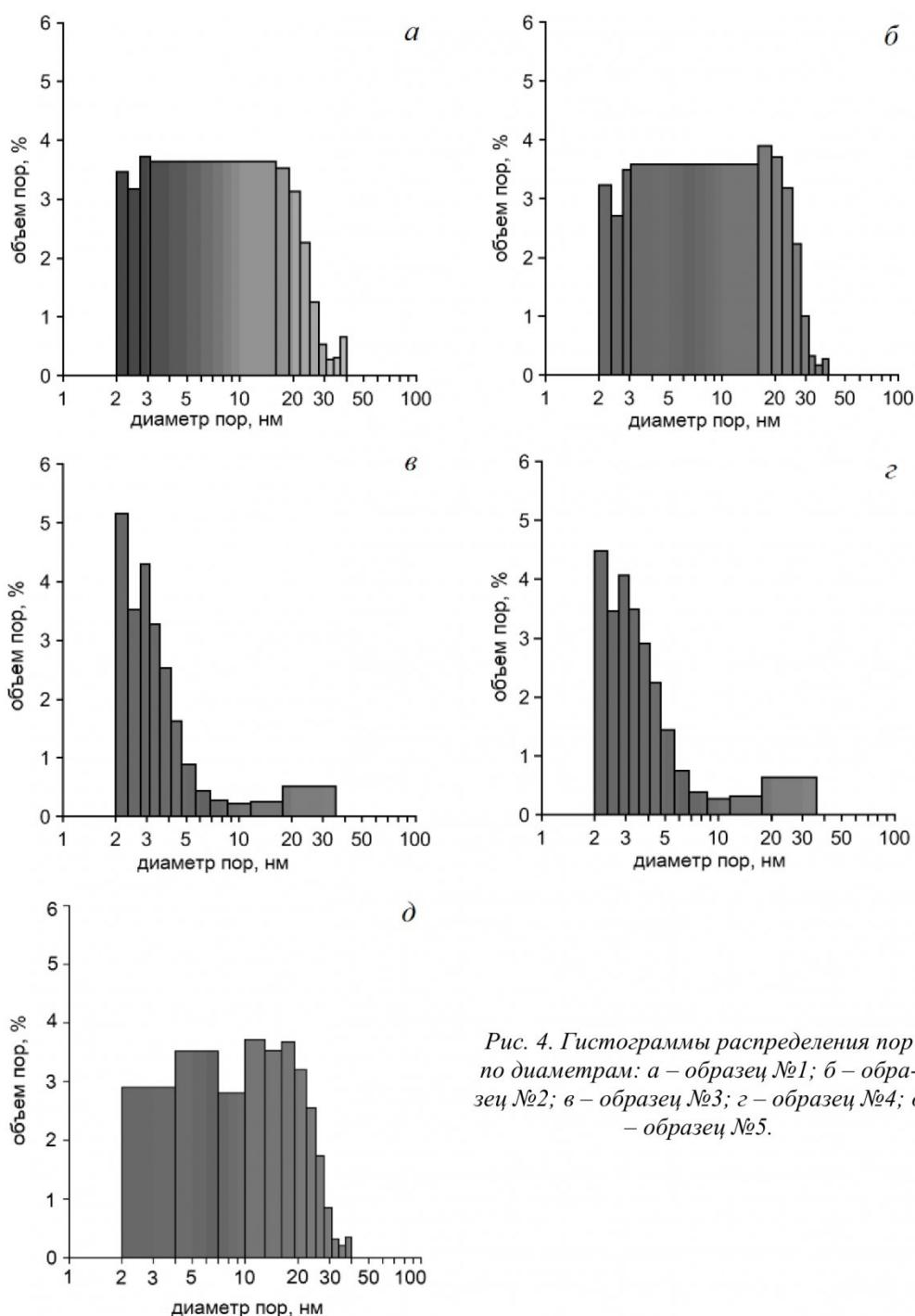


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по диаметрам: а – образец №1; б – образец №2; в – образец №3; г – образец №4; д – образец №5.

1). Реактор при этом работал в проточном режиме, под давлением 2.5 кПа. Значение удельной поверхности гидроокиси алюминия полученной при обработке квасцов в тех же условиях сухим газом (опыт №2) составило $272.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор по диаметрам для образцов 1 и 2 представлено на рис. 4 *а* и *б*, соответственно. Видно, что значительное количество пор лежит за пределами 10 нм, в области микропористости.

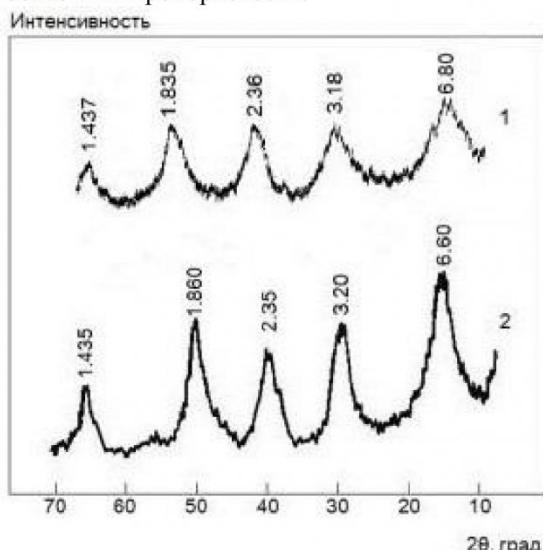


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа: 1 – рентгенограмма полученных образцов; 2 – рентгенограмма псевдобемита.

Образцы 3 и 4 получены при обработке квасцов сухим газом в непроточном режиме. Давление для обоих случаев составляло 120 кПа. Основную массу пор в образцах 3 и 4 составляют микропоры диаметром 2 – 10 нм (рис. 4 *в*, *г*), что обусловлено увеличением давления в аппарате при аммиачной обработке. Величина удельной поверхности для образцов 3 и 4 составила 319 и $320 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Наконец, максимальная удельная поверхность ($321.7 \text{ м}^2/\text{г}$) получена в опыте №5, рас-

пределение пор диаметрами для которого изображено на рис. 4 *д*. На основании результатов анализа образцов 3 – 5, можно заключить, что увеличение давления при аммиачной обработке способствует образованию микропор и, как следствие, росту удельной поверхности получаемого продукта.

Структуру гидроокиси алюминия изучали методом рентгенофазового анализа с помощью прибора ДРОН-2. Рентгенограмма полученных образцов изображена на рис. 5. Для сравнения в качестве эталона приводится рентгенограмма 2 хорошо окристаллизованного образца гидроокиси алюминия псевдобемитной структуры. Наличие характерных пиков в результатах РФА полученных образцов указывает, что их структура представлена плохо окристаллизованным псевдобемитом. Тем не менее, экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что превращение гидратированного оксида алюминия идет по пути образования псевдобемитной структуры независимо от условий твердофазного гидролиза.

Заключение

Проведены исследования поверхностных характеристик гидроокиси алюминия получаемой методом твердофазного гидролиза алюмокалиевых квасцов. Установлено, что наличие избыточной влаги в процессе аммиачной обработки солей алюминия снижает величину удельной поверхности конечного продукта. Показано, что увеличение давления аммиачной обработки солей алюминия способствует образованию микропор и росту удельной поверхности конечного продукта. Наибольшая величина удельной поверхности полученных образцов $321.7 \text{ м}^2/\text{г}$, которая была достигнута в случае обработки алюмокалиевых квасцов чистым аммиаком в непроточном режиме с предварительным вакуумированием реактора, соответствует ГОСТ 8136 – 85.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И. М. «Катализ и производство катализаторов». – М.: «Техника» ТУМА ГРУПП, 2004. – 400 с.
2. Пат. 2027505 Российская Федерация, МПК 6 B01J23/10, B01J37/02, B01D53/38. Катализатор и способ его получения / Жильбер Бланшар, Тьерри Шопэн; заявитель и патентообладатель Рон-Пулленк Шими (FR). – № 4831755/04; заявл. 26.11.1990; опубл. 27.01.1995. Бюл. № 13. – 3 с.
3. Адсорбционная очистка – регенерация трансформаторных масел [Электронный ресурс] // Технологии и оборудование по осветлению топлив, регенерации и осветлению масел, очистке топлив. ООО "Завод УКРБУДМАШ": [сайт]. URL: <http://motor-oil-regeneration.org.ua/kniga8.htm> (дата обращения 06.11.2013).
4. Яковлев К. А. Исследование процесса аммиачного гидролиза солей алюминия // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: Сборник тезисов докладов. С-Пб, 2013.
5. Матвеев В. А. Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония // Химическая технология. 2009. №8. С. 449 – 453.

□Авторы статьи

Яковлев

Кирилл Андреевич,
аспирант ИХТРЭМС КНЦ РАН ,
e-mail: Adzato@list.ru

Соловьев

Александр Викторович,
к.т.н., с.н.с., ИХТРЭМС КНЦ РАН,
e-mail: solov_av@chemistry.kolasc.net.ru