

УДК 621.039.325; 546.62

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГРАНУЛЯТА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2014 г. **И.М. Вербовенко, В.Н. Рычков, В.В. Карташов**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Статья поступила в редакцию 18.06.12 г., доработана 09.12.13 г., подписана в печать 16.12.13 г.

Получен гранулят оксида алюминия пиролизом карбоксильного катионита КМ-2П. Установлен режим пиролиза КМ-2П с сорбированными ионами алюминия. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Определены гранулометрический состав и удельная поверхность.

Ключевые слова: пиролиз, ионный обмен, карбоксильные катиониты, оксид алюминия.

Alumina granulate has been produced by pyrolysis of КМ-2П carboxylic cation exchanger. The pyrolysis conditions of КМ-2П with occluded aluminum ions is established. The produced samples have been investigated by X-ray phase analysis and electron microscopy. Grain-size distribution and specific surface are determined.

Key words: pyrolysis, ion exchange, carboxylic cation exchangers, alumina.

ВВЕДЕНИЕ

Термическое разложение ионообменной смолы, предварительно насыщенной ионами металла, позволяет получать оксиды металлов в виде сферических гранул, повторяющих форму исходного катионита. В условиях пиролиза синтез необходимого соединения осуществляется по реакциям химического взаимодействия не между веществами (оксидами, солями), а между ионами, расположенными друг от друга на атомных расстояниях. Кроме этого, сама исходная композиция «ионит — сорбированные ионы» характеризуется очень высокой концентрацией последних, достигающей до 5 моль/л. Все это облегчает и ускоряет процесс образования синтезируемого соединения [1].

Впервые сорбция с последующим термолизом ионита была использована для получения микросфер диоксидов плутония [2]. Плутоний сорбировали из нитратных растворов катионитом Dowex 50W, затем насыщенную смолу отделяли от раствора фильтрованием, сушили и сжигали при температуре 900—1200 °С в печи с псевдооживленным слоем. В результате получали микросферы диоксида плутония заданных размера и структуры повер-

хности. То же самое достигается при получении диоксида урана или смеси его оксидов с плутонием [3].

Пиролиз ионообменной смолы применяют для минимизации объема и массы радиоактивных отходов [4—6]. Кроме того, эта технология используется при получении сорбентов. Таким способом (пиролиз катионной ионообменной смолы Dowex 650С) были получены монодисперсные сферические пористые нанокристаллические частицы оксида железа [7], которые обладали развитой удельной поверхностью, высокой механической прочностью и нашли применение для извлечения мышьяка из загрязненных природных вод. Пиролизом катионита Duolite С20 также были получены сферические частицы углерода с высокой удельной поверхностью ($S_{уд} \leq 629 \text{ м}^2 / \text{г}$) [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбоксильный катионит КМ-2П с сорбированными ионами алюминия, представляющий собой макропористый сополимер

Вербовенко И.М. – аспирант кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: drifting66@gmail.com.

Карташов В.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (343) 375-47-41. E-mail: kvv@dpt.ustu.ru.

Рычков В.Н. – докт. хим. наук, директор физико-технологического института УрФУ. Тел.: (343) 375-41-51, 375-48-30. E-mail: rych@dpt.ustu.ru.

акрилонитрила и дивинилбензола. Свойства катионита приведены ниже:

Форма	Сферические гранулы
Содержание рабочей фракции, %	≥ 90
Влажность, %	≤ 30
Полная обменная емкость, мг-экв./г	≥ 9,5
Размер гранул, мм	0,8—0,9
Содержание дивинилбензола, %	10—15

Катионит КМ-2П в Na^+ -форме перемешивали в течение 8 ч с раствором нитрата алюминия (концентрация металла 0,04 моль/л, pH = 3,9). Сорбционная емкость катионита составила 2,2 ммоль_{Al}/г-кат. После сорбции его отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Режим термообработки был выбран в соответствии с данными термогравиметрического анализа.

Для исследования влияния температуры термообработки на свойства гранулята полученные образцы прокаливали при $t = 600, 800$ и 1000 °С. Термолиз карбоксильного катионита КМ-2П изучали методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии.

Термограммы записывали на приборе Mettler-Toledo с масс-спектрометром. Эксперименты проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 40 до 600 °С; скорость нагрева составляла 10 °С/мин; материал тигля — оксид алюминия. Для идентификации продуктов термолиза катионита одновременно осуществляли масс-спектрометрический анализ выделяющихся газов.

Инфракрасные спектры получали в интервале волновых чисел $\nu = 4000 \div 400$ см⁻¹ на приборе VERTEX 70 фирмы «Bruker». Для этого образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1 : 100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [9, 10].

Исследования проводили методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, а также определяли гранулометрический состав и удельную поверхность.

Дифрактограммы полученных образцов снимали на дифрактометре X'PERT PRO в $\text{CuK}\alpha$ -излучении и расшифровывали с использованием программы полнопрофильного анализа Rietvelda и картотеки PDF-2. Размер кристаллитов в образцах оценива-

ли по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) дифракционных рентгеновских лучей. Среднее их значение определяли по формуле Дебая—Шерера [11].

Данные электронной микроскопии высокого разрешения были получены на приборе JEM-2010 (Япония) с разрешением 0,14 нм, 200 кэВ Рентгеновский микроанализ элементного состава образцов проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX с Si(Li)-детектором с разрешением по энергиям 130 эВ.

Гранулометрический состав порошков определяли лазерно-дифракционным методом на анализаторе HELOS Particle Size Analysis H1908 («Sympatec») в диапазоне размеров от 0,02 до 2000 мкм, с компьютерной обработкой первичных данных. Образцы, синтезированные в данной работе, рассеивали с использованием диспергирующего модуля RODOS. Погрешность измерений составила не более 1 %.

Измерение удельной поверхности порошковых образцов выполняли по низкотемпературной адсорбции азота (методике БЕТ) на установке Nova 1200e «Quantachrome Instruments» с погрешностью не более 2 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены термограммы катионита КМ-2П с сорбированными ионами алюминия, а на рис. 2 — результаты ИК-спектроскопии.

Общая убыль массы образца при термолизе в диапазоне температур $t = 40 \div 600$ °С составляет 92 %. На кривой SDTA (см. кр. 2 на рис. 1) присутствует эндотермический эффект при $t = 50 \div 300$ °С со слабо выраженными максимумами при 100 и 200 °С, который может быть обусловлен потерей гигроскопической воды, а его растянутость свидетельствует, скорее всего, о постепенно протекающем процессе дегидратации, что подтверждается результатами масс-спектрометрии. А на кривой изменения массы образца (кр. 1 на рис. 1) при этом наблюдается монотонное ее уменьшение.

Также на кривой SDTA (см. кр. 2 на рис. 1) можно выделить 4 экзотермических эффекта с максимумами при $t = 350, 425, 450$ и 480 °С, которые могут быть вызваны деструкцией матрицы катионита и его окислением. Асимметричность, пологая форма и растянутость этих эффектов указывают на медленно протекающий процесс окисления катионита. На кривой изменения массы (см. кр. 1 на рис. 1) при

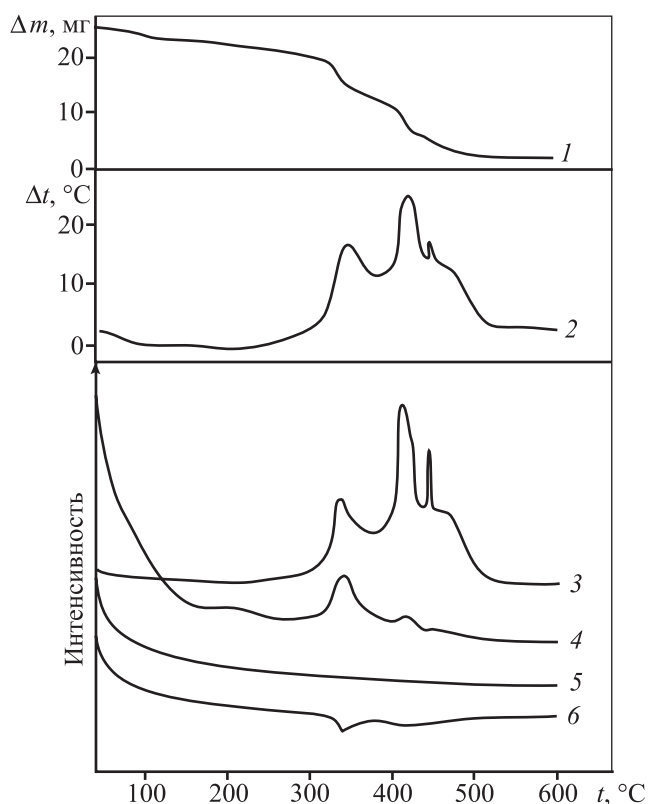


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы (1), результаты дифференциального термического анализа (2) и масс-спектрометрии: CO₂ (3), H₂O (4), CO (5) и O₂ (6)

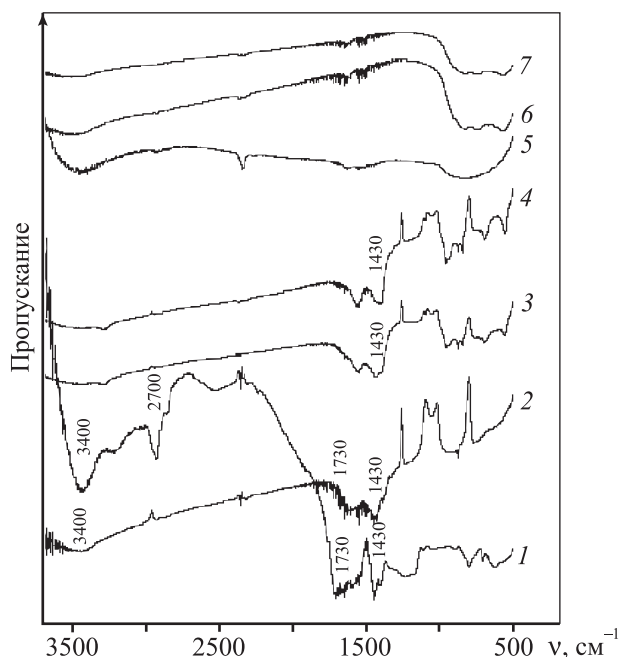


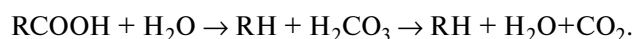
Рис. 2. Инфракрасные спектры катионита КМ-2П алюминия. Температура термообработки 25 °С (1), 350 °С (2), 420 °С (3), 450 °С (4), 600 °С (5), 800 °С (6) и 1000 °С (7)

этом наблюдаются значительные потери массы образца.

Процесс пиролиза катионита в диапазоне $t = 40\div 600$ °С можно разделить на три основные стадии [12].

1. Удаление остаточного количества воды из катионита и кристаллизационной воды в интервале $t = 50\div 300$ °С. Равномерное нагревание образцов катионита приводит к нарушению гидратной структуры воды, при этом происходит уплотнение катионита. На ИК-спектрах исчезают полосы поглощения $\nu = 3300\div 3500$ см⁻¹, которые характеризуют валентные колебания ОН⁻ карбоксильной группы и молекул воды [9, 10].

2. Разрушение активных групп катионита. При температуре выше 250 °С начинают протекать реакции декарбоксилирования, которые могут осуществляться с участием остаточной воды по механизму электрофильного замещения:



На ИК-спектрах исчезают полосы поглощения 1730 см⁻¹, характеризующие валентные колебания С=О в группе —COОН [9, 10].

Также при $t > 250$ °С начинается окисление линейных цепей катионита. На ИК-спектрах исчезают полосы 2700 см⁻¹ валентных колебаний групп СН₃—СН₂— и —СН—. На рис. 1 на кр. 6, соответствующей O₂, при температуре 330 °С наблюдается минимум. Это можно объяснить расходом кислорода на окисление линейных цепей катионита [9, 10].

3. Термическая деструкция полимерной матрицы катионита. Участок изменения массы отражен на кривой ТГ в интервале $t = 400\div 550$ °С. Разрушение матрицы катионита сопровождается выделением в газовую фазу CO₂, а также небольшого количества СО. На ИК-спектрах исчезают полосы поглощения 1400—1430 см⁻¹, характеризующие валентные колебания С=С бензольного кольца [9, 10]. Полное разрушение катионита происходит при $t = 550$ °С.

В результате пиролиза катионита получены сферические гранулы оксида алюминия (рис. 3), представляющие собой полые сферы, причем толщину их стенок можно регулировать, меняя условия сорбции.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы содержат аморфную составляющую, количество которой уменьшается с ростом температуры прокаливания, и смесь двух фаз оксида алюминия: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической кристалличес-

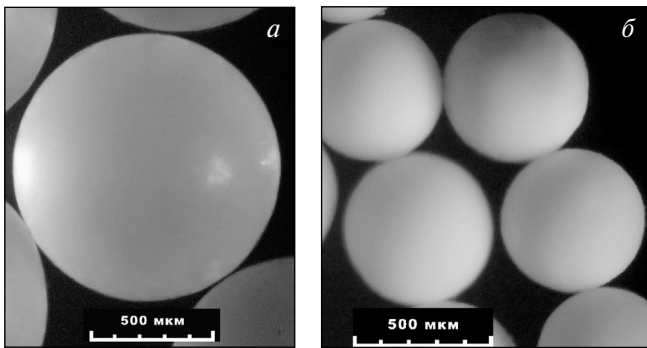


Рис. 3. Микрофотографии гранул исходного катионита (а) и оксида алюминия (б)

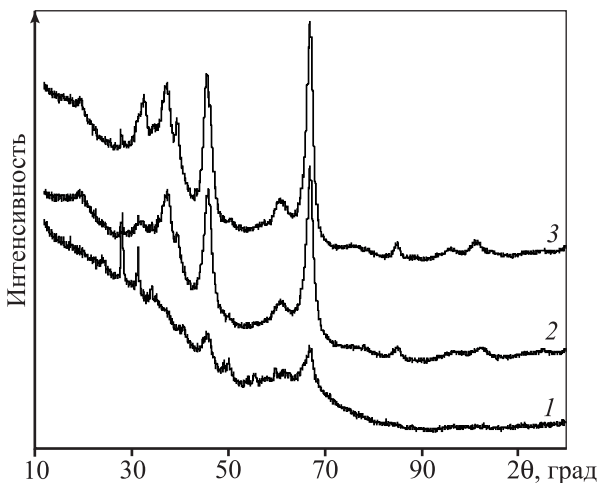


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, прокаленных при $t = 600\text{ °C}$ (1), 800 °C (2) и 1000 °C (3)

кой решеткой и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с тетрагональной. Разделить линии этих фаз не представляется возможным из-за наложения линий одной фазы на линии другой и большой их ширины. Размер ОКР в этом образце, прокаленном при 1000 °C , составил около $7,3\text{ нм}$, а в образцах, полученных при 600 и 800 °C , он еще меньше. На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов, полученных при разных температурах термообработки катионита.

Гранулят оксида алюминия представляет собой плотную упаковку нанокристаллитов, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 5), согласно которым размер блоков составляет $\sim 10\text{ нм}$ (для образца, прокаленного при $t = 1000\text{ °C}$). Полученные образцы являются механически достаточно прочными и сохраняют форму, не разрушаясь при небольшом физическом воздействии. Однако при истирании в ступке они могут быть разрушены до тонкодисперсного состояния.

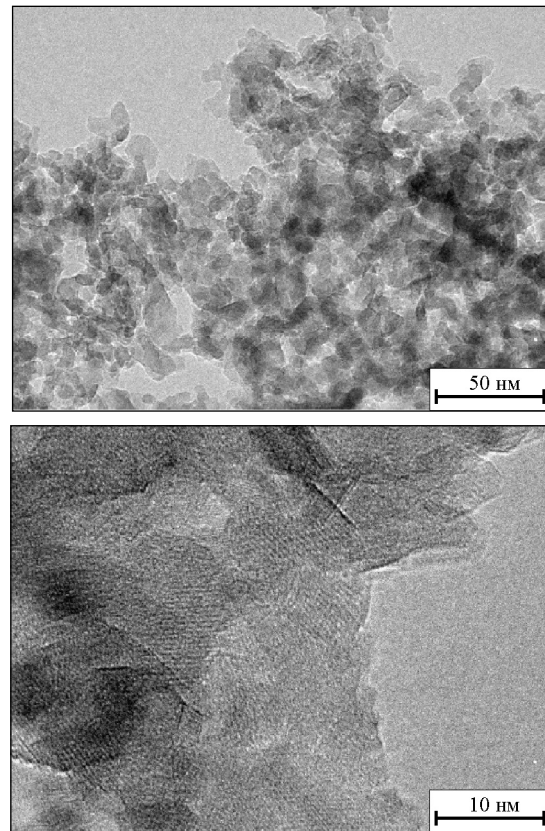


Рис. 5. ПЭМ-изображения образца оксида алюминия

Физические свойства гранулята оксида алюминия

Размер исходного катионита, мкм	Температура термообработки, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр частиц, мкм
450–500	600	121	315
630–700	600	134	326
	600	138	550
800–900	800	122	519
	1000	90	506
1100–1200	600	137	741

В процессе пиролиза катионита усадка составила приблизительно 40 % от исходного размера смолы. Низкая объемная усадка и большая потеря массы приводят к тому, что полученные образцы имеют низкую насыпную плотность $0,34\text{ г/см}^3$ и относительно высокую удельную поверхность — до $138\text{ м}^2/\text{г}$ (см. таблицу). С увеличением температуры прокаливания $S_{уд}$ падает, также уменьшается средний диаметр частиц за счет спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен гранулят оксида алюминия пиролизом карбоксильного катионита КМ-2П с сорбированными ионами алюминия, который может быть использован в качестве сорбента, а также как добавка при прессовании.

Данный метод может быть востребован для получения оксидов металлов, а также карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений. Он позволяет получать как плотные, так и полые гранулы сферической формы с заданными физико-химическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пахолков В.С.* Металлооксидные неорганические и высокотемпературные сверхпроводящие материалы. Химия и технология: Учеб.-метод. пос. Ч. 2. Методы синтеза и получения порошков оксидов металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 1999.
2. Pat. 3438749 (USA). Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres / F. D. Lonadier. 1989.
3. *Малахова В.А., Петров Ю.Н., Кульварская Б.С.* // Атомная техника за рубежом. 1978. № 10. С. 8.
4. *Eun H.C., Yang H.C., Cho Y.Z., Lee H.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 281, № 3. P. 585.
5. *Juang R.-S., Lee T.-S.* // J. Hazardous Mater. 2002. Vol. 92, № 3. P. 301.
6. *Huang Y.-J., Wang H.P., Liu S.H., Hsiao M.C.* // Nucl. Technol. 2002. Vol. 138, № 2. P. 206.
7. *Apblett A.W., Kuriyavar S.I., Kiran B.P.* // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13, № 5. P. 983.
8. *Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Charnas B. et al.* // J. Thermal Anal. Calorim. 2006. Vol. 86, № 1. P. 187.
9. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989.
10. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
11. *Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В.* Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: Метод. указания к лаб. раб. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2006.
12. *Тулупов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов. М.: Химия, 1984.

УДК 669.712

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ГЛИНОЗЕМА

© 2014 г. **И.В. Логинова, А.А. Шопперт**

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 30.09.12 г., доработана 16.10.12 г., подписана в печать 26.12.12 г.

Исследовано получение активного гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора процесса Байера с помощью соли алюминия. Для этого была использована способность неравномерного роста кристаллов при низких температурах и без перемешивания. В результате образуется осадок с высокой удельной поверхностью, который легко растворяется в кислотах и щелочах. Экспериментально определена энергия активации получения активного гидроксида алюминия, которая составила 155,4 кДж/моль, что указывает на кинетический режим протекания процесса, несмотря на отсутствие перемешивания. Показана возможность применения полученного активного гидроксида алюминия в ка-

Логинова И.В. – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-48-77. E-mail: loginova_irina@mail.ru.

Шопперт А.А. – аспирант той же кафедры.