

УДК 546.05

DOI: 10.17223/24135542/20/2

К.В. Хрусталева¹, Г.А. Воронова^{1, 2}

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Получение адсорбента на основе гамма-оксида алюминия методом вакуумного распыления

Нанопорошки оксида алюминия и систем на его основе нашли применение во многих сферах, таких как получение керамики с добавками нанопорошков, сорбентов и катализаторов. Структура и свойства данных порошков обуславливают их необычные свойства – механические, физико-химические, проявляющиеся как индивидуально, так и при взаимодействии с другими веществами.

Цель работы – получить оксид алюминия (γ - Al_2O_3) методом вакуумного распыления с использованием вакуумной распылительной сушики Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария). Исследованы фазовый состав методом рентгенофазового анализа, морфология поверхности полученных порошков методом сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии. Изучение адсорбционных свойств образцов проводилось методом статической адсорбции индикатора эозина.

Исследования показали, что полученные на вакуумной распылительной сушке образцы γ - Al_2O_3 имеют пористую структуру и значительную величину удельной поверхности, обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к эозину.

Ключевые слова: оксид алюминия, адсорбция, распылительная сушка, адсорбент.

Введение

В настоящее время существует множество методик получения активного оксида алюминия. Например, с помощью диспергирования и гидротермической обработки тригидрата оксида алюминия, которую проводят в присутствии компонента затравки, представляющей собой диспергированный активированный оксид алюминия с дополнительными компонентами – ингибиторами роста размера кристаллов [1]. Недостатком этого способа является его сложность. Существует метод, в котором крупные однородные частицы оксида алюминия получают при введении промежуточных связующих, которые при повышенной температуре выгорают, и при выделении воды образуются поры конечной структуры [2]. Однако этот метод так же имеет недостатки, главными из которых являются крупный размер частиц и трудность воспроизводства результатов [3].

В данной работе предложена методика получения активного оксида алюминия и систем на его основе, которая представляет собой трехстадийный процесс: приготовление суспензии, распыление суспензии на вакуумной распылительной сушке Nano Spray Dryer B-90 и последующая термообработка образцов.

В отличие существующих методик получения активного оксида алюминия, предложенная методика проста в исполнении, дает воспроизводимые результаты и является перспективной для использования во многих областях производства.

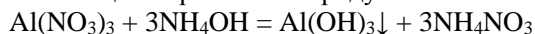
Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение оксида алюминия с развитой поверхностью методом вакуумного распыления и методом химического осаждения (в качестве образца для сравнения).
2. Изучение фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа.
3. Изучение морфологии частиц образцов оксида алюминия методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.
4. Изучение адсорбционных свойств образцов оксида алюминия методом статической адсорбции эозина при различных концентрациях адсорбента.

Экспериментальная часть

Получение оксида алюминия с помощью вакуумной распылительной сушки

В работе использовали 0,5 М раствор нитрата алюминия. Выделение продукта из раствора производили химическим осаждением с использованием 25% NH_4OH . Реакция образования продукта:



Образовавшуюся суспензию промывали дистиллированной водой для удаления излишка аммиака. Затем суспензию подавали на распылительную сушку. Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью аппарата Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария). В ходе эксперимента использовали следующие параметры сушки: скорость газового потока (воздуха) 140 л/мин, относительная интенсивность распыления 60–63%, $T = 60\text{--}80^\circ\text{C}$, $P = 120$ Па, время работы установки 1–2 часа, размер сопла 7 мкм. Получившийся продукт аналогично продукту, полученному химическим осаждением, подвергали термообработке при температурах 550, 600, 700°C в течение 4 ч. При прокаливании из гидроксида алюминия образуется оксид.

Получение оксида алюминия методом химического осаждения

В работе использовали 0,5 М раствор нитрата алюминия. Выделение продукта $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора производили химическим осаждением. Химическое осаждение проводили с использованием 25%-ного NH_4OH .

В процессе образовывался гелеобразный осадок, водный раствор аммиака добавляли маленькими порциями и контролировали pH получившейся

суспензии с помощью рН-метра. Наиболее устойчивая суспензия образовывалась при рН 8–9. После этого осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой. Сушку производили в течение 3 дней при 60°C. Затем получившийся продукт был разделен на части, и эти части были подвергнуты термообработке при температурах 550, 600, 700°C в течение 4 ч. При прокаливании из гидроксида алюминия образуется оксид.

Методы исследования

При изучении адсорбционных свойств оксида алюминия использовался статический метод сорбции из растворов. Адсорбцию проводили при 22°C. В качестве модельного адсорбата был выбран анионный краситель эозин ($C_{20}H_6O_5Br_4K_2$) в водном растворе с концентрациями 4, 8 и 12 мг/л. Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли спектрофотометрически с использованием спектрофотометра (Pd Spectrophotometer, Япония) при длине волны 490 нм.

В растворы помещались порошки оксида алюминия, изменения коэффициента светопропускания растворов фиксировались с помощью спектрофотометра через 1, 2, 3 и 4 ч после помещения порошков в раствор. Для очистки растворов от частиц порошка проводили центрифугирование (Centrifuge CM-50, максимальное количество оборотов в минуту – 15 000).

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S Shimadzu (Япония).

Исследование морфологии полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось на установке NeoScore JCM-6000.

Исследование структуры полученных образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F.

Измерение величины удельной поверхности на приборе «Sorbi®-М» проводили по БЭТ-методу.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура образцов оксида алюминия

В ходе работы была получена серия образцов оксида алюминия. Для определения фазового состава и области когерентного рассеяния (ОКР) образцов был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

Параметры и характеристики образцов Al_2O_3

| № образца | Метод получения | Т отжига, °C | Размер ОКР, нм | Фазовый состав кристаллической части |
|-----------|----------------------|--------------|----------------|--------------------------------------|
| 1 | Распылительная сушка | 550 | 9,48 | $\gamma-Al_2O_3$ |
| 2 | Химическое осаждение | 550 | 9,49 | $\gamma-Al_2O_3$ |
| 3 | Распылительная сушка | 600 | 9,49 | $\gamma-Al_2O_3$ |
| 4 | Химическое осаждение | 600 | 9,49 | $\gamma-Al_2O_3$ |
| 5 | Распылительная сушка | 700 | 9,19 | $\gamma-Al_2O_3$ |
| 6 | Химическое осаждение | 700 | 9,46 | $\gamma-Al_2O_3$ |

По данным табл. 1, все полученные образцы представляют собой γ - Al_2O_3 . Дифрактограммы образцов Al_2O_3 приведены на рис. 1.

Пики на дифрактограмме образцов, полученных на распылительной сушке (см. рис. 1, *a–в*) уширены, присутствует значительный фон, что можно объяснить малым значением ОКР, присутствием аморфной фазы, наличием дефектов [4–6]. При увеличении температуры отжига вид дифрактограммы закономерно изменяется: пики становятся уже, что говорит об увеличении доли кристаллической фазы. Для образцов Al_2O_3 , полученных химическим осаждением (см. рис. 1, *з–е*), также характерны уширение пиков и наличие фона, однако значительной разницы между образцами с термообработкой при 550, 600 и 700°C не наблюдается.

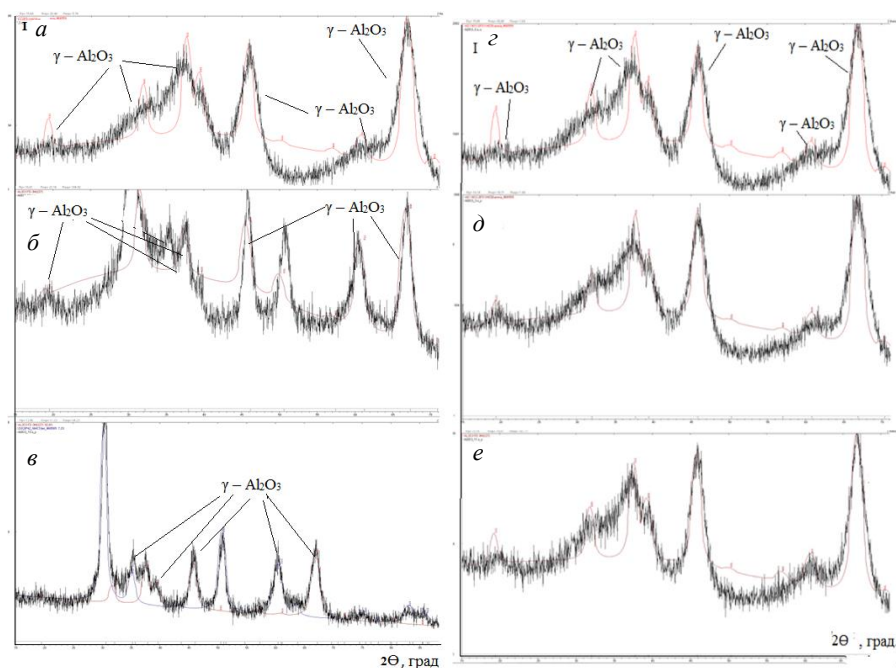


Рис. 1. Дифрактограммы Al_2O_3 , полученного на распылительной сушке: *a* – термообработка при 550°C, *б* – при 600°C, *в* – при 700°C, и полученного химическим осаждением: *з* – при 550°C, *д* – при 600°C, *е* – при 700°C

В табл. 2 приведено значение величины удельной поверхности S для образцов Al_2O_3 . Все образцы характеризуются величиной удельной поверхности в диапазоне от 160 до 216 $\text{м}^2/\text{г}$. Образец 1 обладает максимальным значением величины удельной поверхности – 216 $\text{м}^2/\text{г}$. Стоит отметить, что при увеличении температуры термообработки происходит уменьшение удельной поверхности образцов; это явление наблюдается для образцов, полученных как распылительной сушкой, так и химическим осаждением.

Изображения морфологии частиц, полученные методом растровой электронной микроскопии, представлены на рис. 2.

Таблица 2

Величина удельной поверхности образцов Al_2O_3

| Распылительная сушка | | | Химическое осаждение | | |
|----------------------|---------------|------------|----------------------|---------------|------------|
| № образца | $T, ^\circ C$ | $S, m^2/g$ | № образца | $T, ^\circ C$ | $S, m^2/g$ |
| 1 | 550 | 216 | 2 | 550 | 204 |
| 3 | 600 | 177 | 4 | 600 | 200 |
| 5 | 700 | 161 | 6 | 700 | 158 |

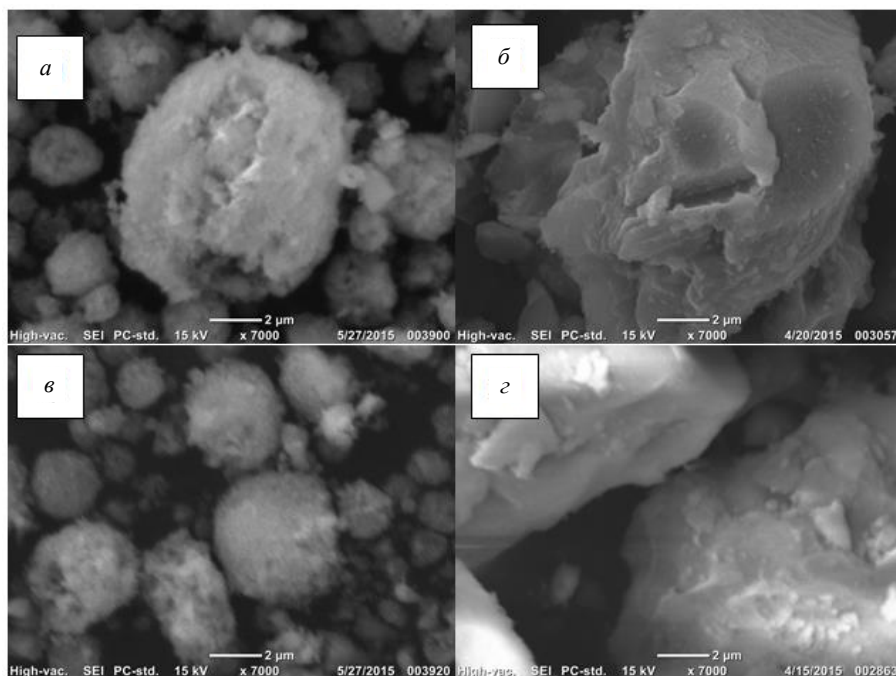


Рис. 2. Изображения образцов оксида алюминия, полученных распылительной сушкой (а, в) и химическим осаждением (б, г); термообработка при 550°C (а, б) и при 600°C (в, г)

Из рис. 2, а, в видно, что частицы образцов, полученных на распылительной сушке, характеризуются сферической формой. Минимальный размер частиц – 400 нм, максимальный размер гранул составил около 4 мкм. При химическом осаждении получают более крупные частицы неправильной формы (см. рис. 2, б, г); на снимках их поверхность выглядит ровной, в отличие от образцов, полученных на распылительной сушке. При химическом осаждении зародышеобразование частиц происходит в равновесных условиях и сопровождается закономерным процессом «старения» осадка, что приводит к появлению крупных частиц.

Изображения образцов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, представлены на рис. 3. Частицы образцов, полученных на распылительной сушке, имеют неправильную форму, четкие границы и пористую структуру.

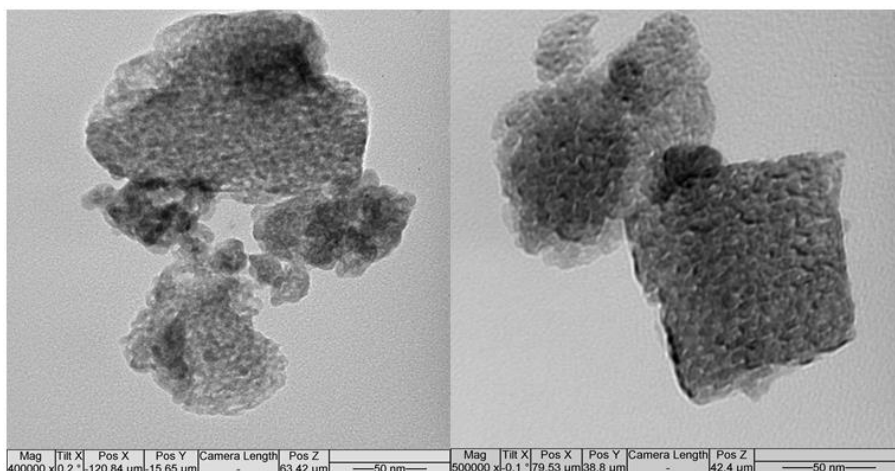


Рис. 3. ПЭМ-изображения отдельных частиц порошка, полученного на распылительной сушке (термообработка при 600°C)

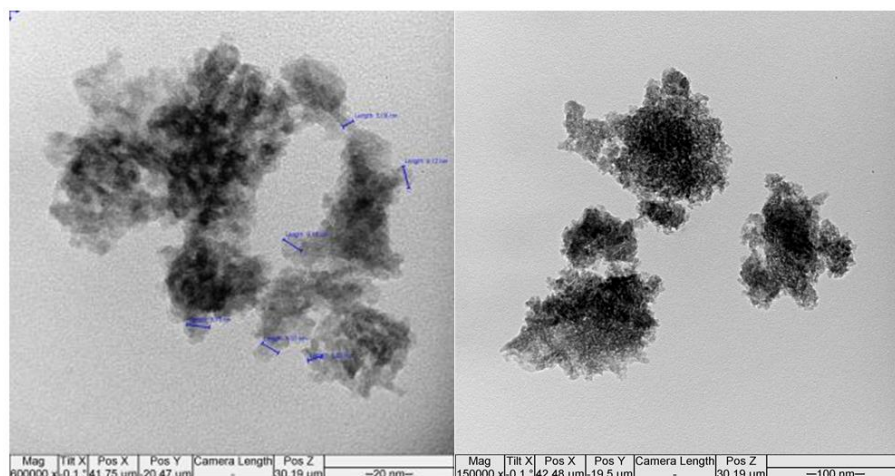


Рис. 4. ПЭМ-изображения частиц порошка, полученного методом химического осаждения (термообработка при 600°C)

Изображения образцов, полученных химическим осаждением, отличаются: частицы имеют рваную неправильную форму, более высокую плотность, неровные рыхлые границы (рис. 4).

Адсорбционные свойства образцов оксида алюминия

На рис. 5–7 представлены зависимости величины адсорбции эозина от времени адсорбции при разных концентрациях эозина в растворе.

Из рис. 5 видно, что образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 700°C, адсорбируют большее количество эозина, чем аналогичные образцы, полученные химическим осажде-

нием. Наибольшую величину адсорбции показывает образец, полученный на распылительной сушке с термообработкой при 700°C.

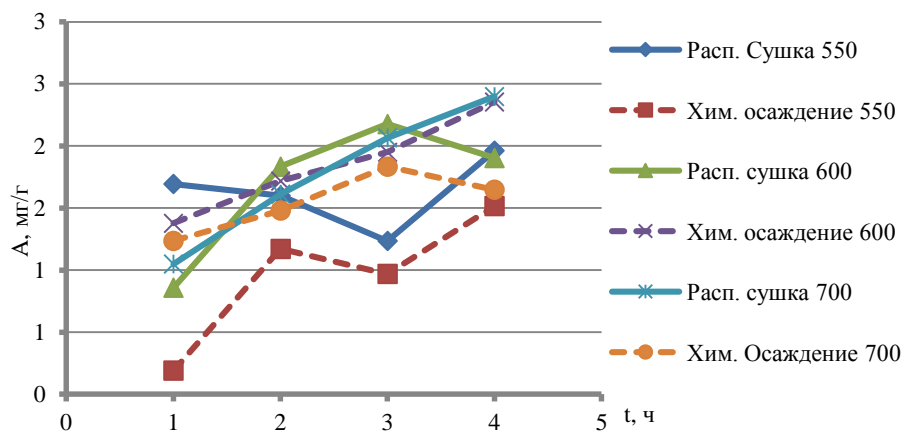


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции эозина от времени при концентрации эозина 4 мг/л

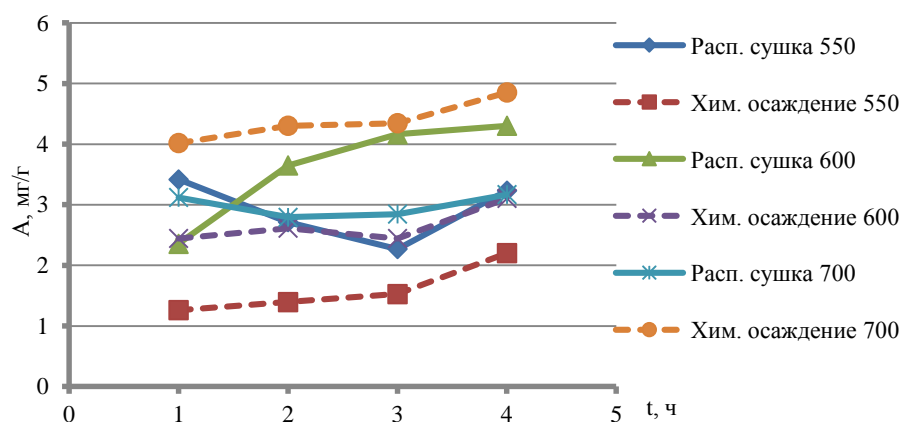


Рис. 6. Зависимость величины адсорбции эозина от времени при концентрации эозина 8 мг/л

Образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 600°C, адсорбируют большее количество эозина, чем аналогичные образцы, полученные химическим осаждением (см. рис. 6). Наибольшую величину адсорбции показывает образец, полученный химическим осаждением с термообработкой 700°C.

На рис. 7 видно, что образцы, полученные химическим осаждением, имеют большое значение адсорбции при концентрации эозина 12 мг/л. Однако образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, показывает наибольшее значение адсорбции из всех исследованных образцов.

При концентрации эозина 8 и 4 мг/л высокое значение адсорбции демонстрирует образец, полученный распылительной сушкой при 600°C.

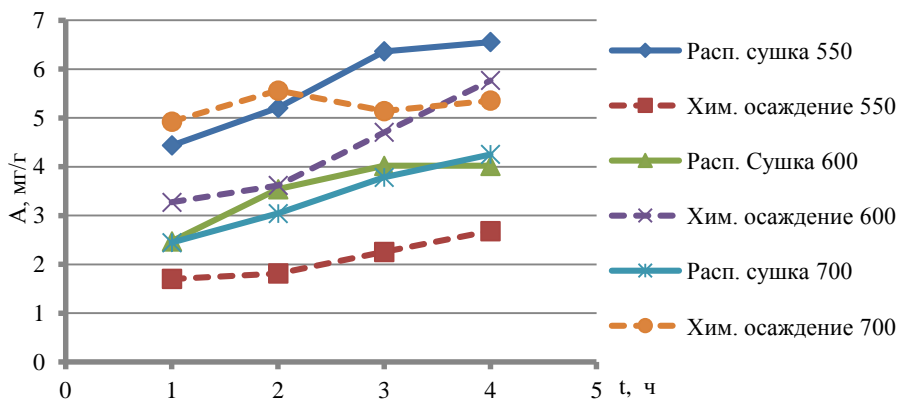


Рис. 7. Зависимость величины адсорбции эозина от времени при концентрации эозина 12 мг/л

Образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов. По данным рис. 7, для образцов, полученных при 550°C, наиболее заметна разница в адсорбции: образец, полученный распылительной сушкой, значительно превосходит образец, полученный химическим осаждением. Этот образец имеет и самое большое значение величины удельной поверхности – 216 м²/г.

Заключение

Методом вакуумного распыления на вакуумной распылительной сушке Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария) получен активный оксид алюминия (γ -Al₂O₃) с развитой удельной поверхностью. С увеличением температуры прокалики оксида алюминия от 550 до 700°C происходят укрупнение частиц порошка и как следствие, уменьшение удельной поверхности образцов.

Образцы, полученные на распылительной сушке, характеризуются высокими адсорбционными свойствами по отношению к эозину из водных растворов по сравнению с аналогичными образцами, полученными химическим осаждением. Образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов.

Литература

1. Способ получения активного оксида алюминия : патент Рос. Федерации № 2259232; опубл. 27.08.2005, Бюл № 3.
2. Способ получения пористого оксида алюминия : патент США № 3664970 B01J 23/50, B01J 23/66; опубл. 05.23.1972.

3. Способ получения активного оксида алюминия : патент Рос. Федерации № 2473468; заявл. 31.05.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл № 3.
4. Mo S.-D., Ching W.Y Electronic and optical properties of θ - Al_2O_3 and comparison to α - Al_2O_3 // Phys. Rev (B). 1998. V. 57. P. 15219–15228.
5. Lundqvist B. Surface properties of metastable alumina: A comparative study of κ - and α - Al_2O_3 // Phys. Rev (B). 2003. Vol. 67 (19). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.195412.
6. Шаяхметов У.Ш., Мурзакова А.Р. Влияние температуры обработки на высокотемпературную деформацию наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19, № 2. С. 438–442.

Информация об авторах:

Хрусталева Ксения Викторовна, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

Воронова Гульнара Альфридовна, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, доцент Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: voronova@tpu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 20, 20–29. DOI: 10.17223/24135542/20/2

K.V Khrustaleva¹, G.A. Voronova^{1,2}

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

² *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

Obtaining an adsorbent based on gamma alumina by vacuum spray method

Nanopowders of aluminum oxide and systems based on it have found application in many areas of human life, such as ceramics with additions of nanopowders, sorbents and catalysts. The structure and properties of these powders determine their unusual individual properties: mechanical, physicochemical properties, manifested both individually and in interaction with other substances.

The aim of this work is to obtain aluminum oxide (γ - Al_2O_3) by vacuum spray method. Samples were obtained on a vacuum spray dryer Nano Spray Dryer B-90 (Switzerland). The phase composition was investigated by X-ray phase analysis, the surface morphology of the powders was studied by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The study of the adsorption properties of the samples was carried out by the method of static adsorption of the eosin indicator.

The studies have shown that the γ - Al_2O_3 samples obtained by vacuum spray have a porous structure and a significant specific surface area and have a high adsorption capacity with respect to eosin.

Keywords: *aluminum oxide, adsorption, spray drying, adsorbent.*

References

1. Sposob poluchenija aktivnogo oksida aluminija [Method for obtaining active aluminum oxide]: patent RF № 2259232; publish. 27.08.2005, Bul. № 3. In Russian.
2. Method for producing porous aluminum oxide: patent USA № 3664970 B01J 23/50, B01J 23/66; publish. 05.23.1972.
3. Sposob poluchenija aktivnogo oksida aluminija [Method for obtaining active aluminum oxide]: patent RF № 2473468; statement 31.05.2011; publish. 27.01.2013, Bul. № 3. In Russian.

4. Mo, S.-D., Ching, W.Y Electronic and optical properties of θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃ // Phys. Rev (B). 1998. V. 57. P. 15219–15228.
5. Lundqvist, B. Surface properties of metastable alumina: A comparative study of κ - and α -Al₂O₃ // Phys. Rev (B). 2003. Vol. 67 (19). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.195412.
6. Shayakhmetov, U.S., Murzakova, A.R. Vlijanie temperatury obrabotki na vysokotemperaturnuju deformatsiju nanostrukturirovannoy kompozitsionnoy keramiki na osnove oksida aluminija [Influence of processing temperature on high-temperature deformation of nanostructured composite ceramics based on aluminum oxide] // Bulletin of the Bashkir University. 2014. V. 19, № 2. P. 438–442. In Russian.

Information about the authors:

Khrustaleva Kseniya Viktorovna, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

Voronova Gulnara Alfridovna, assistant professor, PhD, National Research Tomsk State University, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: voronova@tpu.ru