

**Ж.Б. Будаев, А.В. Ливанова, О.В. Магаев**

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

### **Влияние добавки гигроскопической соли $MgSO_4$ на физико-химические свойства адсорбента на основе оксида алюминия**

*В работе синтезированы и изучены двухкомпонентные адсорбенты состава « $MgSO_4/Al_2O_3$ » с различным содержанием гигроскопической соли  $MgSO_4$  в структуре. Образцы получены методом пропитки избытком раствора  $MgSO_4$  гранул алюмооксидного адсорбента. Исходный алюмооксидный адсорбент был получен методом центробежной термической активации. Средние геометрические показатели гранул адсорбента  $l = 3,5$  мм,  $d = 2,5$  мм. Показаны изменения фазового состава и текстурных характеристик образцов после этапов пропитки, сушки и прокаливании. Так, после основных этапов синтеза адсорбента в составе не обнаружена фаза байерита. Величина удельной поверхности уменьшается с увеличением содержания  $MgSO_4$  в образцах от  $290$  м<sup>2</sup>/г у исходного образца до  $112$  м<sup>2</sup>/г для образца с максимальным содержанием  $MgSO_4$ . С ростом содержания  $MgSO_4$  в образцах увеличивается средний диаметр пор и уменьшается значение суммарного объема пор. Обнаружено изменение прочности гранул по мере увеличения содержания  $MgSO_4$  в образцах. Показано, что нанесенная гигроскопическая соль  $MgSO_4$  равномерно распределена по объему пористой матрицы, за исключением образца с содержанием  $15,4\%$  мас.  $MgSO_4$ . Было изучено влияние количества введенной соли  $MgSO_4$  на значения динамической емкости образцов, которая увеличивается после пропитки, но уменьшается по мере увеличения количества вводимой соли. Изучена кинетика поглощения паров воды и измерена равновесная адсорбционная емкость образцов в динамических условиях. Значение адсорбционной емкости уменьшается после пропитки солью  $MgSO_4$  и для образцов с содержанием соли  $MgSO_4$   $11,1$  мас. % остается ниже, чем для исходного образца. Образец с наибольшим содержанием соли в структуре ( $15,4$  мас. %  $MgSO_4$ ) в ходе эксперимента по изучению кинетики не достиг равновесного значения адсорбционной емкости, однако даже при неполном насыщении он обладает большей емкостью по парам воды, чем исходный образец. Подобрано уравнение, хорошо описывающее кинетику адсорбции на полученных двухкомпонентных алюмооксидных образцах состава « $MgSO_4/Al_2O_3$ ».*

**Ключевые слова:** *гигроскопическая соль, оксид алюминия, адсорбент, пропитка, адсорбционная емкость, центробежная термическая активация.*

#### **Введение**

Перед использованием газов и газовых смесей в технологических процессах производится их предварительная осушка, поскольку пары воды в

системе могут привести к возникновению нежелательных процессов, таких как коррозия и образование гидратных пробок в трубопроводах, отравление катализаторов и т.д. В настоящее время в процессах осушки широко используются цеолиты, силикагели и активный оксид алюминия. Эти адсорбенты механически прочны, их пористая структура обеспечивает достаточно быстрый массоперенос сорбтива в слое сорбента, а твердый каркас – хороший теплопровод. Основным их недостатком является невысокая сорбционная емкость:  $0,2-0,3 \text{ г}_{\text{воды}}/\text{г}_{\text{адс}}$  [1].

Адсорбционную емкость по парам воды традиционных адсорбентов возможно повысить, поместив в их структуру гигроскопические вещества [2]. Такими веществами могут быть соли, образующие кристаллогидраты при невысоких температурах, щелочи и некоторые кислоты. Щелочи и кислоты создают агрессивную среду, которая может разрушить структуру исходной матрицы, поэтому в данной работе в качестве модифицирующей добавки использовалась соль сульфата магния. Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирующей добавки гигроскопической соли  $\text{MgSO}_4$  на адсорбционные свойства оксида алюминия.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали продукт центробежной термической активации гидрагиллита (ЦТА ГГ) производства ЗАО «Базэл-Цемент-Пикалево». Продукт ЦТА ГГ получали в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (установка ЦЕФЛАР™) при температуре теплоэлектронагревателей  $615^\circ\text{C}$ , скорости вращения барабана 60 об./мин и расходе гидрагиллита 40 кг/ч [3].

**Получение образцов композитного адсорбента.** Образцы композитных алюмооксидных адсорбентов получали способом пропитки из избытка раствора. Перед проведением пропитки адсорбент на основе оксида алюминия, а также гигроскопические соли прокаливали при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в муфельной электропечи. Полный цикл синтеза этим способом состоит из следующих стадий: гранулы матрицы (адсорбента на основе оксида алюминия в количестве 250 г) опускали в водный раствор соли (500 мл) необходимой концентрации. Затем полученную суспензию выдерживали в течение 24 ч при перемешивании для установления равновесия, фильтровали и сушили при  $200^\circ\text{C}$ . При получении образцов с концентрацией больше 15 мас. % суспензию не фильтровали, а проводили упаривание при  $120^\circ\text{C}$ .

**Методы исследования.** Содержание массовой доли магния определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой на спектрометре Agilent 4100. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Дифференциально-термический анализ исходного образца проводили на аппарате NETZSCH STA 409 PC/PG в диапазоне температур от 20 до  $350^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $30^\circ\text{C}/10$  мин в атмосфере аргона. Опре-

деление удельной площади поверхности, пористости и среднего размера пор образцов оксида алюминия проводили на установке TriStar 3020.

Исследование динамической емкости проводили на стенде по измерению динамической емкости [3]. Измерение показаний динамической емкости осуществлялось гигрометром Cermet II до достижения температуры точки росы газовым потоком на выходе из адсорбера минус 40°C. После достижения требуемого значения точки росы прекращалась подача влажного газа, а адсорбер взвешивался.

Исследования кинетики адсорбции на алюмооксидных образцах проводилось на лабораторной адсорбционной установке с весами Мак-Бена и Бакра [4]. Эксперимент проводился в потоке аргона, насыщенного парами воды, при отсутствии внешнедиффузионного торможения в слое адсорбента, при постоянной температуре (25°C) и влажности воздуха 100% на гранулах размером 0,5–1,0 мм. Перед проведением эксперимента образцы тренировали при температуре 200°C в течение 2 ч.

### **Результаты и их обсуждение**

После пропитки была получена серия образцов композитного адсорбента с различным содержанием гигроскопической соли в структуре. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии были определены концентрации введенной соли в образцах: 8,9; 9,9; 11,1; 15,4 мас. % MgSO<sub>4</sub>.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, ЦТА ГГ представляет собой смесь  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90 мас. %) и байерита (10 мас. %). Кроме этого, были проведены эксперименты по изучению фазового состава для образцов, пропитанных солью MgSO<sub>4</sub> с различной концентрацией (рис. 1).

После нанесения гигроскопической соли на поверхность исходного образца на дифрактограмме пропадает фаза байерита. Предположительно, MgSO<sub>4</sub> вступает в реакцию с гидроксильными группами байерита с образованием рентгеноаморфных алюминатов магния [4]. Характерные пики фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не сдвигаются после нанесения, т.е. в результате нанесения новые фазы не образуются. Соли в образцах находятся в аморфном состоянии, об этом свидетельствует широкое гало при  $2\theta = 10 - 30^\circ$  на рентгенограммах после нанесения гигроскопической соли. В указанном промежутке  $2\theta$  находятся характеристические сигналы кристаллических фаз сульфата магния (серая область).

На рис. 2 приведены результаты термического анализа исследуемых образцов. На кривой ДСК для исходного образца присутствуют два ярко выраженных пика в интервале температур 10–110°C и 240–280°C, которые коррелируют с графиком изменения массы в зависимости от температуры, имеющим две ступени изменения массы при указанных температурах.

Первый эндотермический эффект связан с удалением физически связанной воды из системы и дегидратацией байерита. Эндотермические пики дегидратации байерита при 240–280°C обусловлены формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного  $\gamma$ -оксида алюминия.

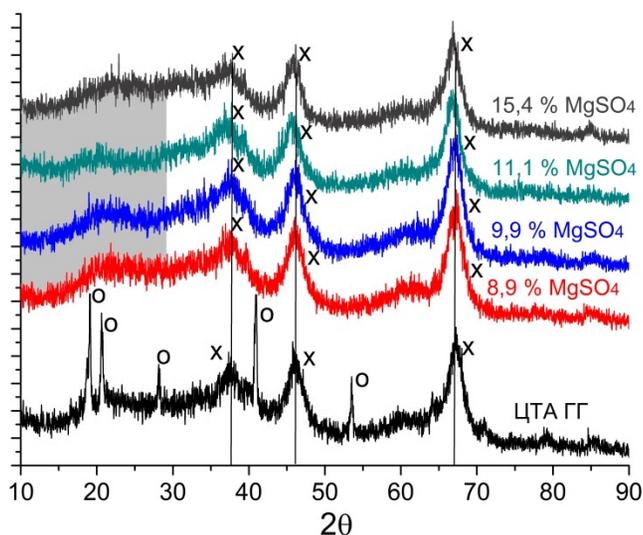


Рис. 1. Рентгенограмма для образца исходного оксида алюминия (ЦТА ГГ) и образцов, пропитанных  $MgSO_4$  с различной концентрацией: × – характеристический сигнал  $\gamma-Al_2O_3$ ; о – характеристический сигнал байерита

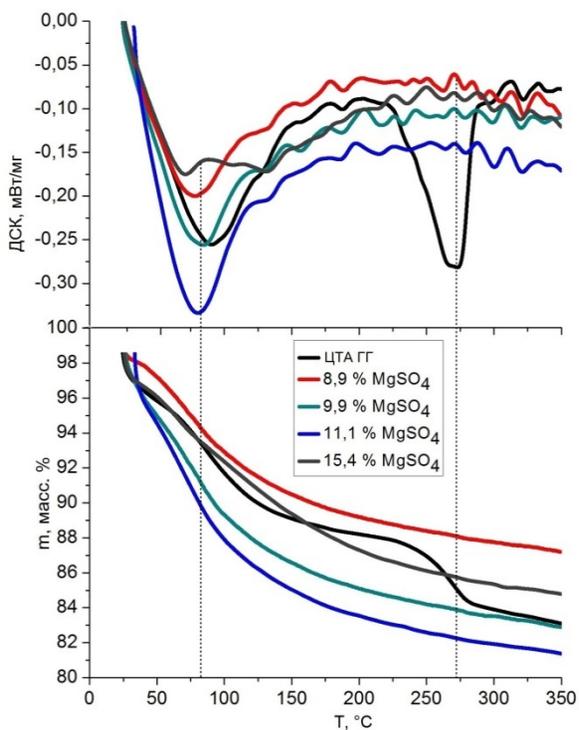


Рис. 2. ДСК кривая (вверху) и ТГ кривая (внизу) образцов, пропитанных  $MgSO_4$ , и исходного оксида алюминия (ЦТА ГГ)

У образцов, пропитанных  $MgSO_4$ , отсутствует эндотермический пик при 240–280°C. Это вероятно, как указывалось раньше, связано с образованием аморфных алюминатов. Связи между изменением массы и концентрацией внесенной соли не выявлено, что может быть связано, различной скоростью десорбции воды на образцах.

Изучение текстурных характеристик показало, что величина  $S_{уд}$  модифицированных образцов ниже относительно исходного – 290 м<sup>2</sup>/г и лежит в интервале от 112 до 224 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). По мере увеличения концентрации соли величина  $S_{уд}$  понижается. Этот факт можно объяснить снижением объема пор в образцах после пропитки. Средний диаметр пор образцов увеличивается незначительно. Механическая прочность по сравнению с исходным образцом падает после пропитки, при этом растет в ряду повышения концентрации.

Таблица 1  
Текстурные характеристики исследуемых алюмооксидных адсорбентов

Содержание $MgSO_4$ , мас. %, в ЦТА ГГ	$S_{уд}$ (вет), м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Мех. прочность, МПа
0	290 ± 29	0,339	4,7	7,1 ± 0,5
8,9	224 ± 22	0,266	4,7	4,5 ± 0,4
9,9	195 ± 20	0,261	5,4	5,5 ± 0,4
11,1	166 ± 17	0,250	6,0	5,1 ± 0,4
15,4	112 ± 11	0,156	5,6	7,1 ± 0,4

На рис. 3 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах.

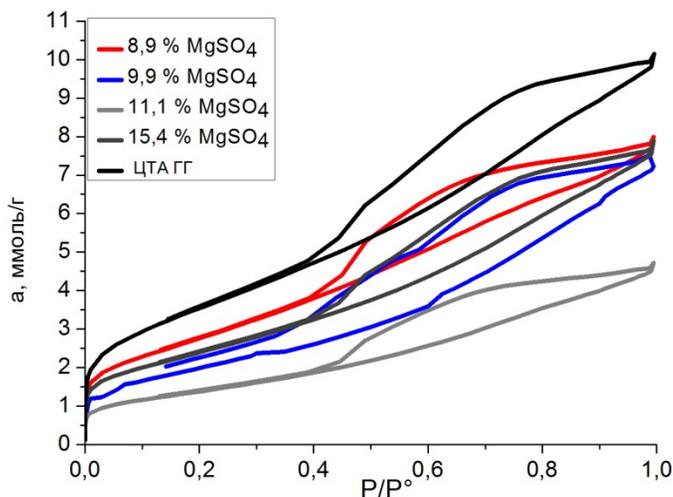


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов, пропитанных  $MgSO_4$ , и исходного оксида алюминия (ЦТА ГГ)

Их можно отнести к изотермам четвертого типа по классификации Брунауэра, Деминга и Теллера. Резкий подъем при низких относительных давлениях говорит о присутствии микропор в образцах, петля гистерезиса указывает на наличие мезопор на поверхности адсорбентов и явление капиллярной конденсации.

На рис. 4 представлено распределение пор по размерам пор для образцов, пропитанных  $MgSO_4$ .

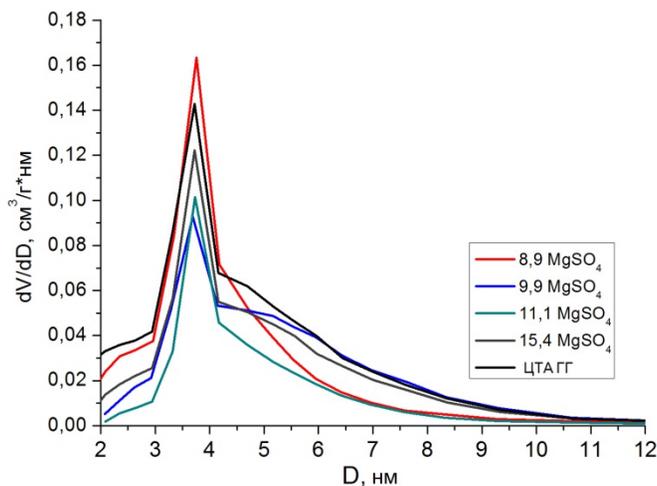


Рис. 4. Распределение пор по размерам для образцов, пропитанных  $MgSO_4$ , и исходного оксида алюминия (ЦТА ГГ)

Представленное распределение пор лежит в интервале от 3 до 7 нм. Как можно наблюдать из графика, объем пор по мере увеличения введенной соли уменьшается.

На рис. 5, а–г представлены сечения гранул образцов, пропитанных сульфатом магния, а также изменения концентраций основных компонентов в системе по ширине гранулы.

На рис. 4, 5 видно, что композитный материал обладает развитой системой макропор, которая визуально не изменяется по мере увеличения количества вводимой соли в образец. Концентрация соли по ширине гранулы мало изменяется, соль входит глубоко вглубь и равномерно распределяется по грануле. Для образца  $15,4 MgSO_4$  виден резкий скачок концентрации на внешней границе гранулы, что может быть связано с меньшей растворимостью сульфата магния.

**Исследование динамической емкости адсорбента.** Для образцов, полученных пропиткой гранул гигроскопическими солями, оказалось характерно повышение динамической емкости по сравнению с исходным –  $4,6 г/100 см^3$ , а затем понижение в ряду повышения концентрации соли:  $6,3–2,7 г/100 см^3$ .

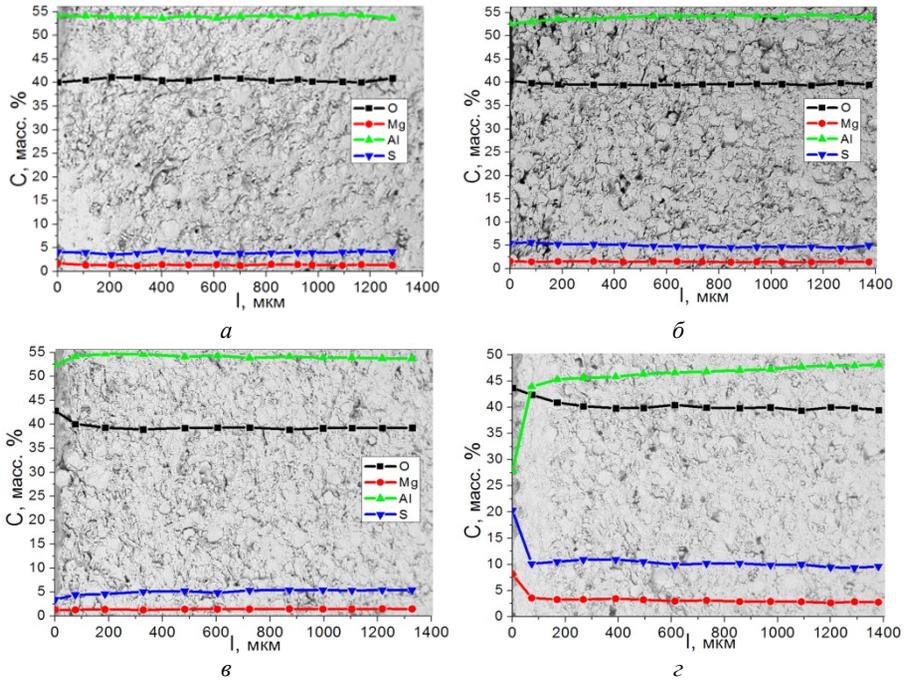


Рис. 5. РЭМ-изображения пропитанных образцов и концентрационная зависимость основных компонентов от глубины пропитки: а – 8,9%  $MgSO_4$ ; б – 9,9%  $MgSO_4$ ; в – 11,1%  $MgSO_4$ ; г – 15,4%  $MgSO_4$

Т а б л и ц а 2

Результаты определения динамической емкости образцов

Содержание $MgSO_4$ , мас. %, в ЦТА ГГ	Динамическая емкость, г/100 см <sup>3</sup>
0	4,6
8,9	6,3
9,9	5,2
11,1	4,6
15,4	2,7

**Исследование кинетики поглощения паров воды на образцах.** Кинетические кривые адсорбции-десорбции паров воды на полученных экспериментальных образцах адсорбентов, импрегнированных солями, представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 8, равновесная адсорбционная емкость падает после пропитки для образцов с содержанием сульфата магния менее 11,1 мас. % и повышается только у образца с наибольшим содержанием соли в структуре, для которого в ходе эксперимента так и не было достигнуто адсорбционное равновесие. Кинетику адсорбции описывали с помощью уравнения

$$a = At^{1/2},$$

где  $a$  – величина адсорбции г/г;  $A$  – константа скорости адсорбции г/мин<sup>1/2</sup>;  $t$  – время. Это уравнение широко используется в модели диффузии внутри частиц и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является диффузия в порах частиц адсорбента [6, 7]. Адсорбционные характеристики и рассчитанные параметры уравнения кинетики приведены в табл. 3.

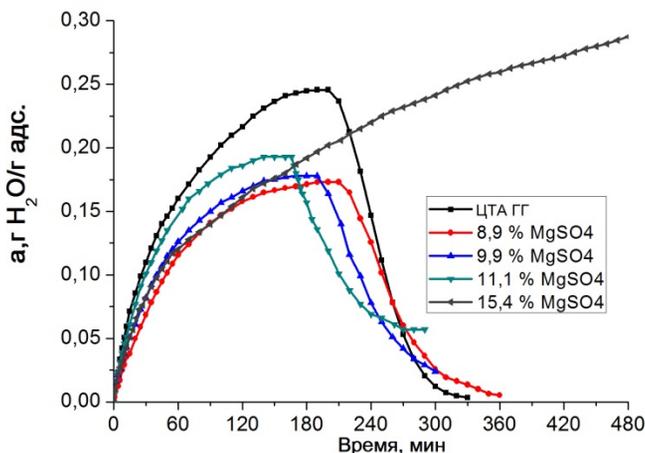


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции-десорбции на исследуемых образцах

Т а б л и ц а 3

**Адсорбционные характеристики образцов**

Содержание MgSO <sub>4</sub> , мас. %, в ЦТА ГГ	$a_m$ , г/г	$A$ , г/мин <sup>1/2</sup>	R
0	0,246	0,199	0,982
8,9	0,173	0,015	0,983
9,9	0,178	0,015	0,983
11,1	0,193	0,019	0,986
15,4	0,288 <sup>1</sup>	0,0134	0,993

<sup>1</sup>Значение адсорбционной емкости через 480 мин после начала процесса адсорбции.

**Выводы**

В ходе исследований были получены образцы, пропитанные MgSO<sub>4</sub> (8,9; 9,9; 11,1; 15,4 мас. %), и изучены их физико-химические характеристики. В результате пропитки и термического действия в процессе синтеза исходный оксид алюминия меняет свой фазовый состав, фаза байерита в результате реакции с ионами магния переходит в рентгенаморфную фазу алюминатов магния. С ростом концентрации введенной соли уменьшаются удельная площадь поверхности и объем пор, увеличивается средний диаметр пор. Показано, что с ростом содержания соли в образце увеличивается механическая прочность гранул. Динамическая емкость растет после пропитки, но падает в ряду увеличения концентрации соли в структуре.

Так, динамическая емкость образца с наибольшим содержанием соли обладает меньшей динамической емкостью, чем исходный образец. Также для образца с содержанием 15,4 мас. % MgSO<sub>4</sub> наблюдается повышение адсорбционной емкости по сравнению с исходным, в отличие от образцов с меньшим содержанием гигроскопической соли. Достаточно высокие значения констант скорости, прочностных и адсорбционных характеристик, но малое значение динамической емкости оказались характерными для образца с содержанием соли 15,4 мас. % MgSO<sub>4</sub>.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.*

### Литература

1. Гордеева Л.Г. Композитные материалы «соль в пористой матрице»: дизайн адсорбентов с заданными свойствами : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2013. 347 с.
2. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М. Композитные сорбенты «Соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 362 с.
3. Данилевич В.В. Процесс получения активного гидроксидов алюминия быстрой термической обработкой гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2017. 189 с.
4. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии. 2017. № 90 (11). С. 1451–1457.
5. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. Обзор / СО РАН. ГПНТБ ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. Новосибирск, 1998. 82 с. (Сер. Экология. Вып. 50).
6. Carbon Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G., Maigandi S.A., Itodo H.U. Intraparticle Diffusion and Intraparticle Diffusivities of Herbicide on Derived Activated // Researcher. 2010. № 2 (2). P. 74–86.
7. Marcussen L. The influence of temperature on effective diffusivity and adsorption kinetics for humid air-porous alumina // Chemical Engineering Science. 1974. № 29. P. 206–209.

#### Информация об авторах:

**Будаев Жаргал Баирович**, аспирант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: [budaev17@mail.ru](mailto:budaev17@mail.ru)

**Ливанова Алеся Витальевна**, аспирант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: [budaev17@mail.ru](mailto:budaev17@mail.ru)

**Магаев Олег Валерьевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: [budaev17@mail.ru](mailto:budaev17@mail.ru)

Zh.B. Budaev, A.V. Livanova, O.V. Magaev

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

### The effect of the addition of the hygroscopic salt of $MgSO_4$ on the physicochemical properties of an aluminum oxide-based adsorbent

Two-component adsorbents " $MgSO_4/Al_2O_3$ " with different hygroscopic salt contents in the structure were synthesized and studied. Samples were obtained by impregnation from an excess of  $MgSO_4$  solution onto alumina adsorbent granules. The initial alumina sample was obtained by centrifugal thermal activation. The geometric mean values of the granules are  $l = 3,5$  mm,  $d = 2,5$  mm. Changes in the structure of the samples are presented after the stages of impregnation, drying and calcination: phase composition and texture characteristics. The bayerite phase is not detected in the composition after the main stages of the synthesis of the adsorbent. The specific surface area value decreases with increasing  $MgSO_4$  concentration in the samples from  $290$   $m^2/g$  for the initial sample to  $112$   $m^2/g$  for the sample with the maximum salt content. Also, the average pore diameter in the samples increases and the value of the total pore volume decreases with increasing salt concentration. There are studied changes the trends in the strength of granules with increasing salt concentration. It is shown, the inflicted hygroscopic salt is evenly distributed over the volume of the porous matrix, with the exception of the sample with a content of 15,4% of the mass.  $MgSO_4$ . The values of the dynamic capacity of the samples increases after impregnation and decreases as the amount of introduced salt increases. In addition, the kinetics of water vapor absorption under dynamic conditions and the equilibrium adsorption capacity were studied. Samples with concentration 11,1% mass and lower has lower adsorption capacity than for the original sample. The sample with the highest salt content in the structure (15,4% wt.  $MgSO_4$ ) during the kinetics experiment did not reach the equilibrium value of the adsorption capacity, however, even with incomplete saturation, it has a larger capacity for water vapor than the initial sample. An equation describing of the kinetics of adsorption on the obtained alumina samples is selected.

**Keywords:** hygroscopic salt, alumina, adsorbent, impregnation, adsorption capacity, centrifugal thermal activation.

#### References

1. Gordeeva L.G. Kompozitnye materialy «sol' v poristoj matrice»: dizajn adsorbentov s zadannymi svoystvami. Avtoref. dissertaciya ... doktora himicheskikh nauk. [Composite materials "salt in a porous matrix": design of adsorbents with desired properties]. [DoctSci. Dissertation Abstract, Chemistry]. Novosibirsk, 2013, 347. In Russian
2. Yu.I. Aristov, L.G. Gordeeva, M.M. Tokarev. Kompozitnye sorbenty «Sol' v poristoj matrice»: sintez, svoystva, primeneniye [Composite sorbents "Salt in a porous matrix": synthesis, properties, application]. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2008, 362. In Russian
3. Danilevich V.V. Process polucheniya aktivnogo gidroksioksida alyuminiya bystroj termicheskoj obrabotkoj gidrargillita v centrebezhnom reaktore barabannogo tipa. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. [The process of obtaining active aluminum hydroxide by rapid heat treatment of hydrargillite in a centrifugal drum-type reactor]. [CandSci. Dissertation Abstract, Chemistry]. Novosibirsk, 2017, 189. In Russian
4. Reshetnikov S.I., Livanova A.V., Meshcheryakov E.P., Kurzina I.A., Isupova L.A. Kineticheskie zakonomernosti adsorbicii na alyumooksidnyh osushitel'yah, dopirovannyh ka-

- tionami shchelochnyh metallov [Kinetic laws of adsorption on alumina desiccants doped with alkali metal cations]. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2017, 90 (11), 1451–1457. In Russian
5. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. Alyumooksidnye nositeli: proizvodstvo, svoystva i primeneniye v kataliticheskikh processah zashchity okruzhayushchej sredy: Analit. obzor [Alumina carriers: production, properties and application in catalytic processes of environmental protection: Analit. overview]. SO RAN. GPNTB; In-t kataliza im. G.K. Borskova. (Ser. Ekologiya. Vyp. 50). Novosibirsk, 1998, 82. In Russian
  6. Carbon Itodo A.U., Abdulrahman F.W., Hassan L.G., Maigandi S.A., Itodo H.U. Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated. *Researcher*. 2010, 2 (2), 74–86.
  7. Marcussen L. The influence of temperature on effective diffusivity and adsorption kinetics for humid air-porous alumina. *Chemical Engineering Science*. 1974, 29, 206–209.

**Information about the authors:**

**Budaev Zhargal**, Postgraduate Student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: budaev17@mail.ru

**Livanova Alesya**, Postgraduate Student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: budaev17@mail.ru

**Magaev Oleg**, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: budaev17@mail.ru