

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.5

В. С. КОМАРОВ, Н. П. ИВАНОВА, А. И. РАТЬКО

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУШКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ

Сушка гидрогелей представляет собой один из основных этапов получения адсорбентов и катализаторов. Известно, что структура получаемых ксерогелей изменяется в зависимости от условий осаждения, старения и промывки гидрогелей и окончательно формируется на стадии сушки [1—3].

Настоящее исследование проведено с целью изучения процесса сушки гидроокисных сорбентов, один из которых претерпевает фазовые превращения при повышенных температурах, а второй не подвержен аналогичным изменениям и является аморфным. В качестве объектов исследования были выбраны гидроксид алюминия и силикагель различной пористой структуры. Образцы $Al(OH)_3$ получали из 1%- и 5%-ного растворов нитрата алюминия при pH 8, а силикагели — из 5%- и 10%-ного растворов силиката натрия путем добавления необходимого количества серной кислоты. Полученные гидрогели отмывали от посторонних ионов, отжимали на воронке Бюхнера, формовали в виде цилиндриков и во влажном состоянии сушили до постоянной массы при температурах 20—350 °С.

Структура полученных образцов определялась путем сорбции паров CCl_4 в вакуумной установке с пружинно-кварцевыми весами, а фазовый состав — рентгенографическим методом. Результаты исследования представлены в табл. 1—3 и на рис. 1—3.

Анализ данных рентгенографического метода (рис. 1, кривая 1) показывает, что гидроксид алюминия, высушенный при 20 °С (контрольный образец), представляет собой байерит. Сушка образцов при температурах 40—200 °С приводит к росту окристаллизованности байерита (рис. 1, кривая 2) и уменьшению его удельной поверхности и сорбционного объема (табл. 1). Если при сушке образцов $Al(OH)_3$ до 200 °С их адсорбционно-структурные характеристики определяются ростом окристаллизованности байерита, то при повышении температуры до 300 °С они связаны с фазовым переходом байерита в γ -оксид алюминия (рис. 1, кривая 3) и резким увеличением их удельной поверхности и сорбционного объема (рис. 2). Так, например, если $S_{уд}$ и V_s для контрольного образца соответственно равны 146 м²/г и 0,20 см³/г, то для образца, прокаленного при 300 °С, они составляют 257 м²/г и 0,29 см³/г. Настоящие структурные изменения обусловлены распадом крупных кристаллов байерита на множество мелких кристалликов $\gamma-Al_2O_3$.

Характер изменения структуры образцов существенно зависит от предыстории их обработки. Так, например, удельная поверхность образцов, подвергнутых сушке при 200 °С во влажном состоянии (53 м²/г), значительно меньше удельной поверхности образцов, которые перед прокаливанием были высушены при комнатной температуре (129 м²/г).

Причина этого связана с тем, что присутствующая в системе вода изменяет механизм сокращения удельной поверхности: при термообработке влажных образцов сильное сокращение удельной поверхности происходит вследствие более интенсивного перераспределения вещества — рост крупных частиц за счет мелких, протекающий по механизму поверхностной диффузии. Иная картина наблюдается во втором случае, т. е. при предварительном высушивании образцов при комнатной температуре и последующем их прокаливании. В результате более низкого влагосодержания образцов процесс их гидротермального старения происходит

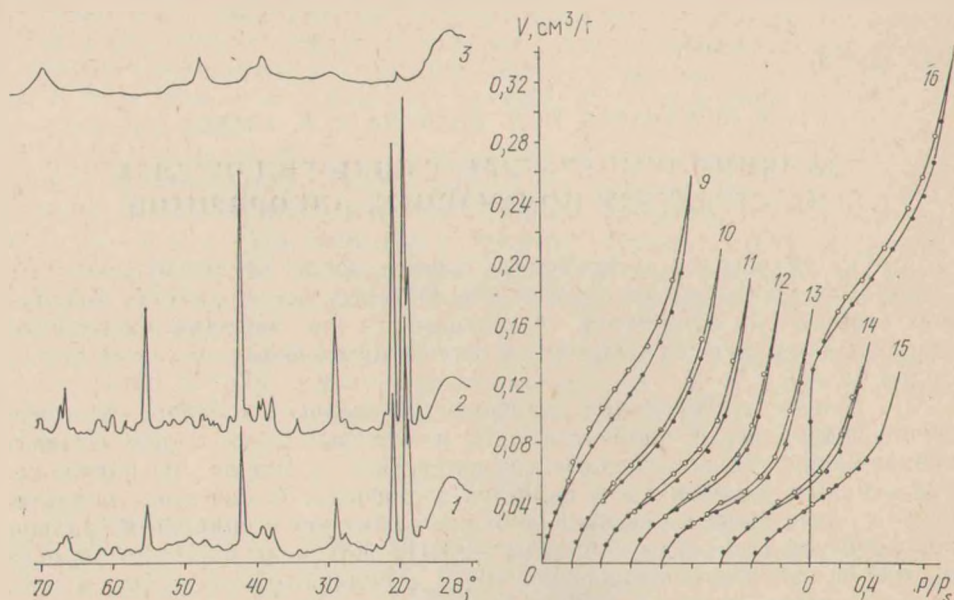


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Al}(\text{OH})_3$, высушенных при температурах 20 °С (1), 200 (2), 300 °С (3)

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров CCl_4 образцами $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученными из 5%-ного раствора нитрата алюминия и высушенными при различных температурах. Номера изотерм на рисунке соответствуют номерам образцов в табл. 1

заметно медленнее и обусловлен, по-видимому, как объемной, так и поверхностной диффузией вещества мелких частиц на поверхность более крупных и вогнутую поверхность их приконтактных областей.

Приведенные результаты структурных изменений относятся к образцам, полученным из 1%-ного раствора соли. Аналогичный характер изменения фазового состава и структурных параметров гидроксида алюминия в процессе сушки наблюдается и для образцов, полученных из 5%-ного раствора нитрата алюминия (табл. 1, рис. 2). Отличие состоит лишь в глубине происходящих превращений: величины $S_{\text{уд}}$ и V_s образцов в данном случае сокращаются значительно сильнее, чем для образцов, полученных из более разбавленного раствора. Например, при температуре сушки 60 °С удельная поверхность и сорбционная емкость гидроксида алюминия, полученного из 1%-ного раствора соли, уменьшается соответственно на 20 и 5%, а в образце, полученном из 5%-ного раствора, — на 52 и 27%. Влияние концентрации исходных растворов на формирование структуры гидроксида алюминия заключается в том, что частицы геля, полученного из более концентрированного раствора нитрата алюминия, менее гидратированы, вследствие чего степень их окристаллизованности с ростом температуры сушки выше, чем у геля, полученного из менее концентрированного раствора. Такой вывод обусловлен тем, что гель, полученный из более концентрированного раствора соли, обладает низкой гидратацией частиц и имеет крупнопористую структуру.

ру, что уже само по себе способствует удалению межчастичной влаги при сравнительно низкой температуре. Наоборот, сильно гидратированные гели при сушке формируют мелкопористую структуру, обезвоживание которой происходит при повышенной температуре. Различие исходного состояния геля существенно сказывается и на изменении его структурных параметров при термической обработке (табл. 1).

Наряду с этим в работе изучен процесс старения геля при комнатной температуре и влияние последующей сушки его на фазовое состояние и пористую структуру получаемых адсорбентов. Влажный гидрогель

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики образцов $Al(OH)_3$

№ образца	Температура сушки, °C	S , м ² /г	V_s , см ³ /г	$\bar{r}_{эф} = \frac{2V_s}{S}$, Å
<i>1%-ный раствор $Al(NO_3)_3$</i>				
1	20	146	0,20	27
2	40	125	0,19	30
3	60	116	0,19	33
4	80	108	0,18	33
5	100	78	0,16	41
6	150	68	0,14	41
7	200	53	0,12	45
8	300	257	0,29	22
<i>5%-ный раствор $Al(NO_3)_3$</i>				
9	20	135	0,26	39
10	40	92	0,21	46
11	60	65	0,19	58
12	80	59	0,18	61
13	100	54	0,17	63
14	150	54	0,15	56
15	200	53	0,13	50
16	300	294	0,35	24

$Al(OH)_3$, полученный из 1%-ного раствора $Al(NO_3)_3$, отмытый от ионов, выдерживался в герметически закрытых сосудах в течение 1, 2 и 3 мес, после чего гели сушили при температурах 20, 60, 100, 200 и 300 °C. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением времени старения геля увеличивается окристаллизованность структуры байерита и уменьшаются его удельная поверхность и сорбционный объем. При этом с совершенствованием структуры байерита вследствие пере конденсации массы мелких частиц на поверхности более крупных и срастания их друг с другом происходит стабилизация каркаса геля по отношению к температурному воздействию. Свидетельство тому — результаты обезвоживания образцов, старевших в течение 2 и 3 мес (табл. 2). Анализ данных табл. 2 показывает, что сушка этих образцов во всем интервале изученных температур (20—200 °C) не оказывает существенного влияния на адсорбционно-структурные параметры гидроксида алюминия. Так, величины $S_{уд}$ и V_s образцов, старевших 2 мес, а затем высушенных при 20—200 °C, практически одинаковы и составляют соответственно 43—50 м²/г и 0,12—0,14 см³/г, а для образцов, старевших 3 мес, — 34—38 м²/г и 0,07—0,08 см³/г.

При более высокой температуре сушки (300 °C), как и в случае свежесозданного гидроксида алюминия, байерит превращается в мелкопористый γ -оксид алюминия, обладающий более высокими параметрами структуры.

Аналогичные исследования проведены и с гидрогелем кремниевой кислоты, который в отличие от $Al(OH)_3$ не подвержен фазовым измене-

ниям в изученном интервале температур. Полученные результаты показывают (табл. 3, рис. 3), что образцы SiO_2 , высушенные при комнатной температуре, т. е. с хорошо сформированным в результате протекания полимеризационных процессов каркасом, практически не изменяют своих структурных показателей при последующем прокаливании при 150 и 350 °С. Наоборот, гидрогель, помещенный в сушильную печь с заданной температурой, претерпевает заметные изменения: удельная поверхность с ростом температуры сушки уменьшается, а сорбционная емкость увеличивается. Причина данных изменений обусловлена несколькими факторами, действие которых направлено на формирование адсорбентов крупнопористой структуры. Среди них можно выделить снижение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости с ростом температуры сушки, приводящее к уменьшению сил капиллярной контракции, и действие механизма гидротермального старения. Кроме того, при высокоинтенсивном подводе тепла к гидрогелю возможно на-

Таблица 2

Адсорбционно-структурные характеристики образцов $\text{Al}(\text{OH})_3$, старевших перед сушкой в течение нескольких месяцев

Длительность старения, мес	Температура сушки, °С	S , м ² /г	V_s , см ³ /г	$\bar{r}_{\text{эф}} = \frac{2V_s}{S}$, Å
1	20	146	0,20	27
	20	102	0,17	33
	60	55	0,12	44
	100	42	0,12	57
	150	57	0,14	49
2	20	50	0,12	48
	60	49	0,14	57
	100	46	0,14	61
	200	43	0,13	60
	300	249	0,28	22
3	20	34	0,08	47*
	100	31	0,07	45
	200	38	0,08	42
	300	276	0,25	18

Таблица 3

Адсорбционно-структурные характеристики образцов силикагеля

Температура сушки, °С	S , м ² /г	V_s , см ³ /г	$\bar{r}_{\text{эф}} = \frac{2V_s}{S}$, Å
<i>5%-ный раствор Na_2SiO_3</i>			
20	521	0,42	16
40	405	0,62	31
60	298	0,65	43
80	261	0,71	54
100	254	0,73	57
150	241	0,75	62
200	237	0,78	66
350	214	0,85	79
<i>10%-ный раствор Na_2SiO_3</i>			
20	331	0,58	35
40	256	0,63	49
60	241	0,68	56
80	225	0,78	69
100	209	0,79	76
150	191	0,80	84
200	141	0,88	125
350	113	0,93	165

равнение баланса количества тепла, подводимого к его частицам (агрегатом глобул) со стороны сушильного аппарата и отводимого от них с испаряемой влагой. В этом случае возникает температурный градиент по радиусу частицы, который может приводить к ее раскалыванию под действием температурных напряжений.

Из сказанного следует, что физическая картина сушки гидрогелей вследствие наложения одновременно действующих факторов весьма неупорядочена. Отсутствует ясность о вкладе каждого из приведенных факторов в процесс формирования пористой структуры получаемых образцов, нет ясности, который из факторов превалирует в том или ином

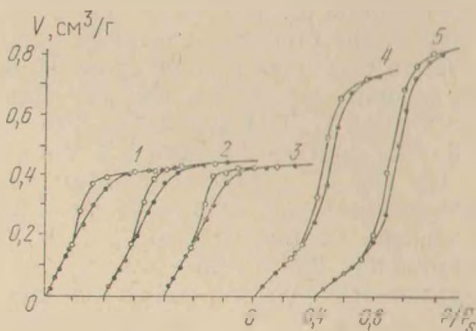


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров CS_2 образцами SiO_2 , полученными из 5%-ного раствора силиката натрия: 1—3 — образцы высушены при комнатной температуре, а затем прокалены при 150 °C (2) и 350 °C (3); 4, 5 — влажные гидрогели высушены при 150 и 300 °C

температурном интервале сушки и какова эффективность его действия. Выяснение данных вопросов — путь к сознательному регулированию условий сушки с целью получения адсорбентов и катализаторов строго заданной пористой структуры.

Summary

The influence of drying conditions of aluminium hydroxide and silica hydrogels on the structure of the adsorbents obtained has been studied. It is shown that a porous structure of the adsorbents formed during samples drying depends essentially on the drying conditions and temperature as well as on a phase state of the substances.

Литература

1. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, вып. 2, с. 480—487.
2. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 1, с. 222—227.
3. Гаврилов В. Ю., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 6, с. 1549—1556.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
09.06.83

УДК 641.422.5.6+546.98.77+542.973

Л. Я. МОСТОВАЯ, Н. С. КОЗЛОВ, А. Ф. ЯНЧУК,
Л. И. ТИТОВА

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ В НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЙМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Нанесенные полиметаллические катализаторы, содержащие металлы VIII группы и модифицирующие добавки, продолжают оставаться объектом интенсивного изучения. Для понимания механизма каталитическо-