

УДК 544.01

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССАХ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. И. И. Гильмутдинов, Н. С. Сандугей\*, И. М. Гильмутдинов,  
И. В. Кузнецова, Х. Э. Харлампыди, А. Н. Сабирзянов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*E-mail: r45829@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

После доработки 17.06.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В данной работе объектами суб- и сверхкритического водного окисления являются образцы металлического алюминия. Проведены экспериментальные исследования и выявлены зависимости влияния температуры, давления, времени реакции и рН окислителя на фазовый состав продуктов окисления и их адсорбционные свойства. Экспериментальные исследования проводились в диапазоне температур 275–380°C, времени реакции 3–12 ч и различных рН воды 7–12. Максимальной удельной поверхностью  $S = 120.2 \text{ м}^2/\text{г}$  обладали образцы, полученные при температуре  $T = 380^\circ\text{C}$  и времени реакции  $\tau = 3 \text{ ч}$  с  $\text{pH} = 12$ . Фазовый состав данного образца включал в себя оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (92.3 мас. %) и корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (7.7 мас. %).

DOI: 10.31857/S0040364422020193

### ВВЕДЕНИЕ

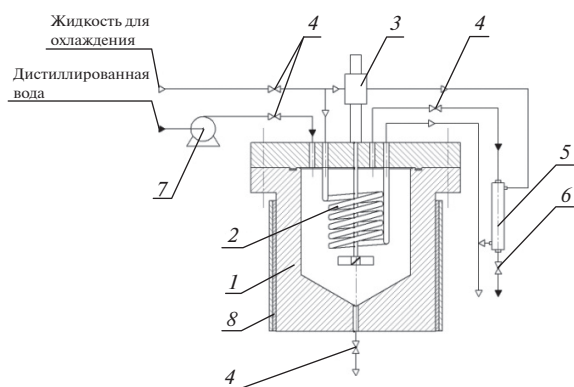
Оксид алюминия широко используется в химической и нефтехимической промышленности в качестве адсорбента (для обезвоживания газов и жидкостей), катализатора и компонента сложных катализаторов многих химических процессов, носителя при синтезе как металлических, так и оксидных катализаторов [1].

Для приготовления катализаторов применяются преимущественно метастабильные формы оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с высоко развитой, сравнительно доступной поверхностью и термостойкостью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 450\text{--}850^\circ\text{C}$ ),  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 350\text{--}650^\circ\text{C}$ ). Получение оксидов металлов осуществляется с помощью таких процессов, как распылительная сушка, процесс получения золь-геля, криохимическая кристаллизация и сверхкритическое водное окисление (СКВО). Аналогичные работы по получению микро-, субмикро- и наноразмерных частиц оксидов и гидроксидов алюминия суб- и сверхкритическим водным окислением были получены в работах [2, 3]. Данный метод позволяет получать наноструктурированные неорганические соединения в результате химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  и давлениях выше 1 атм [3]. В [2] процесс гидротермального окисления (при  $230\text{--}360^\circ\text{C}$  и  $3\text{--}20 \text{ МПа}$ ) металлического алюминия осуществлялся в системе непрерывного действия, в результате ко-

торого был получен наноструктурированный бемит. В [4] проводилось исследование образования частиц оксида алюминия уже при сверхкритических условиях ( $391^\circ\text{C}$ ,  $23 \text{ МПа}$ ), в результате чего помимо бемита были получены и иные фазы оксида алюминия.

Процессы суб- и сверхкритического водного окисления основаны на способности воды растворять неорганические соединения при повышенных давлениях и температурах. Для повышения растворимости исследуемых соединений возможно применение в качестве среды окисления водных растворов некоторых кислот, оснований и солей. Так, в работе [5] исследовались реакции окисления металлического алюминия в диапазоне температур  $293\text{--}500^\circ\text{C}$  в водной среде с добавлением перекиси водорода (33.1 мас. %). Также проводились исследования по получению оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в среде сверхкритического метанола [6].

Таким образом, методы суб- и сверхкритического водного окисления являются перспективными методами синтеза микронных и наноразмерных частиц неорганических соединений. Уникальные свойства сверхкритической воды (низкая вязкость, высокая диффузионность, высокие тепло- и массообменные характеристики) позволяют использовать ее в качестве среды окисления. К достоинствам предлагаемого метода можно отнести:



**Рис. 1.** Технологическая схема установки СКВО: 1 – реактор, 2 – охлаждающий змеевик, 3 – магнитное перемешивающее устройство, 4 – клапаны, 5 – теплообменник охлаждения, 6 – регулятор обратного давления, 7 – насос, 8 – нагревательная рубашка.

- возможность управлять свойствами получаемой продукции, изменяя режимные и термодинамические параметры процесса окисления;
- получение высокодисперсных порошков оксида и гидроксида алюминия;
- снижение количества стадий получения оксида и гидроксида алюминия;
- снижение энергетических затрат;
- экологическую чистоту процесса.

Большинство же имеющихся на данный момент исследований по изучению гидротермального окисления и СКВО ставят целью получение либо  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , либо бемита  $\text{AlOOH}$ , который в ходе термической обработки переходит в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающий развитой удельной поверхностью. Целью же данной работы является экспериментальное определение зависимости свойств оксида алюминия, используемого в приготовлении катализаторов, от параметров проведения СКВО металлического алюминия. На данный момент в большей степени исследована реакция окисления при гидротермальных условиях. Полученные экспериментальные данные для сверхкритических условий в дальнейшем планируется использовать для создания математической модели СКВО.

## МАТЕРИАЛЫ

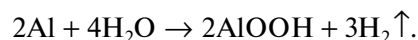
Объектом суб- и сверхкритического водного окисления являются образцы металлического алюминия марки А995 чистотой 99.996% производства ОК «РУСАЛ» (ГОСТ 11069-2001), выполненные в виде квадратных пластин размером  $20 \times 20 \text{ мм}^2$ , толщиной до 5 мм и массой до 5 г.

Для изменения рН воды используется химический чистый гидроксид натрия (ОКП 26 1142 0083 01)  $\text{NaOH}$  (ГОСТ 4328-77).

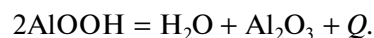
## ЭКСПЕРИМЕНТ

Реакция окисления металлического алюминия в процессах суб- и сверхкритического водного окисления протекает в следующей последовательности.

1) Реакция окисления алюминия начинается при  $T = 200\text{--}220^\circ\text{C}$ , при этом происходит разрушение оксидной пленки и превращение металлического алюминия в бемит [4] по реакции



2) С повышением температуры выше  $T = 300^\circ\text{C}$  происходит терморазложение бемита в оксид алюминия



В дальнейшем изменяются структурные формы оксида алюминия.

Экспериментальная установка периодического действия, представленная на рис. 1, оснащена реактором объемом  $V = 1000 \text{ мл}$  с магнитным перемешивающим устройством 3 (материал Hostelloy C-276) [4], рабочие температура  $T = 430^\circ\text{C}$  и давление  $P = 40 \text{ МПа}$ .

В реактор 1 заливается дистиллированная вода и загружаются куски металлического алюминия массой  $m = 4 \text{ г}$ . После герметизации реактора производится его нагрев с помощью нагревательной рубашки 8 до температуры проведения эксперимента. Давление в системе регулируется количеством загруженной в реактор 1 дистиллированной воды. После достижения заданной температуры начинается отсчет времени реакции сверхкритического водного окисления. Экспериментальные исследования сверхкритического водного окисления проводились при разных изотермах ( $T = 380^\circ\text{C}$ , 375, 300, 275), временах реакции (3, 7, 12 ч) и различных рН воды (7–12).

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Распределения частиц по размерам определялись на лазерном анализаторе Horiba LA-950V2.

Рентгенографический количественный фазовый анализ с использованием метода внутреннего стандарта проводился на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab. В качестве внутреннего стандарта использовался мелкодисперсный порошок кварца чистотой  $>99.9\%$ , отношение стандартных интенсивностей  $\text{RIR} = 3.41$  (ICDD PDF-2 00-046-1045<sup>1</sup>).

Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа проводилось методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) по стандарту ISO 9277:2010. Определение распределения

<sup>1</sup> Файл порошковой дифракции кристаллографической базы данных (International Center for Diffraction Data Powder Diffraction File).

Таблица 1. Результаты фазового анализа

№ образца	$T_p, ^\circ\text{C}$	$P_{p, \text{max}}, \text{МПа}$	pH	$\tau, \text{ч}$	Фазовый состав	мас. %
1	380	26.7	12	3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	92.3
					Корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	7.7
2	375	27	7	7	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	52
					Корунд	43.7
					Акдалаит	4.3
3	300	15	7	7	Бемит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )	100
4	275	9.5	7	3	Бемит	100
5	380	25.5	7	12	Бемит	45
					$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	41
					Корунд	14
6	315	11.1	7	3	Бемит	100
7	325	12.4	7	3	Бемит	100
8	380	25.7	9	7	Корунд	94
					Бемит	6
9	380	25.8	10	7	Корунд	94
					$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	6
10	380	26.0	11	7	Корунд	62
					$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	21
					Рентгено-аморфная	17
11	380	26.0	12	7	Бемит	95
					Корунд	5
12	380	25.8	7	7	Корунд	80
					Бемит	20
13	325	13.0	7	12	Бемит	98
					Корунд	2

пор по размерам и пористости твердых материалов происходило с применением ртутной порометрии и газопоглощения по ISO 15901-2 на анализаторе удельной поверхности Nova 1200e.

Сканирующий электронный микроскоп AURIGA CrossBeam с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX использовался для снимка фотографий поверхности полученных частиц.

Определение кислотности среды проводилось на pH-150МИ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Экспериментальные исследования проводились на разных изотермах  $T = 275\text{--}380^\circ\text{C}$ , кислотность водного раствора до начала эксперимента составляла  $\text{pH} = 7\text{--}12$ , объем загружаемого водного раствора заданного pH равнялся 326 мл. На-

грев осуществлялся со скоростью 5 град./мин. По достижении заданной температуры система выдерживалась в течение  $\tau = 3\text{--}12$  ч. В ходе эксперимента фиксировалось максимальное давление  $P_{p, \text{max}}$ , повышение которого при постоянной температуре обуславливается выделением водорода в ходе реакции. В течение эксперимента водород из системы не выводился. Результаты фазового анализа продуктов суб- и сверхкритического водного окисления представлены в табл. 1.

Результаты фазового анализа показывают, что при  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч,  $\text{pH} = 12$  в процессе сверхкритического водного окисления в продуктах окисления присутствуют фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (92.3%) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (7.7%). Образование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  объясняется терморазложением бемита в процессе сверхкритического водного окисления, а образование фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно объяснить высокой температурой, достаточной для образования корунда в про-

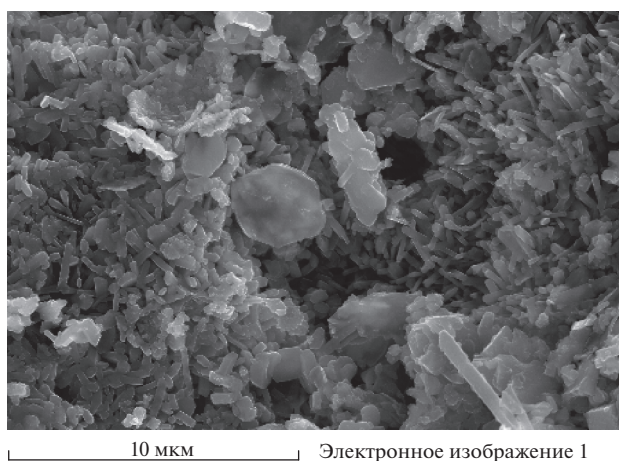


Рис. 2. Фотография поверхности гидроксида алюминия, образец № 1.

цессе СКВО. При увеличении времени реакции до  $\tau = 12$  ч и уменьшении кислотности среды до  $\text{pH} = 7$  происходит образование  $\text{AlO}(\text{OH})$  (45%),  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (41%) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (14%). Фаза  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  является последним метастабильным состоянием оксида алюминия, которая обладает кубической решеткой. В процессе СКВО объем кубической решетки уменьшается, и вследствие изменения структуры решетки в тетраэдрическую происходит образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]. Как известно,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является стабильным состоянием, и поэтому воздействие суб- и сверхкритической водой не приводит к фазовым переходам. В эксперименте при температуре  $T = 375^\circ\text{C}$ , времени реакции  $\tau = 7$  ч использовалась затравка для ускорения скорости протекания реакции (в качестве затравки использовался  $\text{AlO}(\text{OH})$  массой  $m = 2$  г). При этом образуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (52%),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (43.7%) и акдалаит (4.3%). При  $T = 275\text{--}300^\circ\text{C}$  и  $P = 9.5\text{--}15$  МПа происходит образование чистого  $\text{AlO}(\text{OH})$ . По результатам экспериментальных исследований выявлено, что изменение давления синтеза не влияет на фазовый состав продуктов реакции.

Фотография поверхности образца № 1 представлена на рис. 2. Результаты определения гранулометрического состава приведены на рис. 3. Полу-



Рис. 3. Распределение частиц образца № 1 по размерам; средний размер частиц  $d = 51.72$  мкм.

ченный образец преимущественно представлен агрегатами частиц размером до 40 мкм.

Результаты исследования адсорбционных свойств продуктов суб- и сверхкритического водного окисления с наибольшим содержанием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlO}(\text{OH})$  приведены в табл. 2, из которой видно, что максимальная удельная поверхность  $S = 120.2$  м<sup>2</sup>/г образуется при температуре  $T = 380^\circ\text{C}$  и времени реакции  $\tau = 3$  ч с  $\text{pH} = 12$ , что объясняется наибольшим содержанием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Минимальная удельная поверхность  $S = 9.2$  м<sup>2</sup>/г образуется при  $T = 375^\circ\text{C}$  и  $\tau = 7$  ч с использованием затравки. Низкая удельная поверхность образца объясняется наличием в фазовом составе корунда. Полученные результаты сопоставимы с данными схожих работ. Так, в работе [3] удельная поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в результате прокалывания бемита, который был получен методом СКВО, составила 98 м<sup>2</sup>/г. В работе, где реакционная среда была представлена сверхкритическим метанолом [7], площадь поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  равна 164 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 4 по результатам фазового анализа продуктов суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия, которые были получены при  $T = 380^\circ\text{C}$ , объеме загруженной воды  $V = 330$  мл, кислотности  $\text{pH} = 9\text{--}12$  в течение  $\tau = 7$  ч, видно, что образование максимального количества  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при  $\text{pH} = 9$ . Это объясняется большим количеством алюмината натрия. С повышением кислотности до  $\text{pH} = 12$  интенсивность образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается, что объясняется преобладанием образования тетра-

Таблица 2. Результаты исследования адсорбционных свойств продуктов

№ образца	$T_p, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\tau, \text{ч}$	$\text{pH}$	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
1	380	26.7	3	12	120.2	0.1765	3.66
2	375	27	7	7	9.2	0.0611	3.85
3	300	15	7	7	22.64	0.1208	3.89
4	275	9.5	3	7	25	0.15	3.9

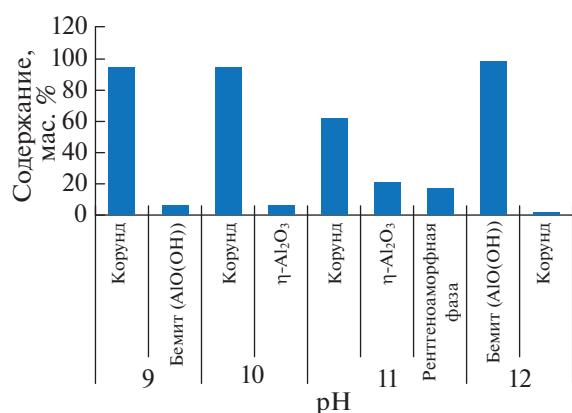


Рис. 4. Зависимость фазового состава гидроксида алюминия от рН воды в процессе СКВО.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод о возможности применения метода сверхкритического водного окисления для получения не только прекурсора носителя катализатора в виде бемита, но и носителя катализатора с преобладанием фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты фазового анализа показывают, что наиболее оптимальными параметрами в данной серии экспериментов являются  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч,  $\text{pH} = 12$ , так как при данных параметрах содержание  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 92.3%, что в свою очередь обеспечивает значение удельной поверхности, равное 120.2 м<sup>2</sup>/г. Полученные результаты требуют более глубокого изучения реакции как гидротермального, так и сверхкритического водного окисления. Данную задачу в дальнейшем планируется решать путем создания математической модели, максимально коррелирующей с экспериментальными данными, полученными как в данной работе, так и в других публикациях.

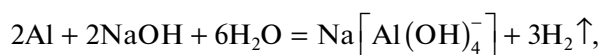
Работа выполнена в рамках государственного задания “Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии” (соглашение № 075-00315-20-01 от 04.06.2020 г.) с использованием аналитического оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А.С., Мельгунов М.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 7.
2. Востриков А.А., Федяева О.Н., Федеева И.И., Сокол М.Я. Образование наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах // СКФ–ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
3. Власкин М.С., Григоренко А.В., Жук А.З., Лисицын А.В., Шейндлин А.Е., Школьников Е.И. Синтез  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокой чистоты из бемита, полученного гидротермальным окислением алюминия // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 343.
4. Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. Structural Properties of Boehmite Produced by Hydrothermal Oxidation of Aluminum // J. Supercrit. Fluids. 2013. V. 73. P. 10.
5. Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N. Conjugated Processes of Bulk Aluminum and Hydrogen Combustion in Water-oxygen Mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 1. P. 1061.
6. Veriansyah B., Susanti R.F., Nugroho A., Min B.K., Kim J. Continuous Synthesis of High-surface-area Aluminum Hydroxide Methoxide Nano- and Microparticles in Supercritical Methanol and Their Conversion into  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 4. P. 772.
7. Каримов Т.М., Мухаммадиев А.Д., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н. Экспериментальное исследование процесса получения оксида алюминия методом гидротермального синтеза // Матер. 9-й рос. студ. науч.-техн. конф. “Вакуумная техника и технология”. Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. С. 170.

гидроксоалюмината натрия, который превращается в гидраргиллит. Гидраргиллит представляет собой метастабильное состояние и впоследствии происходит его терморазложение и образование AlO(OH). Соответственно, реакция, протекающая с преобладанием образования тетрагидроксоалюмината натрия, идет медленно, чему соответствуют полученные экспериментальные данные. По результатам анализов установлено, что с увеличением рН среды интенсивность образования фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> падает с увеличением образования других переходных, менее устойчивых фаз.

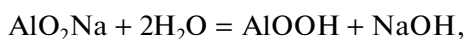
При добавлении щелочи (NaOH) происходит изменение кислотности среды. Экспериментально установлено, что разрушение оксидной пленки начинается при  $T = 220\text{--}230^\circ\text{C}$ . При добавлении гидроксида натрия разрушение оксидной пленки начинается с  $T = 110\text{--}120^\circ\text{C}$ . Также в реакциях суб- и сверхкритического водного окисления при добавлении гидроксида натрия происходит образование тетрагидроксоалюмината натрия Na(Al(OH)<sub>4</sub>) и алюмината натрия NaAlO<sub>2</sub>. Реакция образования тетрагидроксоалюмината натрия описывается следующим уравнением:



реакция образования алюмината натрия:



Соотношение количеств образовавшихся тетрагидроксоалюмината натрия и алюмината натрия зависит от рН среды окисления. При  $\text{pH} = 9\text{--}10$  преобладает образование алюмината натрия, при  $\text{pH} = 11\text{--}12$  – тетрагидроксоалюмината натрия. Из алюмината натрия получается бемит:



из тетрагидроксоалюмината натрия образуется гидраргиллит Al(OH)<sub>3</sub> по реакции

