УДК 666.762.11-127

В.В. ПРИМАЧЕНКО, докт. техн. наук;
В.В. МАРТЫНЕНКО, канд. техн. наук; ***Э.Л. КАРЯКИНА***;
К.И. КУЩЕНКО; ***Л.А. ДЕРГАПУЦКАЯ***, канд. техн. наук,
ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного»

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА

Методом електронномікроскопічного аналізу досліджено фазо- та структуроутворення, що відбуваються під час термообробки гідраргіліту (γ-$Al(OH)_3$). Встановлено, що при збільшенні температури термообробки до ~ 1000 °С утворюються переважно перехідні модифікації Al_2O_3 та мікропори, при зберіганні форми та розміру вихідних часток. При подальшому збільшенні температури до 1300 °С в поруватих частках утворюється високодисперсний α-Al_2O_3, розмір і кількість мікропор збільшується.

Using electron microscopic method the faze- and structure forming processes which are realizing during firing in hydrargillite were researched. Established that increasing firing temperature up to 1000 °C mostly leads to transitional modifications of Al_2O_3 forming and micro-porous forming with saving of parties initial form and size. Following increasing of firing temperature up to 1300 °C leads to forming of high-dispersed α-Al_2O_3 in porous particles and increasing of porous size and quantity.

В ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного» разработана технология корундового носителя катализатора, с использованием в качестве исходных материалов гидроксида алюминия марки ГД00 (гидраргиллит) и глинозема марки Г-00 [1 – 5]. Оптимальным соотношением в шихте между гидроксидом алюминия и глиноземом является 60 : 40. При таком соотношении обеспечивается получение корундового носителя катализатора, характеризующегося после обжига при 1450 °С водопоглощением не менее 20 % и пределом прочности при сжатии не менее 30 МПа [3, 4]. Исследования пористой структуры носителя катализатора методом ртутной порометрии высокого давления показали, что она преимущественно представлена микропорами радиусом до 1 мкм, сформировавшимися в результате дегидратации гидроксида алюминия [5].

В природе гидроксид алюминия существует в двух формах: в виде тригидроксидов $A1(OH)_3$ и моногидроксидов A1OOH, причем $A1(OH)_3$ имеет три полиморфные кристаллические разновидности – гидраргиллит, байерит и нордстрандит, а А1ООН – две разновидности – бемит и диаспор [6, с. 67 – 130].

Наиболее распространенной в природе модификацией гидроксида алюминия является гидраргиллит, в нем содержится 65,4 % Al_2O_3 и 34,6 % H_2O. При нагревании все описанные гидраты Al_2O_3 подвержены дегидратации, в результате которой, из-за различия кристаллической структуры гидроксидов, образуются различные модификации Al_2O_3 [7, 8]. Наибольшее число модификационных превращений, сопровождающихся удалением кристаллизационной воды из структуры гидроксида алюминия и завершающихся образованием мелкокристаллического α-Al_2O_3, характерно для гидроксида алюминия гидраргиллитной структуры [9]. После термообработки при 1200–1300 ºС он еще включает χ- и θ-$A1_2O_3$ наряду с α-$A1_2O_3$ и характеризуется поверхностью ~ 10 $м^2$/г, что обеспечивает его высокую активность к спеканию [10, с.16]. Однако в литературе нет достаточных сведений по одновременному изучению фазо- и структурообразования при термообработке гидраргиллита.

В настоящей статье изложены результаты детальных электронно-микроскопических исследований фазо- и структурообразования в процессе термообработки гидраргиллита при 300, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С.

Для проведения исследований был использован гидроксид алюминия марки ГД00, который предварительно подвергали помолу в вибрационной мельнице сухим способом без применения ПАВ. Измельчение в вибрационной мельнице гидроксида алюминия, по данным электронномикроскопического анализа, приводит к разрушению сростков гексагональных пластинчатых кристаллов гидраргиллита, до частиц размером от 0,1 до 6,0 мкм.

Дифференциально-термическим анализом [1)] молотого гидроксида алюминия на пирометре марки РПК системы Курнакова (нагрев до 1300 °С со скоростью 12 °С/мин) установлено, что для него характерны три эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (рис. 1). Эндотермический эффект при 200 °С связан с удалением 0,5 молей конституционной воды, при 320 °С – с реакцией образования бемита из гидраргиллита, сопровождающейся удалением 2,5 молей воды, а при 560 °С – с реакцией разложения бемита с образованием γ-Al_2O_3. Процесс образования α-Al_2O_3 заканчивается в исследованном молотом гидроксиде алюминия при 1070 °С, что ниже, чем это характерно для гидроксида алюминия естественной зернистости (1070 – 1290 °С) [8 – 10], по причине значительного увеличения де-

[1)] Выполнено Терлецкой Н.К.

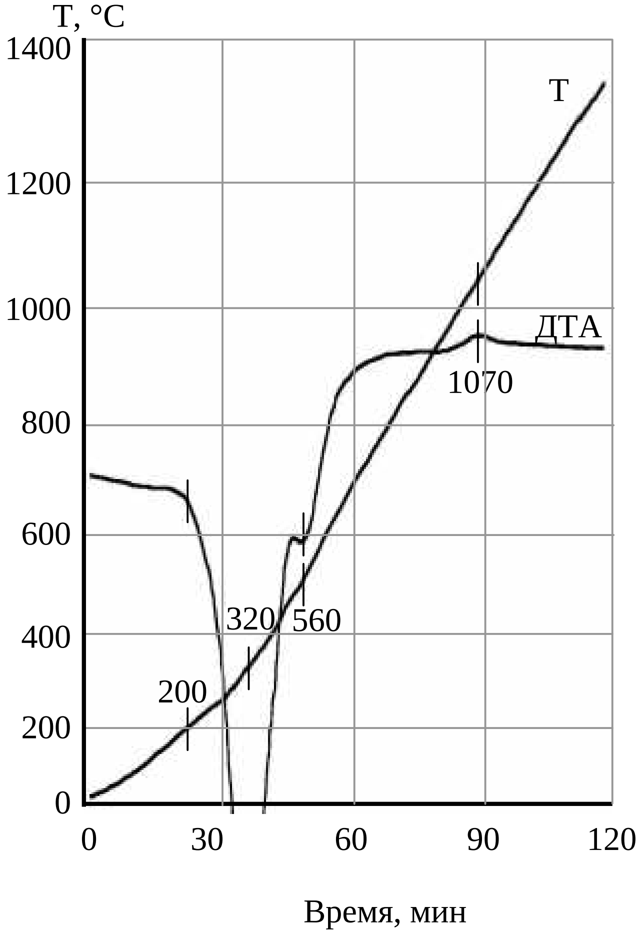


Рис. 1. Термограмма молотого гидроксида алюминия марки ГД00: кривая ДТА – изменение теплосодержания вещества, кривая Т – температура.

фектности структуры частичек кристаллического гидраргиллита в результате помола.

На рис. 2 приведена микроструктура гидраргиллита до (рис. 2а) и после термообработки при 300 °С (рис. 2б).

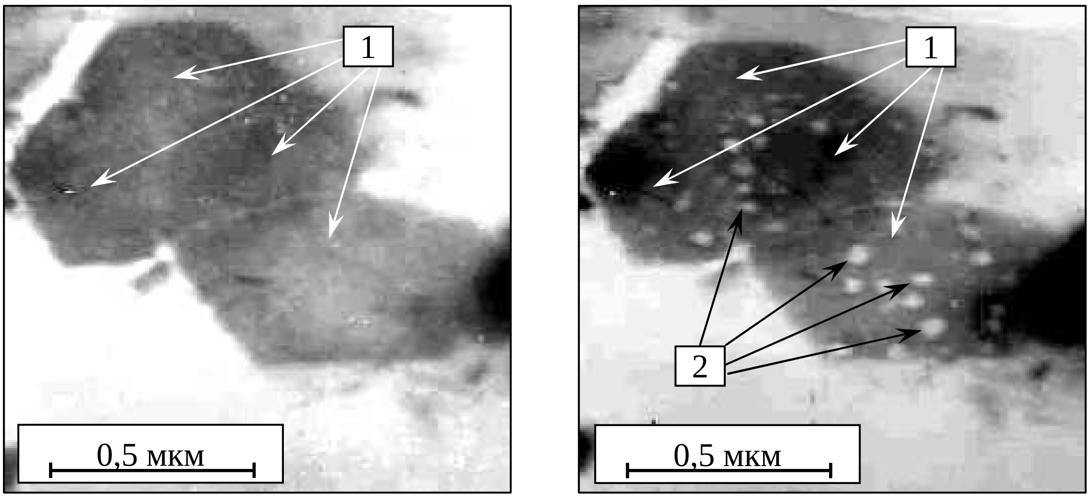
Из рис. 2а видно, что частица гидраргиллита до термообработки представляет собой сплошную беспористую структуру, а после термообработки при 300 °С (рис. 2б) в результате выделения конституционной воды в частице образовались микропоры размером в среднем 0,03 мкм.

С повышением температуры до 1000 °С (рис. 3а) в частицах формируются микропоры размером ~ 0,03 ÷ 0,07 мкм и кристаллы переходных модификаций γ-, χ-, δ-$A1_2O_3$, размер которых находится в пределах ~ 0,08 ÷ 0,12 мкм. В частицах размером 1 мкм и более, такие изменения наблюдаются в поверхностном слое.

После термической обработки при 1100 °С (рис. 3б) в частицах наблюдаются дисперсные новообразования мелкокристаллического α-Al_2O_3, размером ~ 0,10 ÷ 0,15 мкм. Размер микропор составляет ~ 0,07 ÷ 0,15 мкм.

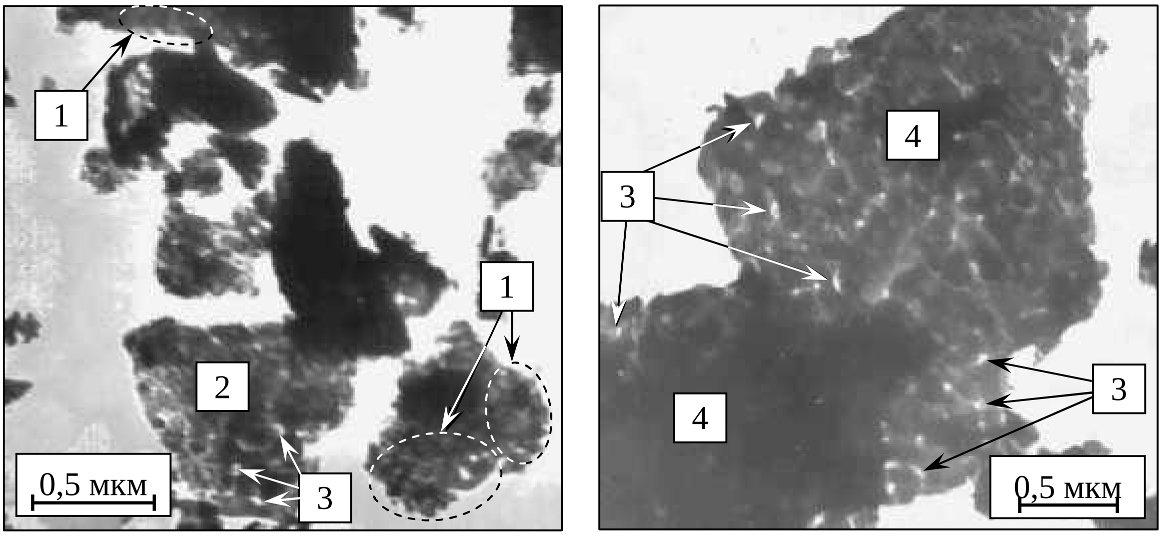
После термообработки при 1200 °С (рис. 4а) размер новообразований мелкокристаллического α-Al_2O_3 составляет ~ 0,15 ÷ 0,20 мкм. Отмечается увеличение количества микропор размером до ~ 0,15 ÷ 0,32 мкм. Новообразования α-Al_2O_3 становятся более плотными, что свидетельствует о многократной перестройке кристаллической решетки с полным удалением кристаллизационной воды.

Термообработка при 1300 °С (рис. 4б) приводит к увеличению размера микропор до ~ 0,32 ÷ 0,50 мкм. Размер новообразований мелкокристаллического α-Al_2O_3 составляет ~ 0,15 ÷ 0,40 мкм. Образующийся α-Al_2O_3 представляет собой мелкозернистые пористые частицы, состоящие из плотных монокристаллических зерен α-Al_2O_3, сросшихся друг с другом с помощью неплотных «мостиков» с сильно развитой поверхностью.



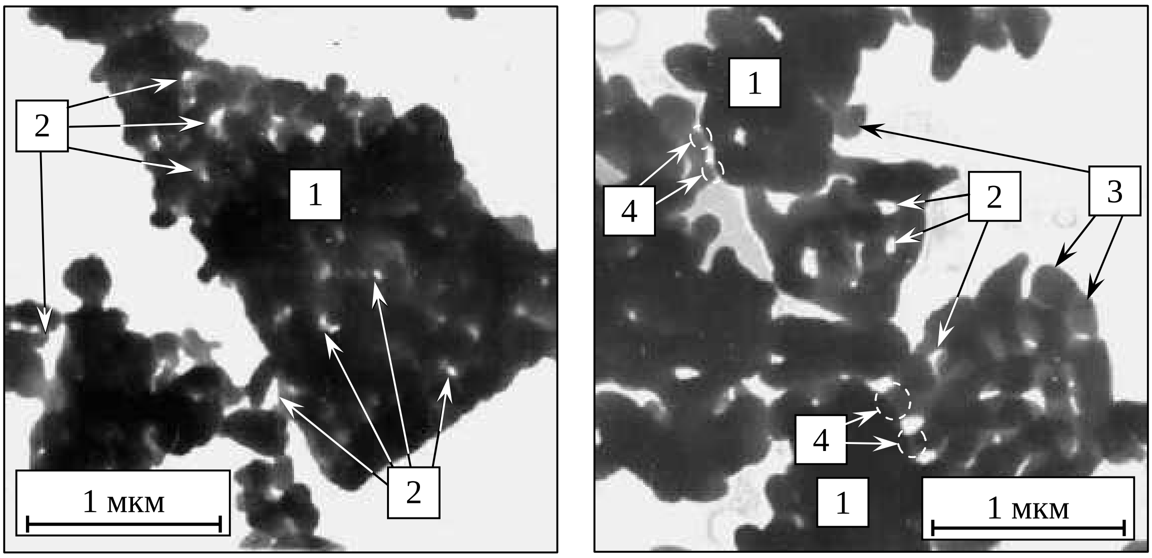
а) б)

Рис. 2. Микроструктура гидраргиллита до (а) и после термообработки при 300 °С (б):
1 – псевдогексагональные пластинки гидраргиллита; 2 – микропоры.



а) б)

Рис. 3. Микроструктура гидроксида алюминия после термообработки при 1000 °С (а) и 1100 °С (б):
1 – переходные модификации γ-, χ-, δ-$A1_2O_3$ на поверхности частиц;
2 – частицы с микропористой структурой; 3 – микропоры;
4 – новообразования плотных скоплений мелкокристаллического α-Al_2O_3.



а) б)

Рис. 4. Микроструктура гидроксида алюминия после термообработки при 1200 °С (а) и 1300 °С (б):
1 – частицы состоящие из мелкокристаллического α-Al_2O_3;
2 – микропоры; 3 – монокристаллы мелкокристаллического α-Al_2O_3;
4 – неплотные «мостики» между зернами α-Al_2O_3.

Таким образом, показано, что при термическом разложении гидроксида алюминия гидраргиллитной структуры за счет удаления молекул воды и гидроксильных групп в его кристаллической решетке освобождаются места, которые представляют собой анионные вакансии. Это объясняется тем, что в результате такой дегидратации образуется материал, находящийся в активном состоянии и располагающий значительным количеством энергии. Заполнение анионных вакансий сопровождается фазовыми превращениями. Этот процесс заключается во внутрикристаллической диффузии ионов алюминия для перестройки кислородного каркаса в более плотную гексагональную упаковку α-Al_2O_3 [11].

В результате проведенных исследований установлено, что в крупнокристаллических частицах гидроксида алюминия гидраргиллитной структуры при увеличении температуры термообработки до ~ 1000 °С образуются, преимущественно, переходные модификации Al_2O_3 и микропоры, при сохранении формы и размера исходных частиц. При дальнейшем увеличении температуры до 1300 °С в пористых частицах образуется высокодисперсный α-Al_2O_3, размер и количество микропор возрастает.

Результаты данных исследований использованы в разработках по совершенствованию технологии корундового носителя катализатора.

Список литературы: 1. *Primachenko V.V., Martynenko V.V., Dierghaputskaya L.A., Chudnova N.M., Bobel'chuk K.I.* Properties and structure of corundum carrier of catalyst for the vapor reforming process. // Stahl und Eisen. – 2003. – November. – P. 137 – 139. **2.** *Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И.* Корундовый носитель катализатора паровой конверсии метана производства ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного». // Укркатализ-IV: Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу, Яремче, 6 – 9 сентября 2004 г. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2004. – С. 125. **3.** *Primachenko V.V., Martynenko V.V., Diergaputskaya L.A., Chudnova N.M., Bobel'chuk K.I.* The influence of some technological factors on the structure and the properties of the catalyst carrier for the methane vapor reforming process. // Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'05, Orlando, Florida, USA, 8 – 11 November 2005. – Danvers: Copyright Clearance Center, Inc., 2005. – P. 930 – 934. **4.** *Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И.* Опыт разработки и изготовления корундовых носителей катализатора паровой конверсии метана в ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного». // Укркатализ-V: Тезисы докладов V Украинской научно-технической конференции по катализу, Киев, 4 – 6 июля 2006 г. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – С. 67 – 68. **5.** *Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И.* Исследование по повышению прочности корундового носителя катализатора паровой конверсии метана. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Харьков, 7 – 8 апреля 2004 г. – Харьков: Каравелла, 2004. – С. 34 – 35. **6.** *Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д.* Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с. **7.** *Kim H., Gillia O., Bouvard D.* A phenomenological constituteive model for the sintering of alumina powder // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23. – № 10. – P. 1675 – 1685. **8.** *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. – Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1983. – 243 с. **9.** Alumina chemicals: Science and technology handbook / By edition of *Le Roy D. Hart*. – Westerville, Ohio: The Amer. Ceram. Soc. – 1990. – 617 p. **10.** *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. – М.: Металлургия, 1981. – 267 с. **11.** *Акуличев Ю.Ф., Костров В.В., Рогозин В.А.* Влияние термообработки на текстуру и химическую активность поверхности оксида алюминия. – Изв. вузов (сер. хим. и хим. технология). – 1980. – т. 29. – № 4. – С. 454 – 462.

Поступила в редколлегию 26.05.08