

А. В. Берш, Д. Ю. Мазалов, К. Т. Н. Р. Ю. Соловьев, Д. Т. Н. Л. В. Судник,
К. Т. Н. А. В. Федотов (✉)

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка»,
Москва, Россия

УДК 546.621-31-492.2.001.5

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ДЕЗАГРЕГИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ ГИДРОКСИДА И ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса дезагрегации порошка гидроксида алюминия (бёмита), полученного методом гидротермального окисления порошка алюминия. Исследовано влияние температуры термообработки, сушки перегретым паром, помола в шаровой и ножевой мельницах, обработки в роторно-пульсационном аппарате, добавки ПАВ на дезагрегацию исходного порошка и получение наноструктурного бёмита и оксида алюминия. Определены технологические параметры получения наноструктурных порошков.

Ключевые слова: наноструктурный бёмит, гидротермальный синтез (ГТС), метод сброса давления, наноструктурное состояние, кавитация.

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки гидроксида алюминия, в частности бёмитные, являются наиболее ценным сырьем в производстве формованной продукции из оксида алюминия, так как из них можно получить осушители, катализаторы и носители катализаторов. Другая область применения гидроксидов и оксидов алюминия — производство керамических материалов для многочисленных применений, выращивание лейкосапфира. Можно сказать, что алюмооксидные материалы нашли широкое применение и без них невозможно повышение интенсивности работы существующих агрегатов, развитие электронной, приборостроительной, ядерной техники и энергетики.

В течение последнего десятилетия активно развивались гидротермальный синтез (ГТС) — перспективный высокопроизводительный метод получения наноструктурного моногидроксида алюминия — бёмита — и технологии его применения в различных областях [1, 2]. Одно из основных достоинств ГТС — применение промышленных порошков мелкодисперсного алюминия АСД-4, АСД-6, ПАД-4, ПАД-6. В качестве химического реактора используют классический реактор идеального вытеснения (РИВ) [3]. Процесс ГТС бёмита путем окисления в водной среде микронных порошков алюминия протекает во влажном насыщенном паре в до- и околокритической области при температуре 330 °С и давлении 15 МПа в течение нескольких минут. Высокие значения температуры,

давления и времени протекания синтеза способствуют сильной агрегации частиц бёмита. Агрегаты могут нивелировать ценные качества наноструктурного состояния материала для многих его применений. Агрегатная структура, образующаяся в нанопорошках, крайне неоднородна и практически не поддается дезинтеграции с помощью известных методов измельчения.

Задача данной работы — исследование дезагрегации бёмита до наноразмерного состояния при сушке суспензии бёмита перегретым паром, термообработке при получении оксидов алюминия, а также при обработке в роторно-импульсном аппарате для получения суспензии бёмита с водой.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Распределение частиц порошка по размерам исследовали методом кондуктометрии и на сканирующем зондовом микроскопе «SolverNext». Построение распределения частиц по размерам (методом GrainAnalysis) осуществляли с помощью программы ImagAnalysis фирмы NT-MDT. Исследование проводили на высушенных порошках полуконтактным методом. Разрешение, достигаемое с помощью микроскопа «SolverNext», равно радиусу острия используемого зонда. Для стандартных кремниевых зондов оно равно 10 нм. Морфологические особенности отдельных частиц и агрегатов изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU.

Область когерентного рассеивания (размер кристаллов) определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по уширению линий [4], удельную поверхность частиц и размер пор — на анализаторе удельной поверхности «Autosorb-1».



А. В. Федотов
E-mail: fedotov48@list.ru

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ БЁМИТА

В результате проведенных исследований [1, 2] установлено, что при окислении порошков алюминия в до- и околокритической области в реакторе образуется хорошо окристаллизованный нанокристаллический бёмит с размерами кристаллов до 100 нм. Содержание основного вещества 99,9 мас. %. Показатель рН исходной реакционной смеси определяет направление роста кристаллов бёмита. Так, при $\text{pH} = 7,8$ образуются пластинки, в основании которых лежат вытянутые прямоугольники, в то время как при $\text{pH} = 9,3$ форма основания кристаллита близка к квадрату. Структура октаэдрически координированного бёмита образуется при температуре не ниже $140\text{ }^\circ\text{C}$ и повышение температуры до $300\text{ }^\circ\text{C}$ способствует ее совершенствованию. Увеличение продолжительности синтеза сопровождается ростом кристаллов преимущественно вдоль оси *c*, превращая их в вытянутые параллелепипеды. Исследования размеров агрегированных частиц бёмита в смеси с водой методом кондуктометрии показали, что в выводимой из реактора суспензии их размер находится в интервале от 1 до 50 мкм. Отдельные частицы неправильной формы, состоящие из более мелких нанокристаллитов, объединяются в крупные агрегаты (рис. 1).

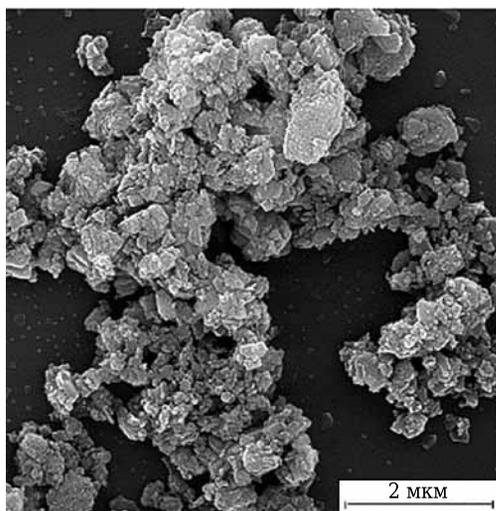


Рис. 1. Скан агрегатов бёмита, образующихся в реакторе ГТС

СУШКА ПАРОМ

Способ сушки влажных материалов перегретым водяным паром является одним из перспективных методов высокотемпературной сушки [5]. Использование перегретого пара испаряемой жидкости в качестве агента сушки имеет преимущества по сравнению с использованием неконденсирующихся газовых теплоносителей.

Если материал достаточно термостойкий, можно использовать пар с повышенными начальными температурами. Теплоемкость пара больше теплоемкости воздуха, и при одинаковых скоростях потока агента сушки в аппарате в первом случае подводится большее количество тепла. Начиная с температур водяного пара выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ значительно интенсифицируется внешний и внутренний тепло- и массообмен [6]. Кроме того, сушка перегретым паром под давлением открывает новые пути дальнейшей интенсификации процесса за счет ее комбинирования с сушкой методом сброса давления. Собственно говоря, любая сушка под давлением должна на последнем этапе быть связана с сушкой в условиях снижения (сброса) давления до атмосферного. Поэтому «комбинирование» здесь следует понимать как наиболее рациональную форму связи в едином процессе сушки этих двух методов. Физической основой метода сброса давления является максимальное использование эффекта от интенсивного молярного переноса пара. Для этого материал прогревается под давлением, после чего оно быстро снижается. За счет аккумулялированного тепла во всей массе тела тела происходит бурное парообразование — вскипание влаги. Образующийся при этом перепад давления между центром и поверхностью образца формирует направленный к поверхности тела макроскопический поток пара. Методы расчета процесса сушки тонкого материала перегретым паром, позволяющие рассчитывать изменение параметров материала вплоть до достижения им кондиционного влагосодержания, изложены в статьях [7, 8]. При определенных режимах сброс давления может не только интенсифицировать сушку, но и улучшить технологические свойства материалов: прочность, пористость [9].

По окончании синтеза наноструктурный бёмит выводится из реактора ГТС в виде суспензии, состоящей из наноструктурного бёмита и воды приблизительно в соотношении 1:1 по массе при $250\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому в качестве теплоносителя при сушке весьма выгодно использовать пар из влаги этой же суспензии. Структурная схема блока сушки, совмещенного с реактором ГТС наноструктурного бёмита экспериментального стенда, проиллюстрирована на рис. 2, изменение термодинамических параметров в процессе сушки показано на рис. 3.

Испытания проводили в режимах, используемых для получения водной суспензии бёмита из порошка алюминия АСД-6 производства «Суал ПМ». Реактор ГТС работал в периодическом режиме. После прохождения реакции синтеза происходил сброс образовавшейся в реакторе водной суспензии бёмита через клапан ОК-2 (см. рис. 2) в предварительно нагретый корпус аппарата блока сушки. После подачи водной суспензии бёмита из реактора в аппарат блока

сушки в нем создавали давление 15 МПа и температуру 310 °С.

Технологический процесс сушки водной суспензии наноструктурного бёмита проводится следующим образом. В интервале 0–800 с от начала ввода водной суспензии бёмита в аппарат ступенчато производился медленный вывод основной массы образовавшегося насыщенного водяного пара через вентиль В-3 до достижения состояния перегретого пара. После каждого сброса проверяли соответствие давления в аппарате расчетному давлению насыщенных паров воды для текущей температуры $T_{вн}$ внизу аппарата. После удаления основного количества воды, входящей в состав суспензии бёмита, давление в аппарате составило 5 МПа при температуре 260 °С. Эти параметры создают возможность для получения достаточно интенсивного потока перегретого пара. Поэтому на 800-й секунде был произведен резкий сброс давления через вентили В-2 и В-3. В результате резкого сброса давление становится значительно ниже насыщенного. Далее нагреватели аппарата сушки были выключены и после остывания аппарата в естественных условиях сухой порошок бёмита выдувался из аппарата наддувом сухим азотом через вентиль В-1 в приемную емкость. В результате интенсивного парообразования (вскипания воды) происходило не только удаление воды из суспензии, но и разрушение агрегатов, образовавшихся в процессе синтеза. Была разработана циклограмма процесса сушки, обе-

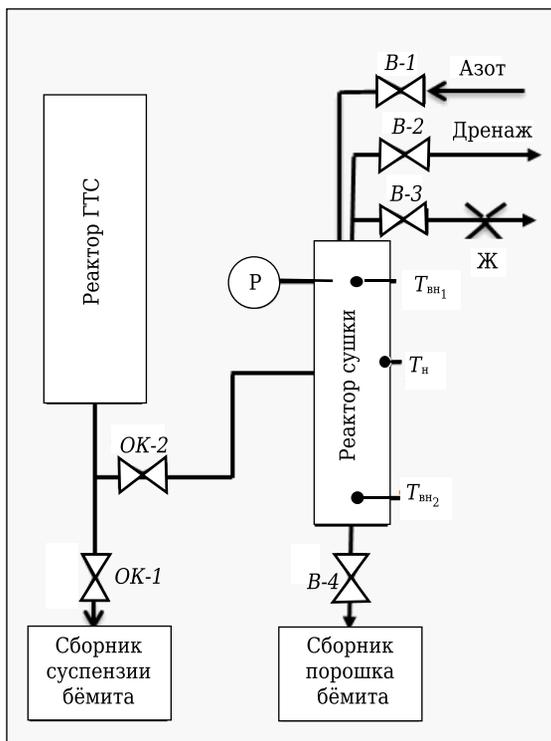


Рис. 2. Схема экспериментального стенда с блоком сушки

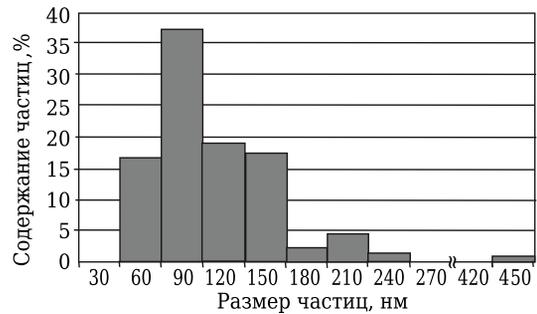


Рис. 3. Распределение частиц высушенного бёмита по размерам

спечивающая получение нанопорошка бёмита (см. рис. 3). Средний размер частиц, полученных в результате испытания разработанного блока сушки, составлял 90–98 нм.

ТЕРМООБРАБОТКА СУХИХ ПОРОШКОВ

В сухом состоянии нагрев бёмита до высоких температур приводит к дегидратации и фазовым превращениям безводного оксида алюминия: появлению одних фаз и исчезновению других в определенных температурных интервалах в соответствии с условиями термодинамического равновесного существования конкретных фаз оксида алюминия. Для некоторых фаз изменения концентрации представлены на рис. 4. Картина носит качественный характер и для другой партии бёмита, а также других условий термообработки (например, скорости нагрева и выдержки), наличия примесей может отличаться. При 1300 °С перестройка завершается с образованием высокотемпературной фазы — корунда. Изменение структуры идет с уменьшением объема. Возникающие механические напряжения способствуют разрушению частиц. Разрушение первоначальной кристаллической структуры сопровождается ростом удельной поверхности частиц порошка; около 500 °С она наибольшая (рис. 5). При дальнейшем повышении температуры удельная поверхность уменьшается, что

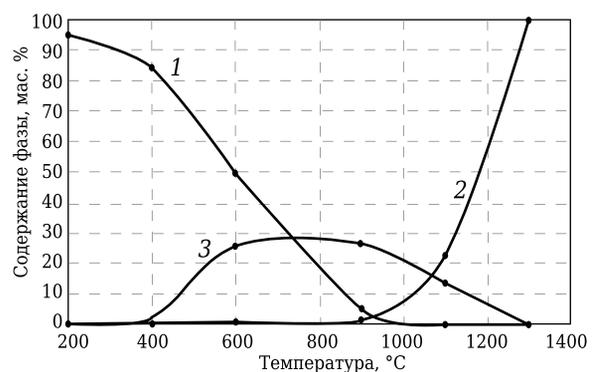


Рис. 4. Влияние температуры термообработки на фазовый состав исходного порошка бёмита (выдержка 2 ч): 1 — AlOOH; 2 — α-Al₂O₃; 3 — γ-Al₂O₃

связано с процессами спекания и рекристаллизации материала. Такая зависимость характерна и для псевдобёмитов, полученных методом пересадки по нитратному и алюминатному способам.

Авторы настоящей статьи исследовали термические превращения псевдобёмитов, изготовленных на предприятиях АЗКиОС (г. Днепродзержинск), «Промышленные катализаторы» (г. Рязань), АЗК и ОС (г. Ангарск). Максимальная удельная поверхность частиц изученных порошков составляет 300–500 °С. При нагревании наблюдается потеря массы в результате дегидратации бёмита. Для порошка бёмита гидротермального синтеза потери соответствовали теоретическим (15 мас. %), что свидетельствует о его высокой фазовой чистоте.

Изменение поровой структуры исследовали на образцах, сформированных из исходного порошка методом экструзии. Установлено, что при нагревании происходит уменьшение объема пор (табл. 1). Средний радиус пор при этом возрастает, т. е. залечиваются в первую очередь наиболее мелкие поры.

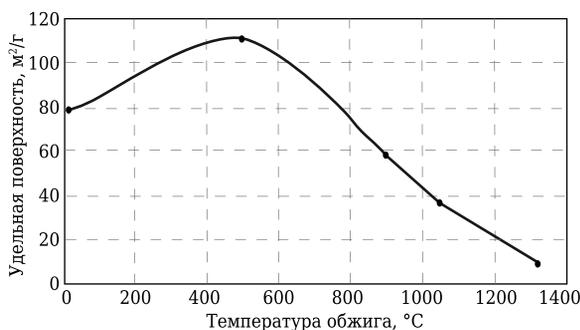


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности частиц порошка от температуры обжига

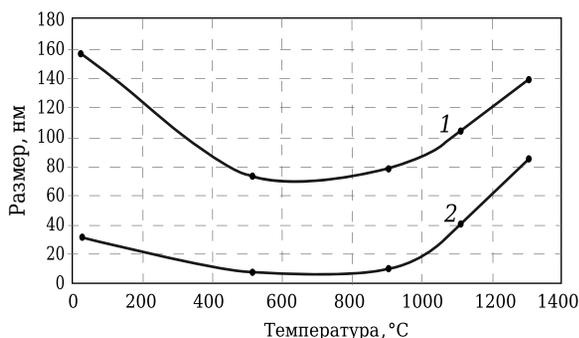


Рис. 6. Зависимость размера агрегатов (1) и кристаллитов (2) от температуры термообработки

Характер изменения размера кристаллитов от температуры противоположен изменению удельной поверхности, так как структурная перестройка приводит к самоизмельчению исходных частиц. При этом происходит также самоизмельчение агрегатов. Выше 500 °С размер кристаллов и агрегатов минимальный (не более 10 и 70 нм соответственно, рис. 6). Как следует из экспериментальных данных, до 1300 °С сохраняется нанокристаллическое состояние бёмита. В интервале 300–900 °С по размеру агрегаты также можно отнести к наночастицам. При этих температурах порошок представлен различными формами оксида алюминия.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЕЗАГРЕГАЦИИ

В настоящее время разработано оборудование для многофакторного импульсного воздействия на гетерогенную жидкость для получения стабильных, высокодисперсных эмульсий и суспензий, интенсификации процессов растворения и экстрагирования веществ, изменения физико-химических параметров жидкости, деструкции молекулярных соединений [10–13]. В их число входят роторно-пульсационные аппараты (РПА). Наиболее активной рабочей зоной РПА является зазор между ротором и статором. Характерные конструктивные признаки РПА — наличие нескольких последовательных роторов и статоров (многоступенчатость) с определенным зазором между ротором и статором каждой ступени. Для повышения технологической эффективности в них применяют несколько чередующихся неподвижных и вращающихся цилиндров с прорезями (многоступенчатая конструкция). При этом геометрия и число прорезей на каждой ступени могут быть различными. Организованный определенным образом поток генерирует импульсы повышенного и пониженного давления. В результате этого в обрабатываемой среде возникает кавитация, являющаяся сильным интенсифицирующим фактором процессов диспергирования, эмульгирования, массопереноса. Совместно с кавитацией на обрабатываемую среду оказывают воздействие такие факторы, как турбулентность, сдвиговые напряжения, колебания давления, скорости, ускорения.

В настоящей работе исследовали дезагрегирование бёмита в водной среде. В качестве исходной суспензии использовали суспензию

Таблица 1. Удельная поверхность и распределение пор

Образец	Удельная поверхность, м²/г	Параметры пор			
		по методу Дубинина – Астахова		по методу ВЈН	
		объем, см³/г	средний радиус, нм	объем, см³/г	средний радиус, нм
Экструдат (500 °С)	119,4	0,129	1,25	0,134	1,83
Экструдат (1300 °С)	8,1	0,013	1,52	0,032	2,40

бёмита с водой, полученную в процессе гидротермального окисления порошка алюминия АСД-6, характеристики которой были приведены выше. Измельчение агрегатов бёмита проводили с помощью РПА «Аквивит» (фирмы «ЭЛТА», г. Екатеринбург), разработанного для гидродинамической активации воды. Экспериментальные исследования дезагрегации частиц бёмита в водной суспензии проводили в блоке измельчения, схема которого показана на рис. 7. Партия наработанной водной суспензии наноструктурного бёмита из сборника экспериментального стенда 1 загружается в промежуточную емкость 2. Обработка суспензии бёмита производится путем многократного протекания через РПА 3 при открытых вентилях В-1 и В-2. Отбор обработанной суспензии бёмита производится через вентиль В-3 в емкость 4.

Степень дезагрегирования определяется временем процесса (числом оборотов жидкости в контуре), концентрацией и длиной замкнутого контура. С открытой стороны загрузочной емкости для разного времени обработки отбирали образцы суспензии емкостью 20–30 мл. Образцы суспензии разбавляли водой и подкисляли азотной кислотой до pH = 5, чтобы ис-

ключить последующую агрегацию. Результаты исследования процесса измельчения на зондовом микроскопе показали, что рост числа наночастиц происходит за счет разрушения крупных агрегатов. При этом наблюдался разогрев суспензии до 50–70 °С. По данным рентгеновского анализа, фазовый состав порошка бёмита не изменился. Практически не изменилась и удельная поверхность частиц порошка, которая составляла 60–70 м²/г. Очевидно, удельная поверхность характеризует в значительной степени внутреннюю поверхность частиц в агрегатах, и поэтому их разрушение не оказывает заметного влияния на общую поверхность.

Помимо РПА дезагрегацию порошка проводили в шаровой и ножевой мельницах в присутствии ПАВ (слабый раствор азотной кислоты или полиэтиленгликоль (ПЭГ)). Как видно из табл. 2, наибольшая эффективность была достигнута в результате обработки в РПА. За 30 мин обработки средний размер частиц бёмита не превышал 50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ сушки суспензии бёмита перерегретым водяным паром в комбинации с сушкой методом сброса давления в блоке сушки, совмещенном с реактором синтеза. За счет вскипания воды в объеме суспензии происходит разрушение агрегативной структуры. Одновременно с высушиванием суспензии образуются наночастицы порошка бёмита.

Нагревание бёмита, полученного методом гидротермального окисления промышленных порошков алюминия, приводит к разрушению кристаллической решетки бёмита и образованию безводных форм оксида алюминия. При этом происходит «самоизмельчение» кристаллов и агрегатов. Минимальные размеры наблюдаются при температуре около 500 °С. Наноразмерное состояние кристаллов сохраняется до 1300 °С, агрегатов до 900 °С.

Исследована эффективность различных методов дезагрегации суспензии исходного порошка бёмита в воде: в аппарате роторно-импульсного типа, а также в шаровой и ножевой мельницах. Установлена перспективность импульсного гидроакустического воздействия, обеспечивающего разрушение агрегатов и снижение среднего размера частиц за 30 мин до 50 нм.

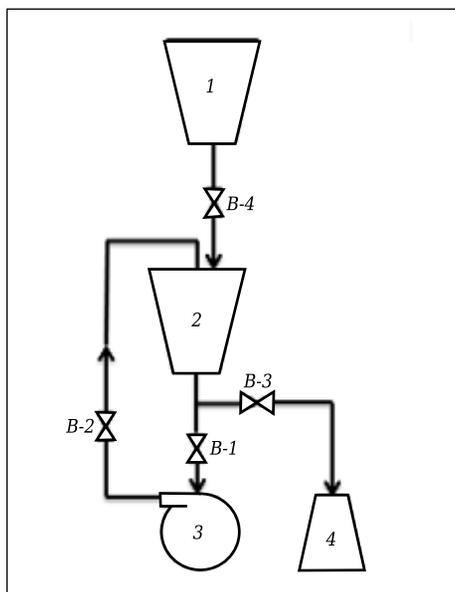


Рис. 7. Схема блока измельчения

Таблица 2. Средний размер частиц порошка, нм (среднеквадратичное отклонение), при разных условиях обработки суспензии бёмита

Условия обработки	Время, мин				
	10	30	60	1800	2400
РПА	122 (85)	47 (37)	–	–	–
Шаровая мельница (азотная кислота)	–	–	360 (90)	306 (116)	78 (39)
Ножевая мельница (ПЭГ)	–	–	118 (62)	–	–
	–	–	112 (52)	–	–

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004).

Библиографический список

1. Пат. 2278077 **Российская Федерация**. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления / Ю. А. Мазалов, А. В. Берш, Ю. Л. Иванов ; опубл. 20.06.06, Бюл. № 17.
2. **Мазалов, Ю. А.** Гидротермальный синтез нанокристаллического гидроксида алюминия и технологии его применения в различных областях / Сборник тезисов докладов научно-технологической секции. Т. 1. Международный форум по нанотехнологиям. 3–5.12 / Ю. А. Мазалов, А. В. Федотов, А. В. Берш, Л. В. Судник // Роснано. — 2008. — С. 674, 675.
3. **Берлин, А. А.** Химические реакторы / А. А. Берлин, Э. В. Прут // Соросовский образоват. журн. — 2000. — Т. 6, № 4. — С. 30–36.
4. **Гинье, А.** Рентгенография кристаллов / А. Гинье. — М. : Физматгиз, 1961. — С. 392, 576.
5. **Михайлов, Ю. А.** Сушка перегретым паром / Ю. А. Михайлов. — М. : Энергия, 1967. — 200 с.
6. **Теплицкий, Ю. С.** Тепло- и массоперенос при сушке дисперсного материала перегретым паром в пневмотранспортной системе / Ю. С. Теплицкий, В. И. Ковенский, В. А. Бородуля // Труды 4-й РНКТ. — 2006. — Т. 6. — С. 129–132.
7. **Корнюхин, И. П.** Расчет процесса сушки тонкого капиллярно-пористого коллоидного материала / И. П. Корнюхин, Л. И. Жмакин // Изв. РАН. Сер. Энергетика. — 1977. — № 4.

8. **Корнюхин, И. П.** Сушка тонкого материала в режимах прямотока и противотока / И. П. Корнюхин, Л. И. Жмакин // Изв. РАН. Сер. Энергетика. — 2000. — № 4.
9. **Янкелев, Л. Ф.** Сушка мастичной теплоизоляции / Л. Ф. Янкелев // Электрические станции. — 1958. — № 1.
10. **Балабудкин, М. А.** Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности / М. А. Балабудкин. — М. : Медицина, 1983. — 160 с.
11. **Балабышко, А. А.** Гидромеханическое диспергирование / А. А. Балабышко, А. И. Зимин, В. П. Ружицкий. — М. : Наука, 1998. — 331 с.
12. **Промтов, М. А.** Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика : монография / М. А. Промтов. — М. : Машиностроение, 2001. — 247 с.
13. **Промтов, М. А.** Основы метода расчета роторного импульсно-кавитационного аппарата / М. А. Промтов // Вестник ТГТУ. — Т. 10, № 1А. — 27 с.
14. Рекомендации по приготовлению активированных цементов, добавок и заполнителей к бетону. — М. : НИИЖБ, 1986. — 27 с. ■

Получено 15.04.16

© А. В. Берш, Д. Ю. Мазалов, Р. Ю. Соловьев,
Л. В. Судник, А. В. Федотов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

XIII International Conference on Nanostructured Materials



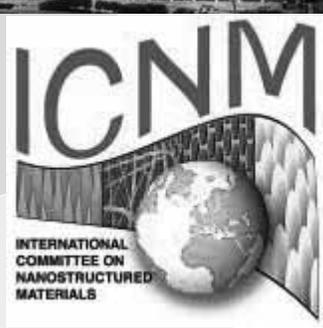
August 7-12, 2016
Québec City, Canada



НАНО 2016

7–12 августа 2016 г.
г. Квебек, Канада

- ⊞ Нанотехнологии
- ⊞ Наноматериалы для фотоники
- ⊞ Углеродные наноматериалы, графены, нанотрубки и наноалмазы
- ⊞ Наноструктурированные полупроводниковые приборы
- ⊞ Наномагниты
- ⊞ Мягкие материалы
- ⊞ Нанoeлектроника, оптоэлектроника, молекулярная электроника датчиков
- ⊞ Нанокompозиты и многомасштабные материалы
- ⊞ Нанометрология
- ⊞ Наноматериалы в катализе



ICNM
INTERNATIONAL
COMMITTEE ON
NANOSTRUCTURED
MATERIALS

<http://www.nano2016.org/>