

На правах рукописи



ГРЯЗНОВА ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ
МАРГАНЦА (II) ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ
НАНОВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МАТЕРИАЛОВ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Коробочкин Валерий Васильевич**,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Красный Борис Лазаревич**, доктор
технических наук, генеральный директор
ЗАО «Научно-технический центр
«Бакор», г. Москва, г. Щербинка
Иванова Виктория Александровна,
кандидат технических наук, младший
научный сотрудник ООО «Научно-
исследовательская организация «Сибур-
Томскнефтехим», г. Томск

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук (ИФПМ СО
РАН), г. Томск

Защита состоится «29» сентября 2015 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.269.08



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время особый интерес вызывает получение нанообъектов со специфической формой (нановолокна, нанотрубки, нанопластины), характеризующейся пространственной структурой и развитой площадью удельной поверхности. Одним из таких материалов является оксигидроксид алюминия, обладающий высокой площадью удельной поверхности и положительным электрокинетическим зарядом. Оксигидроксид алюминия нашел применение в качестве адсорбента для очистки водных сред от микроорганизмов и фильтра тонкой очистки воды от ионов мышьяка, железа, свинца, кадмия и других тяжелых металлов.

Востребованными в настоящее время являются наночастицы сложного состава, которые могут служить основой, при создании катализаторов, лекарственных препаратов нового поколения. Наночастицы в этом случае не только выполняют роль носителя каталитически активных центров и лекарственных форм, но и являются функциональной частью препарата. Для создания наночастиц сложного состава и придания им заданных свойств существуют различные методы модифицирования, суть которых заключается в изменении поверхности или объема материала. Представляет интерес создание наноразмерного оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами металлов. Известны способы получения наноразмерного оксигидроксида алюминия с последующим его модифицированием ионами металлов, но актуальным является получения модифицированного оксигидроксида алюминия в одну стадию.

Работа выполнена по тематике в рамках Гос. Задания «Наука» (ГЗ 7.1504.2015).

Объект исследования – модифицированный оксигидроксид алюминия ($\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полученный по реакции взаимодействия электровзрывного нанопорошка алюминия с водой в присутствии ионов марганца (II).

Предмет исследования – физико-химические процессы синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и определение функциональных свойств полученного материала.

Цель работы – разработка технологии получения модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и получение материалов с каталитическими свойствами на его основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния концентрации ионов марганца (II) на процесс синтеза и свойства модифицированного оксигидроксида алюминия.
2. Расчет термодинамических параметров и определение кинетических закономерностей процесса синтеза модифицированных ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и установление последовательности стадий процесса синтеза.
3. Исследование фазового состава, дисперсности, морфологии, полученных образцов и их термообработка.

4. Исследование каталитических свойств модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия в технологиях очистки воды от железа (II), в реакции разложения пероксида водорода и в процессе окисления метана.
5. Разработка аппаратурно-технологической схемы получения модифицированного оксигидроксида алюминия.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что процесс синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия протекает в кинетической области. При синтезе модифицированного оксигидроксида алюминия энергия активации возрастает с 60,8 до 93,2 кДж/моль с увеличением концентрации ионов марганца (II) в растворе от 1,0 до 570 мг/л, вследствие усложнения синтезируемой структуры за счет встраивания в нее ионов марганца(II) от 0,4 до 10,4 мас. %.
2. Установлено, что кинетика взаимодействия нанопорошка алюминия с размером частиц менее 100 нм и содержанием активного алюминия 85 мас. %, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона, с водой при температуре 60 °С с образованием оксигидроксида алюминия характеризуется изменением окислительно-восстановительного потенциала от +270 до –660 мВ. При получении модифицированного оксигидроксида алюминия изменение значения окислительно-восстановительного потенциала является индикатором эффективности модифицирования.
3. Установлено, что фазовый состав продукта взаимодействия нанопорошка алюминия с водой представляет собой бемит, байерит и металлический алюминий (менее 0,5 мас. %), с доминированием фазы бемита с волокнистой структурой. Установлено, что увеличение концентрации ионов марганца (II) более 10 мас. % в составе модифицированного оксигидроксида алюминия приводит к уменьшению содержания бемитной и отсутствию байеритной фаз и увеличению содержания металлического алюминия.
4. Установлено, что модифицированный ионами марганца (II) оксигидроксид алюминия обладает каталитическими свойствами: материал с содержанием 0,4 мас. % в реакциях окисления железа (II), материал с содержанием 10,4 мас. % в разложении пероксида водорода и окислении метана.

Практическая ценность работы

1. Разработан способ синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия.
2. Предложен катализатор на основе модифицированного оксигидроксида алюминия для применения в водоподготовке для интенсификации процесса окисления железа (II). Скорость окисления железа (II) возрастает в 2 раза. Эффективность процесса окисления возрастает с 81,1 до 93,2 %.

3. Предложен катализатор на основе модифицированного оксигидроксида алюминия с содержанием марганца 10,4 мас. % для использования в процессе окисления метана. Установлено, что термическая обработка при температуре 850 °С модифицированного оксигидроксида алюминия с содержанием марганца 10,4 мас. % способствует формированию каталитически активные фазы марганца – Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и $MnAl_2O_4$. Степень превращения метана равная 100 % достигается при температуре процесса 600 °С.
4. Разработана аппаратурно-технологическая схема получения катализаторов для окисления метана.

На защиту выносятся:

1. Последовательность стадий и кинетические параметры процесса синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в растворе.
2. Зависимость фазового состава и морфологии модифицированных продуктов оксигидроксида алюминия от концентрации ионов марганца (II) в растворе.
3. Аппаратурно-технологическая схема получения катализатора окисления метана, полученного при термообработке модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия.

Реализация результатов работы. Полученные по разработанному способу образцы модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия прошли испытания при водоподготовке скважинной воды в ООО «Томские нанопорошки» и при окислении метана в лаборатории катализа Национального исследовательского Томского государственного университета (акты прилагаются).

Личный вклад автора заключается в том, что исследованы кинетические зависимости процесса синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия. Изучены зависимости влияния концентрации ионов марганца (II) на свойства модифицированного оксигидроксида алюминия. Определены параметры синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия. Исследованы морфология, фазовый и химический состав модифицированного материала. Разработана аппаратурно-технологическая схема получения модифицированного оксигидроксида алюминия. Исследованы каталитические свойства модифицированного ионов марганца (II) оксигидроксида алюминия в реакциях окисления железа (II), разложения пероксида водорода и в реакции окисления метана.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы доложены и обсуждены на: XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс – 2011» (г. Новосибирск); IX, XI, XII, XIV, XV Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012»

(г. Санкт-Петербург); VII Международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012)» (г. Томск), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград), VII, X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск), XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные Техника и Технологии» (г. Томск), VII, VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (г. Иваново).

Публикации. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 22 работах, включая 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 103 наименования. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 16 таблиц и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

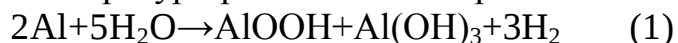
В первой главе *(Современные методы модифицирования оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой)*

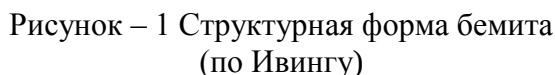
В направлении синтеза оксигидроксида алюминия различными способами и изучения свойств этого материала проводятся исследования учеными разных научных школ (СПбГПУ г. Санкт-Петербург, ТПУ г. Томск, ИФПМ СО РАН г. Томск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН Новосибирск; Технологический университет г. Вахун, Китай, Государственный университет г. Кент, США и др.). Это отражено в работах таких ученых, как Байрамов Р. К., Лернер М. И., Ильин А. П., Яворовский Н. А., Савельев Г. Г., Шефер К. И., Иванов В.Г., Теппер Ф. В первой главе систематизированы литературные данные по методам получения оксигидроксида алюминия из различных прекурсоров, оценены их преимущества и недостатки, а также по существующим методам поверхностного и объемного модифицирования наноматериалов. Описаны морфологические и физико-химические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия. Проведен анализ литературы, посвященной применению нановолокнистого оксигидроксида алюминия в различных областях человеческой деятельности. Показано, что оксигидроксид алюминия применяется в качестве сорбента, фильтрующего материала, при производстве медицинских материалов. Области применения обусловлены наличием сорбционных свойств и высокой площадью удельной поверхности. Оксигидроксид алюминия обладает высоким научным и технологическим потенциалом благодаря своим свойствам. Исследования по получению

модифицированного оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) в одну стадию ранее не проводились, на основании чего были сформулированы цель работы и задачи исследования.

Во второй главе (Объекты и методы исследования) дана характеристика объектов исследования. Описана методика получения оксигидроксида алюминия, электровзрывного нанопорошка алюминия и методика модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II). Количественное определение содержания ионов марганца (II) в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия проводили с помощью химического анализа. Все фотоколориметрические исследования проводили с помощью фотоколориметра КФК-3-01 (Россия). Содержание активного алюминия в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия проводили с помощью волюмометрического метода. Значения водородного показателя (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) определяли с помощью pH-метра «Эксперт-pH». Качественный состав модифицированных образцов оксигидроксида алюминия проводили путем рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA (JEOL, Япония). Фазовый состав оксигидроксида алюминия и модифицированных образцов оксигидроксида алюминия анализировали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Исследования химического состава поверхности получаемых материалов проводили с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) диффузного отражения с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700. Термическую стабильность оксигидроксида алюминия и модифицированных образцов оксигидроксида алюминия к окислению при нагревании в аргоне и на воздухе исследовали с помощью термоанализатора SDT Q-600. Морфологию частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7500F фирмы JEOL (Япония). Значение площади удельной поверхности получаемых материалов определяли методом тепловой десорбции азота с помощью прибора «Сорбтометр-М» (Россия). Каталитические свойства модифицированных образцов оксигидроксида алюминия в реакции окисления метана исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора в реакторе. Анализ исходных газов и продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.1» (Россия).

В третьей главе (Исследование процессов получения модифицированного ионами марганца (II) наноразмерного оксигидроксида алюминия) представлены результаты термодинамических расчетов и определения кинетических параметров процесса получения оксигидроксида алюминия и процесса синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия. Показано, что реакции получения оксигидроксида алюминия (1) в заданном интервале температур протекают самопроизвольно.





Результаты исследования кинетических параметров получения оксигидроксида алюминия показали, что процесс протекает в три стадии: индукционный период, взаимодействие наночастиц алюминия с водой и формирование оксигидроксида алюминия.

Таблица 1. Значения начальной и вошедшей концентрации ионов марганца (II) и содержание остаточного алюминия в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Начальная концентрация ионов Mn (II) в растворе, мг/л	Содержание ионов Mn (II) в образце, мас. %	Содержание остаточного алюминия в образце, мас. %
AlOOH-0	-	-	менее 0,5
AlOOH-1Mn	1,0	0,4	0,5
AlOOH-2Mn	30,0	1,4	0,7
AlOOH-3Mn	60,0	2,7	10,3
AlOOH-4Mn	180,0	4,8	34,3
AlOOH-5Mn	570,0	10,4	60,5

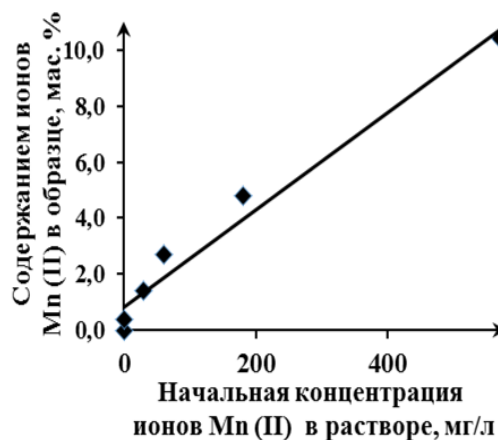


Рисунок – 2 Зависимость содержания ионов Мп (II) в модифицированных образцах от их начальной концентрации в растворе

На рисунке 3 показана кинетика газовой выделения при различной концентрации ионов марганца (II) в растворе. Из рисунка 3 видно, что увеличение концентрации ионов марганца (II) в растворе приводит к снижению объема выделяемого газа в реакции окисления нанопорошка алюминия и увеличению времени индукционного периода с 10 мин. до 40 мин. Аналогичные зависимости получены и при изменении pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционной среды от времени. На рисунке 4 представлена зависимость изменения ΔpH ($pH_{нач} - pH_{кон.}$) и ОВП среды от времени при различных значениях концентраций ионов Mn (II) в

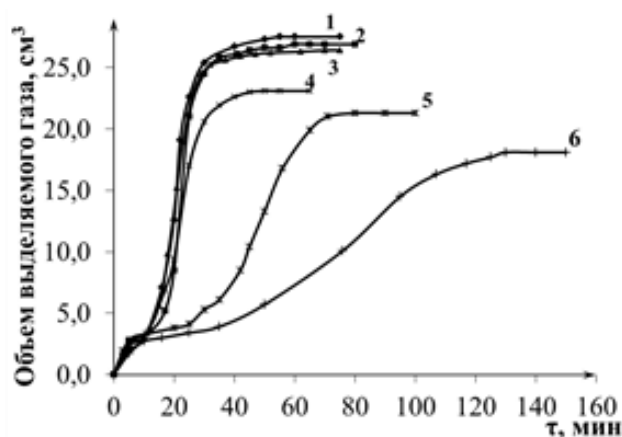


Рисунок – 3 Зависимость объема выделяемого газа от времени:

1 – AlOOH-0; 2 – AlOOH-1Mn;
3 – AlOOH-2Mn; 4 – AlOOH-3Mn;
5 – AlOOH-4Mn; 6 – AlOOH-5Mn

завершение процесса окисления металлического алюминия с выделением газообразного водорода.

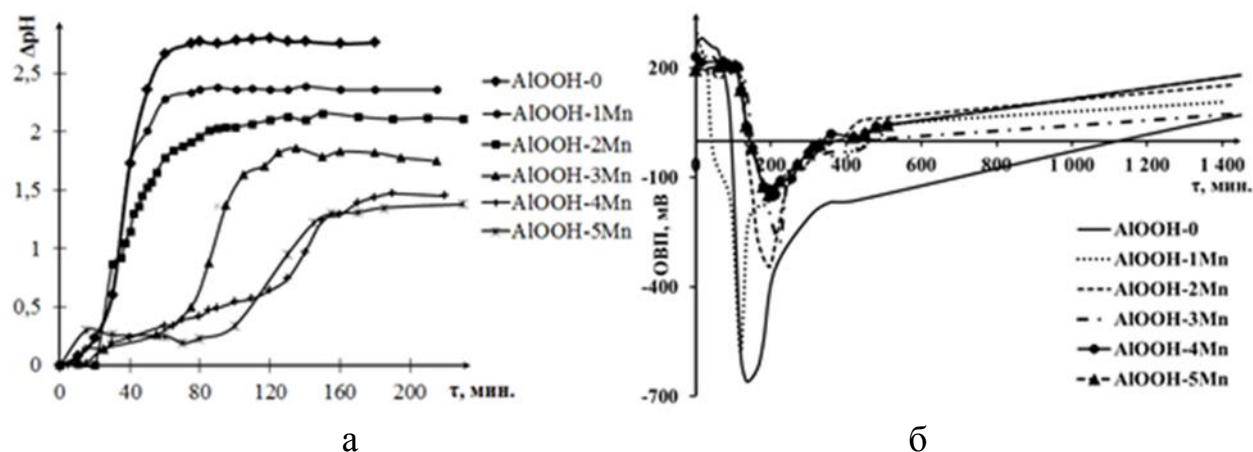


Рисунок – 4 Зависимость ΔpH (а) и окислительно-восстановительного потенциала (б) среды от времени

Введение ионов $Mn(II)$ в раствор приводит к увеличению времени достижения минимального значения ОВП, при этом с увеличением концентрации ионов марганца (II) минимальное значение ОВП смещается в область положительных значений, что говорит о снижении восстановительной и возрастании окислительной активности среды.

Проведены кинетические исследования для определения энергии активации процесса модифицирования оксигидроксида алюминия ионами $Mn(II)$. В таблице 2 представлены результаты кинетических расчетов.

Таблица 2. Значения энергии активации процесса модифицирования нановолокон оксигидроксида алюминия ионами Mn (II)

Обозначение образцов	Энергия активации процесса, кДж/моль
AlOOH-0	53,60
AlOOH-1Mn	60,85
AlOOH-2Mn	65,64
AlOOH-3Mn	73,30
AlOOH-4Mn	85,93
AlOOH-5Mn	93,20

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что с ростом концентрации ионов Mn (II) в растворе значения энергии активации увеличиваются и, как следствие, снижается скорость процесса.

В данной главе представлены результаты исследования химического и фазового состава модифицированных образцов оксигидроксида алюминия, показаны результаты термической стабильности образцов в среде аргона, проведены морфологические исследования модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия.

Методом химического анализа и волюмометрическим методом были определены концентрация ионов Mn (II) и содержание активного алюминия в модифицированных образцах. Результаты приведены в таблице 1 и на рисунке 2. Из таблицы 1 и рисунка 2 следует, что с увеличением концентрации ионов Mn (II) в модифицированных образцах возрастает содержание непрореагировавшего алюминия, эта зависимость носит не пропорциональный характер. Методами химического анализа и сканирующей микроскопии было подтверждено наличие ионов марганца (II) в составе модифицированного оксигидроксида алюминия.

Для установления фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ, результаты представлены на рисунке 5.

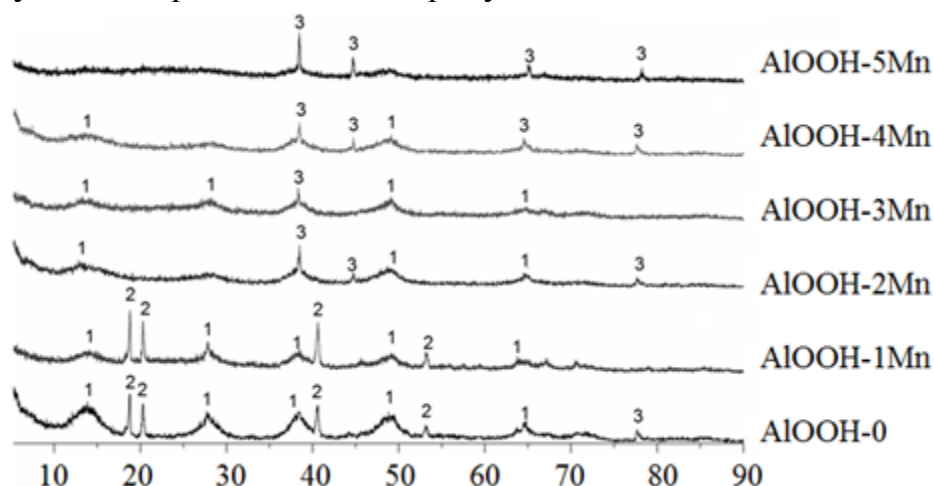


Рисунок 5 – Рентгенограммы немодифицированного и модифицированного оксигидроксида алюминия: 1–AlOOH; 2–Al(OH)₃; 3–Al

Согласно РФА, все синтезированные образцы характеризуются большим содержанием аморфной фазы, которая препятствует точной качественной и количественной идентификации фаз. Как видно из результатов РФА, образцы

AlOOH-0, AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn имеют схожий фазовый состав. В данных образцах были идентифицированы рефлексы фаз AlOOH (бемит), Al(OH)₃ (байерит) и Al (металлический). Такая схожесть в фазовом составе связана с небольшим содержанием ионов Mn (II) (до 30 мг/л) в растворе, используемом для модифицирования оксигидроксида алюминия. Незначительная добавка ионов Mn (II) не повлияла на структуру оксигидроксида алюминия. Наличие фаз марганца не было идентифицировано. Рентгенограммы образцов AlOOH-3Mn и AlOOH-4Mn также схожи между собой: были идентифицированы всего две фазы – AlOOH (бемит) и Al (металлический), рефлексы байеритной фазы отсутствуют. Соединений марганца не было обнаружено. Фазовый состав образца AlOOH-5Mn характеризуется только фазой металлического алюминия и аморфностью. Наличие фаз марганца не было идентифицировано. Таким образом, фазовые изменения в модифицированных образцах начинаются с концентрации ионов Mn (II) в растворе, равной 60 мг/л.

На рисунке 6 представлены микрофотографии модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия. Из рисунка 4 видно, что немодифицированный оксигидроксид (AlOOH-0) алюминия обладает волокнистой структурой, причем волокна присутствуют в виде агломератов и конечную длину волокна определить достаточно сложно.

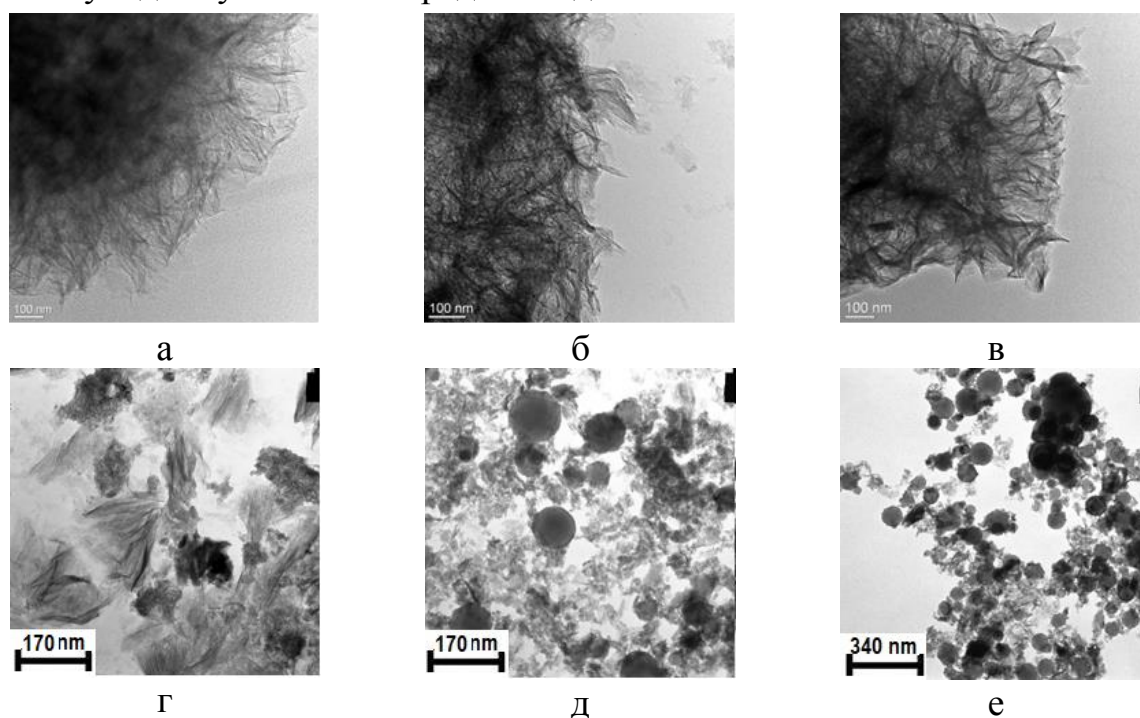


Рисунок – 6 Микрофотографии модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия: а- AlOOH-0; б- AlOOH-1Mn; в- AlOOH-2Mn; г- AlOOH-3Mn; д- AlOOH-4Mn; е- AlOOH-5Mn

Морфология модифицированных образцов оксигидроксида алюминия (AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn), как видно из микрофотографий, схожа с образцом AlOOH-0 и представляет большие агломераты отдельных нитевидных структур. По мере увеличения концентрации ионов Mn (II) в модифицированных образцах (AlOOH-3Mn, AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn) их

структура переходит от преимущественно волокнистой к волокнистой с отдельными шарообразными образованиями, которые представляют собой частицы металлического алюминия. Таким образом, по результатам электронно-микроскопических исследований можно сделать вывод, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами Mn (II) способствует значительным изменениям в морфологии исходного оксигидроксида алюминия. Такие изменения в морфологии модифицированных образцов отражаются на величине площади удельной поверхности, значения которой представлены в таблице 3 и на рисунке 7.

Таблица 3. Зависимость величины площади удельной поверхности от содержания ионов Mn (II) в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Содержание ионов марганца (II) в образце, мас. %	Площадь удельной поверхности, м ² /г
AlOOH-0	-	196
AlOOH-1Mn	0,4	219
AlOOH-2Mn	1,4	212
AlOOH-3Mn	2,7	110
AlOOH-4Mn	4,8	25
AlOOH-5Mn	10,4	11

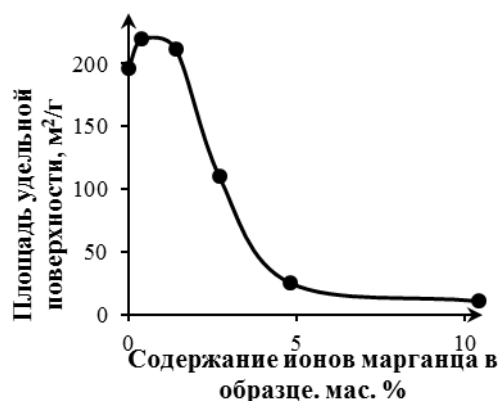


Рисунок – 7 Зависимость значения площади удельной поверхности от содержания марганца в модифицированных образцах

Как видно из таблицы 3 и рисунка 7, при малых концентрациях ионов марганца (II) в образце площадь удельной поверхности возрастает с 196 до 219 м²/г, а с увеличением концентрации ионов марганца (II) (до 2,7 мас. %), площадь удельной поверхности падает до 11 м²/г.

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что присутствие ионов марганца (II) в составе модифицированных оксигидроксида алюминия связано с механизмом соосаждения в процессе их роста. Последовательность стадий синтеза модифицированных образцов оксигидроксида алюминия можно представить следующими образом: окисление нанопорошка алюминия водой с образованием иона AlO^+ , его взаимодействие с ионами OH^- с образованием нановолокон оксигидроксида алюминия. При введении в раствор ионов марганца (II) с концентрацией до 60 мг/л, кристаллизация оксигидроксида алюминия протекает совместно с осаждением гидроксида марганца, что приводит к увеличению аморфности образующейся структуры, и было подтверждено результатами РФА.

При содержании марганца (II) в растворе более 60 мг/л, процесс роста основного кристалла – оксигидроксида алюминия – постепенно прекращается за счет блокирования центров роста гидроксидом марганца на

поверхности металлической частицы нанопорошка алюминия, что препятствует диффузии молекул воды к поверхности алюминия и их взаимодействию. Об этом свидетельствует снижение объема выделяемого водорода, увеличение доли непрореагировавшего алюминия в модифицированных образцах, появление на рентгенограммах рефлексов фаз металлического алюминия.

В четвертой главе (Свойства материалов на основе модифицированного оксигидроксида алюминия и аппаратурно-технологическая схема получения) представлены результаты исследования каталитических свойств модифицированных образцов оксигидроксида алюминия в неорганических и органических реакциях. В качестве неорганических реакций были выбраны: окисление железа (II) до железа (III) и разложение пероксида водорода. На рисунке 8 представлены результаты исследований.

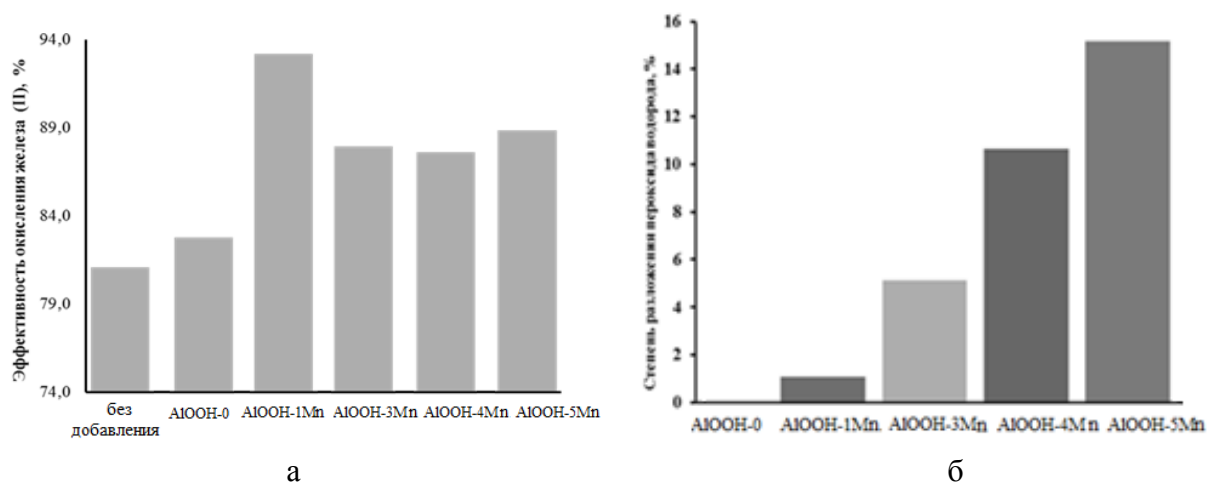


Рисунок – 8 Эффективность окисления железа (II) (а) и разложения пероксида водорода (б) в присутствии модифицированных образцов оксигидроксида алюминия

Из рисунка 8 (а) видно, что процесс окисления железа (II) протекает более интенсивно в присутствии модифицированных образцов оксигидроксида алюминия. Изменение концентрации ионов железа (II) в воде позволило рассчитать константы скорости окисления для различных концентраций ионов марганца (II) в модифицированных образцах: $k=34 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, $k_{\text{AlOOH-0}}=35 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, $k_{\text{AlOOH-1Mn}}=61 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, $k_{\text{AlOOH-3Mn}}=54 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, $k_{\text{AlOOH-4Mn}}=52 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$, $k_{\text{AlOOH-5Mn}}=55 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции окисления железа в присутствии модифицированного оксигидроксида алюминия возрастает до 79 % (образец AlOOH-1Mn), интенсифицируя процесс окисления. Таким образом, модифицирование оксигидроксида алюминия способствует проявлению каталитических свойств данного материала, который такими свойствами ранее не обладал.

При разложении пероксида водорода эффективными являются образцы с максимальным содержанием ионов марганца (II) (рисунок 8, б). Видно, что немодифицированный оксигидроксид алюминия не оказывает каталитического действия на процесс разложения пероксида водорода.

Модифицированные образцы, в свою очередь, катализируют процесс разложения пероксида водорода, причем степень разложения увеличивается с ростом содержания марганца в образцах. Данные результаты свидетельствуют о влиянии концентрации ионов марганца (II), как каталитически активного компонента в процессе разложения пероксида водорода.

Эксперименты по исследованию каталитической активности модифицированных оксигидроксидов алюминия в реакции окисления метана выполнялись в лаборатории каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета. Для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца ($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) проводят термоактивацию путем прогрева прекурсоров в атмосфере воздуха. В работе были проведены исследования по влиянию термической обработки на воздухе с помощью термоанализатора SDT Q-600. Результаты представлены на рисунке 9.

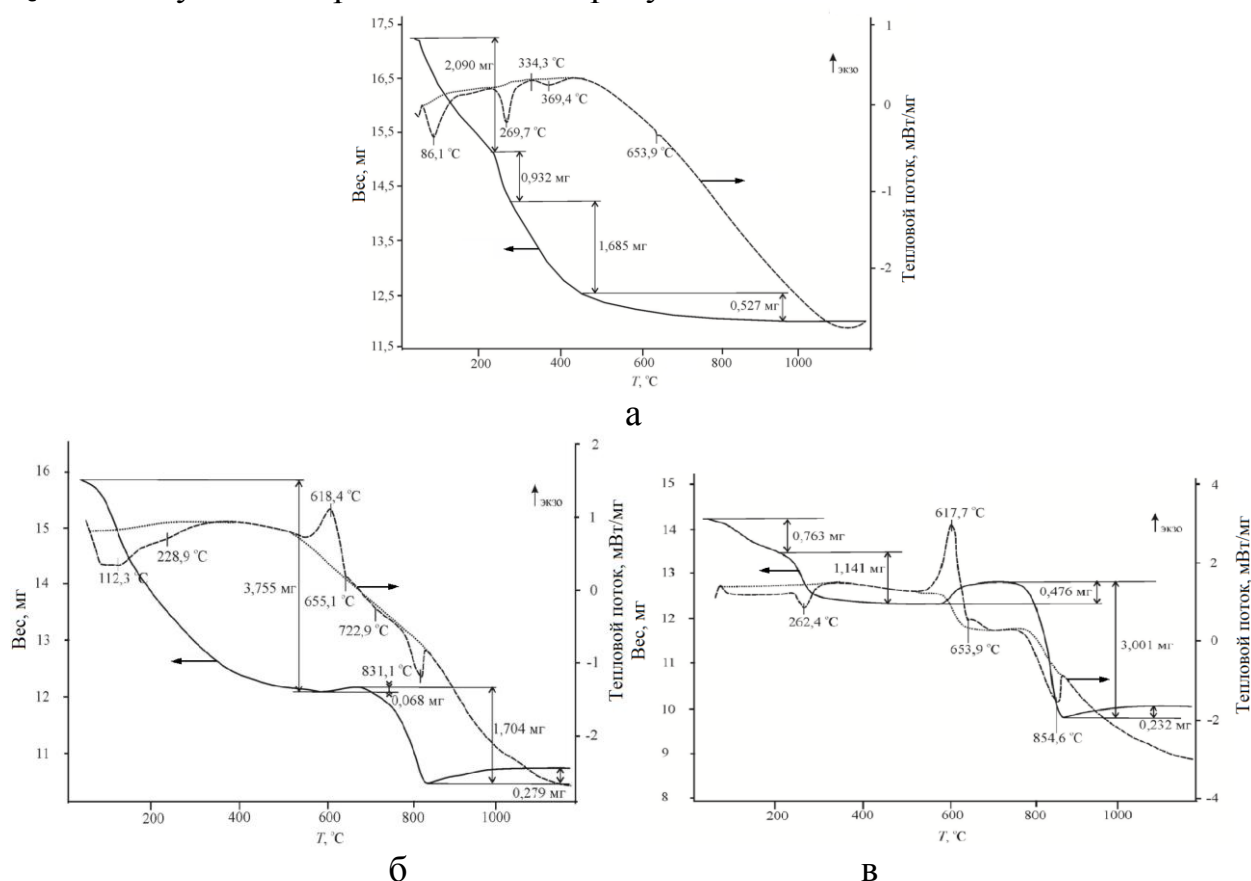


Рисунок – 9 Результаты синхронного ТГ-ДСК-анализа модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия, полученные в среде воздуха: а- AlOOH-0 ; б- AlOOH-4Mn ; в- AlOOH-5Mn

Из рисунка 9 видно, что немодифицированный оксигидроксид алюминия (AlOOH-0) характеризуется тремя эндотермическими пиками при температурах 86,1; 269,7 и 334,3 °C с соответствующим снижением массы образца в интервале температур 40–450 °C. Первый эндотермический пик соответствует удалению физически связанной воды. Второй эндотермический пик при температуре 269,7 °C характеризует удаление

воды и переход байерита в бемит. Третий эндотермический пик при температуре 334,3 °С свидетельствует о дегидратации бемита и образовании низкотемпературных форм Al_2O_3 . Характер кривых ТГ-ДСК анализа образцов AlOOH-1Mn , AlOOH-2Mn и AlOOH-3Mn схож с образцом AlOOH-0 , но три эндотермических эффекта в области температур 40–450 °С выражены слабее. Для образца AlOOH-4Mn в области температур 40–450 °С наблюдается один широкий пик. Результаты ТГ-ДСК анализа для образца AlOOH-5Mn показали, что в области температур до 450 °С наблюдается малоинтенсивный размытый эндотермический пик при 262,4 °С, соответствующий, разложению гидроксидов марганца.

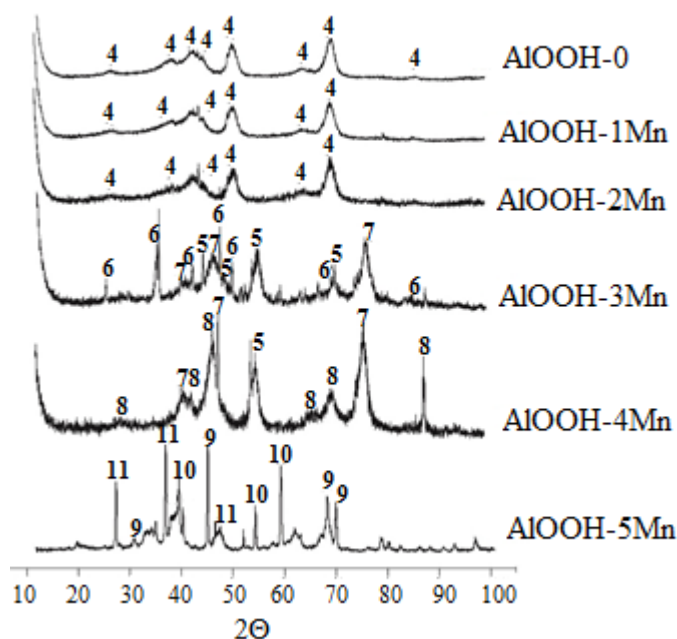


Рисунок – 10 Рентгенограммы продуктов термической обработки при температуре 850 °С на воздухе модифицированных оксигидроксидов алюминия

4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 – Al_2O_3 (куб.); 6 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$;
7 – MnAl_2O_4 ; 8 – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 9 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
10 – Mn_2O_3 ; 11 – Mn_3O_4

Согласно данным РФА (рис. 10), в прокаленном при 850 °С образце AlOOH-3Mn помимо фазы Al_2O_3 (куб.) обнаружены соединения марганца в форме алюмомарганцевой шпинели MnAl_2O_4 . Как видно из рисунка 10, в образце AlOOH-5Mn обнаружены фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Как указывалось ранее, увеличение содержания ионов марганца (II) в модифицированных образцах приводит к увеличению доли металлического алюминия, что объясняет наличие экзотермического эффекта при температуре 609,1 °С, связанного с окислением кислородом воздуха алюминия для образца AlOOH-3Mn , 618,4 и 617,7 °С для образцов AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn ,

соответственно. Эндотермические эффекты в интервале температур 654–655 °С для образцов AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn связаны с плавлением металлического алюминия. По полученным результатам ТГ-ДТА-анализа и РФА, была определена температура прокаливания для всех образцов – 850 °С, обеспечивающая постоянство фазового состава и завершённые фазовые переходы, необходимые для формирования активной структуры катализаторов. Термически обработанные образцы были испытаны в качестве катализаторов для реакции окисления метана. На рисунке 11 представлены зависимости степени конверсии метана от температуры окисления для модифицированных образцов оксигидроксида алюминия. Как видно из рисунка 11, для термоактивированных на воздухе катализаторов AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn 100 % конверсия метана наступает

уже при 600 °С, для остальных образцов 100 % конверсия наступает при более высоких температурах. Такое эффективное смещение температур в более низкую область можно объяснить участием в процессе конверсии активной шпинели $MnAl_2O_4$ (образец $AlOOH-4Mn$) и еще более активного Mn_3O_4 , которые формируются в структуре катализатора $AlOOH-5Mn$ при его прокаливании на воздухе. Образец $AlOOH-4Mn$ также проявляет высокую активность, но в его составе, по данным РФА, из соединений марганца превалирует шпинель – $MnAl_2O_4$, являющаяся менее активной, чем Mn_3O_4 . Образец $AlOOH-5Mn$ является наиболее перспективным для

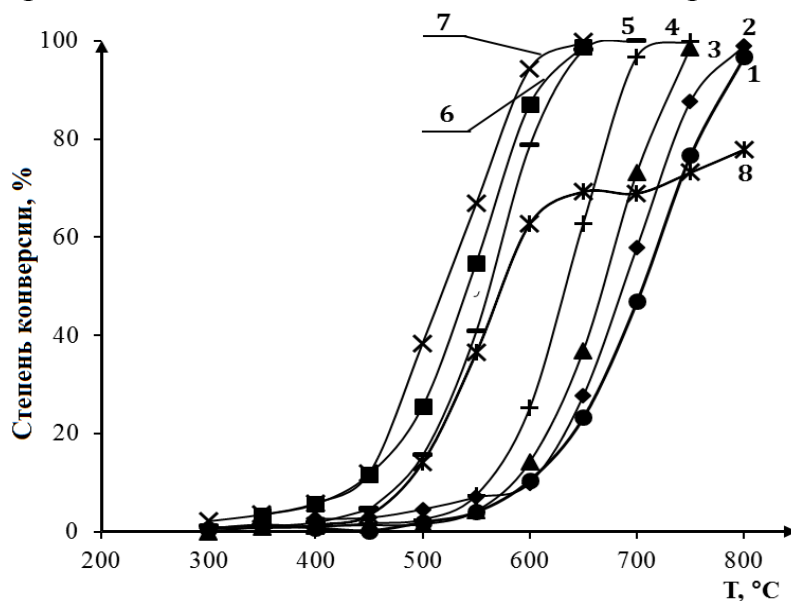


Рисунок – 11 Зависимость степени конверсии метана от температуры реакции
 1– $AlOOH-4Mn$ (прогретый на воздухе при 105 °С) 2– $AlOOH-0$; 3– $AlOOH-1Mn$;
 4– $AlOOH-2Mn$; 5– $AlOOH-3Mn$, 6– $AlOOH-4Mn$; 7– $AlOOH-5Mn$. (прокаленные на
 воздухе при 850°С) 8– $AlOOH-4Mn$ (прокаленный в реакционной среде при 850 °С)

реакции окисления метана, так как он показал наивысшую каталитическую активность. Таким образом, из проведенных исследований следует, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) в процессе его синтеза приводит к формированию нового материала, обладающего развитой поверхностью и каталитическими свойствами, присущими катализаторам на основе оксидов марганца.

Полученные результаты показали, что модифицирование оксигидроксида алюминия возможно на стадии его получения при формировании его структуры, а термическая обработка до 850 °С способствует формированию термически стабильной совместной структуры оксида марганца и алюминия.

На основании всех проведенных экспериментов была разработана аппаратурно-технологическая схема, представленная на рисунке 12. Согласно схеме, растворение сульфата марганца (II) в дистиллированной воде (маточном растворе) до нужной концентрации производится в реакторе-растворителе **1** при температуре 20–25 °С и при постоянном перемешивании. Далее раствор сульфата марганца (II) подается в реактор **2**, куда дозируется

нанопорошок алюминия. В реакторе 2 происходит интенсивное перемешивание реагентов при температуре $60,0 \pm 0,5$ °С и в течение 6 часов протекает синтез модифицированного оксигидроксида алюминия, в результате которого образуется суспензия оксигидроксида алюминия в растворе сульфата марганца (II). Полученная суспензия с помощью насоса 3, перекачивается на фильтр-пресс 4 для разделения маточного раствора и пасты с влажностью 20–25 %. Через питатель паста поступает на формование в экструдер 5, а маточный раствор после фильтр-пресса 4 возвращается на приготовление модифицирующего раствора в реактор-растворитель 1. Сформованные экструдаты укладываются на противни и загружаются в сушильно-прокалочную печь 6.

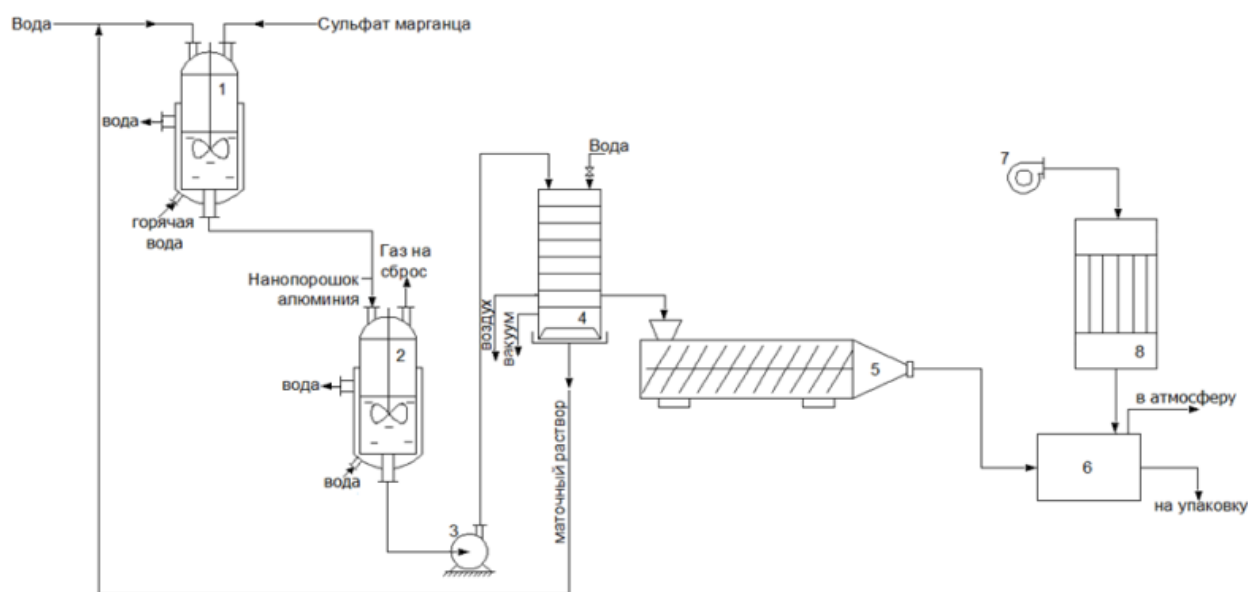


Рисунок – 12 Аппаратурно-технологическая схема получения катализатора для окисления метана: 1 – растворитель; 2 – реактор; 3 – насос; 4 – фильтр-пресс; 5 – экструдер; 6 – сушильно-прокалочная печь; 7 – вентилятор; 8 – воздухонагреватель

В сушильно-прокалочной печи последовательно проводят 2 операции: удаление влаги из материала и прокаливание при температуре 850 °С со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Процесс сушки осуществляют в течение 5–6 часов, прокаливание в течение 4–5 часов. Сушка проводится в конвективном режиме воздухом, подаваемым вентилятором 7, через воздухонагреватель 8. Пары воды и газы, образующиеся в результате процесса прокаливания и разбавленные воздухом, выбрасываются в атмосферу. Единственными газами, представляющим экологическую опасность и образующимися в процессе прокаливания, являются SO_2 и SO_3 . Вместе с тем их концентрация в отходящих газах за счет разбавления воздухом невелика и не превышает ПДК. После охлаждения катализатора до температуры 50 °С его упаковывают в герметичную тару.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Реакции нанопорошка алюминия с водой с образованием бемита и байерита протекают самопроизвольно в интервале температур 333–373 К, при этом значения энергии Гиббса варьируют от –890 до –896 кДж/моль. Реакции окисления сопровождаются повышением pH среды с 5,24 до 8,01, уменьшением окислительно-восстановительного потенциала с +270 до –660 мВ.
2. Процесс синтеза оксигидроксида алюминия из нанопорошка алюминия характеризуется следующими основными стадиями:
 - индукционный период (взаимная диффузия ионов воды и ионов алюминия, частичное растворение оксидной пленки на поверхности частиц алюминия);
 - взаимодействие алюминия с водой (резкое снижение ОВП до –600 мВ, интенсивное выделение водорода, повышение pH среды до 8,01);
 - формирование волокнистого продукта (установление постоянных значений ОВП, pH среды и прекращение выделения водорода).
3. Энергия активации процесса синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия возрастает с 60,8 до 93,2 кДж/моль с увеличением содержания ионов марганца (II) от 1,0 до 570,0 мг/л, что свидетельствует о протекании его в кинетической области.
4. Увеличение содержания ионов марганца (II) в модифицированных образцах приводит к уменьшению содержания бемитной и байеритной фаз и, как следствие, к уменьшению значений удельной поверхности с 219 до 11 м²/г. Волокнистая структура модифицированного оксигидроксида алюминия формируется при синтезе до содержания ионов марганца (II) в растворе 60 мг/л.
5. Наличие функциональных групп соединений марганца фиксируется с помощью ИК-спектроскопии для высушенных образцов только с содержанием ионов марганца (II) 4,7 и 10,4 мас. %. Оксидные фазы Mn₃O₄, Mn₂O₃ и MnAl₂O₄ обнаруживаются РФА после прокаливания при температуре 850 °С в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия с содержанием ионов марганца (II) в выше 2,7 мас. %.
6. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 0,4 % мас. увеличивает скорость окисления железа (II) до железа (III) в растворах в 2 раза. Эффективность процесса окисления возрастает с 81,1 до 93,2 %. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 10,4 мас. % обладает наибольшей каталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода, и проявляет максимальную каталитическую активность в реакции окисления метана (100 %-я конверсия при температуре 600 °С) за счет наличия в своем составе каталитически активных фаз Mn₃O₄, Mn₂O₃ и MnAl₂O₄ при термообработке при 850 °С.
7. Предложена аппаратурно-технологическая схема на основе разработанного способа модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца

(II), которая обеспечивает получение модифицированного оксигидроксида алюминия с целевым назначением в процессе окисления железа (II), разложения пероксида водорода и окисления метана.

Публикации по теме работы:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Грязнова Е.Н. Структура и свойства нановолокон AlOOH , модифицированных ионами марганца / Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – №3. – С. 46–49.
2. Грязнова Е.Н. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) / Шиян Л.Н., Лобанова Г.Л., Яворовский Н.А. // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
3. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А., Коробочкин В.В. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. —2013. — Т. 86. — № 3. — С. 389-395.
4. Грязнова Е.Н. Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II) – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана. / Шиян Л.Н., Галанов С.И., Сидорова О.И. // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 88–91.
5. Грязнова Е.Н. Марганецсодержащие катализаторы глубокого окисления метана на основе нановолокнистого оксигидроксида алюминия. / Шиян Л.Н., Галанов С.И., Сидорова О.И., Коробочкин В.В. // Известия Высших Учебных Заведений. Химия и Химическая технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 11. – С. 43–45.
6. Грязнова Е.Н. Влияние содержания марганца в оксигидроксида алюминия-прекурсоре $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на каталитическую активность в реакции окисления $\text{C}_1\text{-C}_3$ углеводородов / Шиян Л.Н., Галанов С.И., Сидорова О.И. // Известия Томского политехнического университета – 2014. – Т.325, – №3. – С.150 –155.
7. Грязнова Е.Н. Влияние содержания Mn^{2+} на фазовый состав прекурсора катализатора $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ и каталитическую активность в реакции окисления метана / Шиян Л.Н., Галанов С.И., Сидорова О.И. // Журнал физической химии – 2015. – Т. 89. – № 6. – С. 944–951.

Другие публикации:

8. Грязнова (Титова) Е.Н. Синтез нановолокон AlOOH , допированных ионами марганца, железа и серебра / Е.Н. Грязнова (Титова) // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конф. – Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. – Екатеринбург. – 2010. – С. 200 – 201.

9. Грязнова (Титова) Е.Н. Модифицирование нановолокон AlOOH ионами железа и марганца / Е.Н. Грязнова (Титова), Л. Н. Шиян // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международная конференция студентов и молодых ученых. – Томск, 20-23 апреля 2010. – Томск: ТПУ. – 2010. – С. 397–398.
10. Грязнова (Титова) Е.Н. Сорбенты нового поколения. / Е.Н. Грязнова (Титова), Л. Н. Шиян // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XI Всероссийской научно-практ. конференции студентов и аспирантов. – Томск, 12-14 мая 2010. – Томск: ТПУ. – 2010. – С. 163–165.
11. Грязнова (Титова) Е.Н. Модификация нановолокон AlOOH / Е.Н. Грязнова (Титова), Л. Н. Шиян, Н.А. Яворовский // КарлсТом 2010 – Современные проблемы очистки воды. Наночастицы в водных объектах: Материалы Международного научно-практического V Российско-Германского семинара. – Томск, 20-22 сентября 2010. – Томск: ТПУ. – 2010. – С. 60 – 65.
12. Грязнова (Титова) Е.Н. Влияние ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} на синтез нановолокон AlOOH / Е.Н. Грязнова (Титова) // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции – Новосибирск, 16-20 апреля 2011. – Новосибирск: НГУ. – 2011. – С. 161.
13. Gryaznova (Titova) E.N. The modified membranes / E.N. Gryaznova (Titova), Korobochkin, A.N. Oleynik // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практ. конференции студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, 11-13 мая 2011. – Томск: ТПУ. – 2011. – Т. 2. – С. 279–280.
14. Грязнова (Титова) Е.Н. Получение модифицированных нановолокнистых материалов на основе оксогидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова (Титова), Л. Н. Шиян // Химия и технология материалов, включая наноматериалы: Тезисы докладов XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 25-30 сентября 2011. – Волгоград. – 2011. – Т. 2. – С. 610.
15. Грязнова Е.Н. Изучение морфологии нановолокон AlOOH в процессе синтеза / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин // Менделеев-2012: Тезисы докладов XI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012. – СПб. – 2012. – С. 63–65.
16. Грязнова Е.Н. Получение и исследование свойств нановолокон AlOOH модифицированных ионами марганца (II) и железа (II) / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения: Тезисы докладов VII Международной научной конференции – Иваново, 25-28 сентября 2012. – Иваново. – 2012. – С. 128–129.
17. Gryaznova E.N. The process of modification of the aluminum hydroxides nanofibers during the synthesis / E.N. Gryaznova, L.N. Shyan // The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012): Сборник

- научных трудов VII Международном форуме по стратегическим технологиям – Tomsk, 17-21 September 2012. – Tomsk: TPU – 2012. – V. 1. – P. 263–266.
18. Грязнова Е.Н. Влияние ионов Mn^{2+} на протекание реакции взаимодействия нанопоршка алюминия с жидкой водой / Е.Н. Грязнова, А.А. Цхе, Л.Н. Шиян // Современные Техника и Технологии (СТТ-2013): Сборник труда XIX Международной научно-практ. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Томск, 15-19 апреля 2013. – Томск: ТПУ – 2013. – Т.3. – С. 457–458.
 19. Грязнова Е.Н. Кинетика взаимодействия нанопорошка алюминия с жидкой водой в присутствии ионов Mn (II) / Е.Н. Грязнова, А.А. Цхе, Л.Н. Шиян // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 23-26 апреля 2013. – Томск: ТПУ. – 2013. – С. 960–963.
 20. Грязнова Е.Н. Изменение свойств нановолокон $AlOON$ за счет модифицирования ионами марганца (II) / Е.Н. Грязнова, А.А. Цхе, Л.Н. Шиян // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIV Всероссийской научно-практ. конференции студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, 13-16 мая 2013. – Томск: ТПУ. – 2013. – Т. 1. – С. 115–117.
 21. Грязнова Е.Н. Влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, А.И. Галанов, О.И. Сидорова // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации веществ: Тезисы докладов VIII Международной научной конференции. – Иваново, 24-27 июня 2014. – Иваново. – 2014. – С. 192–193.
 22. Грязнова Е.Н. Синтез катализатора на основе модифицированного нановолокнистого оксигидроксида алюминия. / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практ. конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 26-29 мая 2014. – Томск: ТПУ. – 2014. – Т.1. – С. 37–39.

Тираж 100 экз. Заказ 567.
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.
Тел. (3822) 533018.