

硝酸浸渍法再生废活性氧化铝的微观结构研究

郑韵虹, 阮玉忠, 于 岩, 蔡振哲, 吴任平

(福州大学材料学院, 福州 350002)

摘要:采用稀硝酸浸渍后再进行煅烧处理再生废弃活性氧化铝,从稀硝酸浓度、浸渍时间、两个方面探讨稀硝酸浸渍法对废活性氧化铝性能与结构影响。采用XRD,SEM等测试方法表征氧化铝的微观结构,采用 N_2 吸附方法表征氧化铝的比表面与孔结构。结果表明:在煅烧温度为 500°C ,保温时间为2h的条件下,各试样形成的主晶相是 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$ 间隙固溶体;最佳的稀硝酸浓度为8%,最佳的浸渍时间为10min,其对应的比表面积达到最大为: $251.97\text{m}^2/\text{g}$ 。

关键词:硝酸浸渍; 活性氧化铝; 再生

中图分类号:TQ424

文献标识码:A

文章编号:1001-1625(2007)04-0821-05

Research of Microstructures of Activated Alumina Regenerated by Hydrogen Nitrate Dipping Method

ZHENG Yun-hong, RUAN Yu-zhong, YU Yan, CAI Zhen-zhe, WU Ren-ping

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Waste activated alumina was regenerated by hydrogen nitrate dipping method and then calcined at certain temperature. The influence of different hydrogen nitrate concentration and different dipping time on the microstructures of activated alumina were discussed. XRD and SEM technique were used to characterize the crystalline structures. N_2 adsorption method was employed to determine the specific surface area and pore structures. The result shows: when the calcination temperature is 500°C , sintering time is 2h, the crystalline phase in activated alumina is $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$, the optimum nitric acid concentration is 10% and the best dipping time is 10min, the specific surface area is up to $251.97\text{m}^2/\text{g}$.

Key words: hydrogen nitrate dipping; activated alumina; regenerate

1 引 言

在蒽醌法生产双氧水中,活性氧化铝作为吸附剂使用。经过多次反应的活性氧化铝会因化学变化和结构变化导致活性降低,比表面积下降,不能满足生产需要而废弃,废弃的活性氧化铝大量堆积造成资源浪费,对环境也造成极大的污染,因此再生废活性氧化铝具有显著的环保和经济意义。近年来国内开始对如何再生废催化剂进行了一些研究。常用的活性氧化铝再生方法主要有硫酸浸渍法^[1]、碱液浸渍焙烧法^[2]、以及酸碱液先后浸渍活化法^[3,4]等。无论是热处理法还是酸碱活化法都是通过物理或化学方法使其孔结构重新扩张,恢复活性。对废活性氧化铝活性的恢复,主要是孔的大小变化。硝酸能与氧化铝反应生成硝酸铝,在水溶液中硝酸铝能水解形成溶胶状氧化铝^[5],在稀硝酸浸渍处理活性氧化铝的过程中,稀硝酸能渗透到结

作者简介:郑韵虹(1982-),女,硕士研究生.主要从事生态环境材料的研究.

通讯作者:于 岩,E-mail:yuyan@fzu.edu.cn

构中使活性氧化铝发生轻微溶解,形成的溶液一部分残留在颗粒表面上,热处理后形成球状颗粒,另一部分在干燥过程中因毛细管力作用在结构中流动并在孔隙中形成液体盐桥^[6]。在干燥与煅烧过程中,这些盐分会分解形成氧化铝小颗粒并沉淀在孔中,从而改变试样的比表面积和孔结构。本文采用硝酸浸渍法再生废弃活性氧化铝,探讨稀硝酸浓度、浸渍时间对活性氧化铝的微观结构和性能的影响,为指导实际生产提供理论依据。

2 实验方法及过程

2.1 样品制备

以蒽醌法生产双氧水所用的废弃活性氧化铝球为主要原料,经清水洗涤、稀硝酸浸渍、干燥后在煅烧温度为 500℃,保温时间为 2h 的条件下进行煅烧,稀硝酸浓度分别为 6%、8%、10%、12%、14%、16%、18%、20%,浸渍时间为 5min、10min、15min、20min、25min。

2.2 结构表征

用 Micromeritics 公司 ASAP2010 比表面测试仪器测定氧化铝样品比表面积、孔容和平均孔径。样品在 280℃ 下抽真空预处理 2h,以 N₂ 为吸附质,在 77K 下进行测量。

用 Phillips X-pert-MPD X 射线衍射仪(Cu 靶,管压 35kV,管流 20mA,扫描速度 4(°)/min,扫描范围 5°~90°)测定样品的晶相结构。用 Philips XL30ESEM 扫描电镜观察样品的显微结构。

3 结果与分析

3.1 不同浓度的稀硝酸对活性氧化铝性能的影响

3.1.1 比表面积分析

吸附等温线不仅作为试样在恒温条件下,气体吸附量与气体相对压力的关系,而且吸附等温线也是比表面积和孔容的重要提示表征,吸附量的大小取决于表面积的大小。按照 BDDT 分类的等温线,IV 等温线是 II 等温线的变形,能形成有限的多层吸附。II 等温线形状呈反 S 型吸附,吸附前半段出现 I 等温线吸附,后半段出现多分子层吸附和毛细凝聚^[7]。各试样的典型 N₂ 吸附等温线图见图 1,从图 1 中可以看出该等温线属于 IV 型等温线,属于中孔的特征曲线,具有滞后迴线,且滞后回线类型介于 H₂ 与 H₃ (IUPAC) 之间, H₂ 型滞后回线由某些微粒(如某些硅凝胶)堆积产生, H₃ 型滞后回线由板状颗粒堆积形成,这反映试样结构中具有多种不同的颗粒堆积模式,因此可产生各种类型的孔^[8]。

通过美国 ASAP2010 比表面自动分析仪测得经不同稀硝酸浓度浸渍处理(浸渍时间 10min),获得的样品比表面积如图 2 所示。选择稀硝酸浓度在 6%~20% 之间是因为当硝酸浓度大于 20% 时,样品会因为强度不够而不能作为工业产品使用,而当硝酸浓度太低,稀硝酸对样品的性能影响不大,不具有实验性 8% 时,

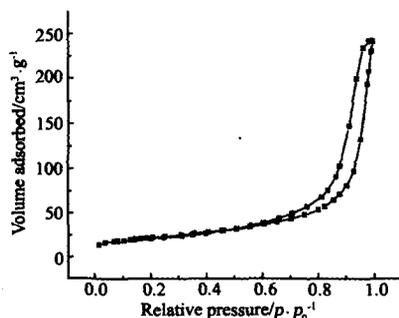


图 1 典型试样的 N₂ 吸附等温线图

Fig. 1 Typical N₂ adsorption-desorption isotherms

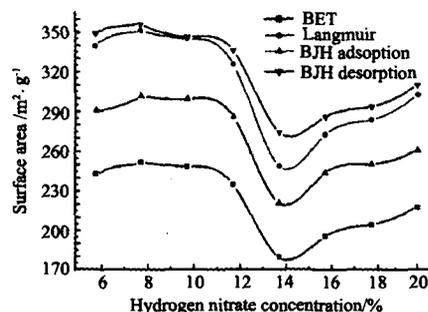


图 2 不同试样的比表面积

Fig. 2 Specific surface area of different samples

样品的比表面积最大 $251.97 \text{ m}^2/\text{g}$, 随着稀硝酸浓度继续增加到 14% 时, 比表面积一直呈现下降的趋势, 达到 $178.97 \text{ m}^2/\text{g}$, 然而稀硝酸浓度继续从 16% 增加至 20%, 却出现比表面积增加的现象。主要是因为稀硝酸对废活性氧化铝中碱性杂质的清除和稀硝酸与氧化铝反应生成硝酸铝造成的。当稀硝酸浓度只有 8% 时, 碱性杂质溶解, 被吸附物质填充的孔道得到疏通, 且在 500°C 下足以使有机杂质燃烧逸出、水分蒸发, 使再生活性氧化铝出现多孔结构, 且孔道数目均匀增多, 从而使比表面积达到最大。随着稀硝酸浓度增加, 稀硝酸的扩散面增大, 与氧化铝发生反应的量逐渐增大, 在 500°C 煅烧时生成的硝酸铝量变大, 包围了部分的孔道或使孔消失, 引起比表面积下降; 随着浓度继续增加, 稀硝酸的量足以使其中的硝酸铝发生部分溶解, 煅烧挥发 NO_2 , 使孔数目增大, 比表面积呈现增加的趋势。考虑到成本问题, 故确定最佳稀硝酸浓度为 8%。

BJH 吸附累计表面积和 BJH 脱附累计表面积平均都比 BET 比表面积高 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 可以说明固体中微孔结构基本不存在, 且微孔的面积都是负值。

3.1.2 试样孔结构分析

各试样的孔容与平均孔径值如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 随着稀硝酸浓度的增加, $P/P_0 = 0.97$ 饱和和孔容的变化并不是有规律的增加, 而是呈增加→急剧减少→缓慢增加的趋势。平均孔径呈现的是先增加再减少的趋势。当稀硝酸浓度为 8% 时, 吸附量最大达到 $0.432 \text{ cm}^3/\text{g}$, 当稀硝酸浓度为 14% 时, 达到最小吸附量 $0.363 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这与 N_2 吸附线、比表面积大小呈对应的关系。 N_2 吸附量大的样品对应的比表面积大, 孔容积也较大, 平均孔径与比表面积成反比关系。

表 1 试样孔容与平均孔径

Tab. 1 Pore volume and average pore diameter

Sample No.	Hydrogen nitrate concentration/%	$P/P_0 = 0.97$ adsorption pore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	BET average pore diameter/nm
1	6	0.428	6.87
2	8	0.432	6.85
3	10	0.429	6.89
4	12	0.430	7.32
5	14	0.363	8.11
6	16	0.380	7.78
7	18	0.389	7.66
8	20	0.391	7.16

3.1.3 XRD 和 SEM 结果分析

图 3 为废活性氧化铝经不同浓度稀硝酸浸渍样品的 XRD 图谱。从图 3 可以看出: 随着稀硝酸浓度的变化, 各谱峰的相对位置并没有发生变化, 各试样谱线都很相似, 但是峰的强度有相对变化, 在稀硝酸浓度 8% 时峰值最大样品对应的三强线在 $d_1 = 0.140 \text{ nm}$, $d_2 = 0.198 \text{ nm}$, $d_3 = 0.240 \text{ nm}$ 。经过分析得知: 图 3 中的衍射峰均为 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$ 的特征峰, 说明稀硝酸浓度的改变, 并不会影响样品晶相种类的变化。

图 4、图 5 为废活性氧化铝经不同浓度稀硝酸浸渍样品的 SEM 图。图 4 样品内的粒子形状规则且分布均匀, 大约在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右, 粒子间形成了类似玻璃膜物质把样品整个包围住, 这是因为稀硝酸与氧化铝反应生成的硝酸铝在 500°C 形成一层薄膜。图 5 显示随着稀硝酸浓度的增加, 均匀形成的二次粒子发生很大变化, 一次粒子溶解了, 形成很大一片的粘结体, 且孔隙的分布跨度大, 分布不均使得比表面积变小。

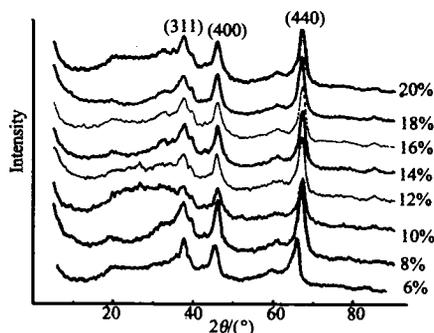


图 3 不同硝酸浓度 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different hydrogen nitrate concentration

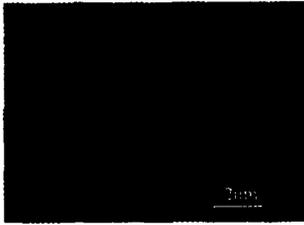


图4 500°C-2h-8%-10min

Fig. 4 SEM picture at 500°C-2h-8%-10min



图5 500°C-2h-20%-10min

Fig. 5 SEM picture at 500°C-2h-20%-10min

3.2 不同浸渍时间对废活性氧化铝性能与结构影响

3.2.1 比表面积分析

图6是不同浸渍时间对比表面积影响的曲线图。样品的比表面积是样品吸附能力的主要物理性能特征。表中数据的大小说明随着浸渍时间的延长,在10min时比表面积达到最大为251.97m²/g,浸渍时间从10~25min试样的比表面积随浸渍时间增加而减少。主要是因为相同浓度的稀硝酸(8%)作用下,从5~10min,稀硝酸的扩散量越大,硝酸溶解的吸附物质量越多,在500°C煅烧条件下,吸附物质燃烧逸出且生成的Al(NO₃)₃分解成NO₂,形成多孔结构,孔数目增大,比表面积达到最大。图中BJH法累计的吸附与脱附表面积都比BET法计算的大,说明这些孔结构中不存在微孔。

3.2.2 试样孔结构分析

孔结构变化是影响样品吸附性能的重要因素。表2列出了不同浸渍时间样品的孔容积与平均孔径的变化数据。比表面积与孔径成反比关系,而与孔容积成正比关系。表中数据表明浸渍时间从5~10min,孔容积呈先增大的趋势,而孔径则逐渐减小;随着浸渍时间从10~25min,孔容逐渐减少,相反的孔径呈增加趋势。说明浸渍时间的增大有利于扩孔,但不利于吸附活能力的增加。作为吸附剂产品,主要是通过多孔结构,吸附杂质和有机物,其性能要求主要在比表面积和孔容上,平均孔径变大有利于样品吸附,但孔结构变疏松,强度不够,易塌陷不能适应长时间的运作。因此综合分析选择浸渍时间为10min的样品为最佳,其对应的孔容积为0.439cm³/g, BET平均孔径为7.05nm。

表2 不同浸渍时间试样的孔容积、平均孔径

Tab. 2 Pore volume and average pore diameter

Sample No.	Dipping time/min	$P/P_0 = 0.97$ adsorption pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	BET average pore diameter/nm
8	5	0.421	7.12
9	10	0.439	7.05
10	15	0.437	7.25
11	20	0.436	7.29
12	25	0.429	7.72

3.2.3 XRD 和 SEM 结果分析

图7为不同浸渍时间样品XRD的图谱,图中三强线的位置变化幅度很小,且衍射峰高度变化不大,经分析主晶相为(Al₂O₃)_{1.333},说明随着浸渍时间的增加样品中的晶相结构没有变化,且主晶相含量Al₂O₃达到100%。

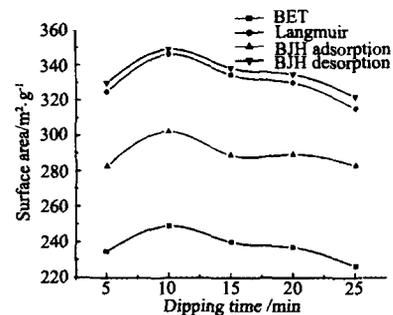


图6 不同浸渍时间对比表面积

Fig. 6 Specific surface area of different dipping time

随着浸渍时间继续延长,稀硝酸不断扩散,促使吸附质溶解,生成的硝酸铝总量变多,在500℃煅烧温度下,溶解物迅速燃烧,烧结面变大。使样品的内部形貌发生变化如图8所示:许多微小粒子呈团簇状,分布不规则,这样的结构不利于提高活性氧化铝的吸附性能。说明稀硝酸浓度过高,不利于废活性氧化铝活性恢复。

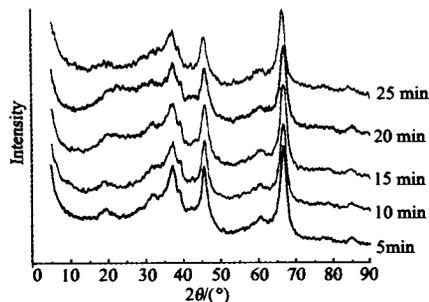


图7 不同浸渍时间 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of different dipping time



图8 500℃-2h-8%-25min

Fig. 8 SEM picture at 500°C-2h-20%-25min

4 结 论

(1)分析确定8%为最佳稀硝酸浓度,10 min为最佳浸渍时间,其对应的比表面积达到最大为251.97m²/g,孔容为0.439cm³/g,平均孔径值为7.05nm。

(2)XRD分析结果表明各试样形成的晶相为(Al₂O₃)_{1.333},属于立方晶系,Fm3m空间群。为γ-Al₂O₃与γ-Al₂O₃形成的间隙固溶体。

参 考 文 献

- [1] 马全红,邹宗柏,朱向宏.废氧化铝催化剂制高纯超细氧化铝.工艺实验[J],2000,(11):40-42.
- [2] 徐志兵,孔学军,赵安祥.废催化剂回收三氧化二铝的初步研究.安庆师范学院学报[J],2004,10(1):57-58.
- [3] 郭洪生,倪雪梅.氧化铝载体回收.沈阳化工[J],1995,(2):58-59.
- [4] 韩金勇,宣启波,于传娥,等.双氧水生产中废氧化铝的再生利用研究.中国资源综合利用[J],2000,(4):12-13.
- [5] Irvine W, Tenn C. Method of making dihydroxy aluminum carbonate compounds[J]. United States Patent Office, 1957. 12-14.
- [6] Wei D G, Zhang Y L, James G, et al. The effect of pretreatment on the attrition resistance of spray-dried alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 201(1):129-138.
- [7] 何余生,李忠,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].离子交换与吸附,2004,20(4):376-384.
- [8] 格雷格·S·J,辛·K·S·W.吸附、比表面与孔隙率(高敬宗译)[M].北京:化学工业出版社,1989.109-180,300-304.

· 信 息 ·

新型聚合物复合材料托盘

Pvaxx是以百慕大(Bermuda)为基地的新材料科技公司,已开发出以聚乙烯(PE)和硅质砂为基础的可发性聚合物矿物复合材料。这种新产品名称为Siluma,是使用一种Pvaxx的专利自动化连续旋转成型技术加工而成(在Persico所设计的设备上),能够生产具有聚乙烯外层和Siluma泡沫芯层的托盘。Siluma托盘可以用于替代传统的木质托盘。它们在阿联酋的迪拜生产并从2007年3月开始进行销售。