

THE INFLUENCE OF SURFACE ON THE RADIOCHEMICAL OXIDATION AND DECOMPOSITION OF ETHANE

D. M. ADILKHANIAN and A. A. MANTASHIAN

Deep conversions of ethane and sharp increases in the yields of the products have been observed during the radiolysis of the mixture $C_2H_6 + C_2H_4 + O_2$ in the presence of different types of silica gel.

It has been shown that in the case of homogeneous radiolysis under similar conditions the conversions are insignificant and the yield of the products become low.

This is confirmed by the fact that the energy absorption by the system increases with a simultaneous increase in the conversion intensity in the presences of surface. It has been shown that oxygen affects the conversion of ethane and particularly increases the yield of the cracking product.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Мантashian, Д. М. Адилханян Арм. хим. ж., 36, 279 (1983).
2. K. Jang, P. Manno, J. Am. Chem. Soc., 81, 3507 (1959).
3. K. Jang, P. J. Gant, J. Phys. Chem., 65, 1861 (1961).
4. С. Е. Ерматов, Изв. АН Каз. СССР, сер. физ.-мат. наук, 4, 48 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 498—503 (1983 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.003

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЩЕЛОЧНОГО α -ГЛИНОЗЕМА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН, А. В. ГАРБУЗЯН
и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1982

Из гидроксида алюминия, полученного карбонизацией алюминатных растворов и содержащего 0,55—0,60% Na_2O , сернокислотной обработкой, 2-кратным прокаливанием и выщелачиванием водой получен низкощелочной α -глинозем с содержанием щелочи 0,03—0,10% Na_2O , плотностью 3,95—4,0 г/см³ и крупностью монозерен 3—10 мкм.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 10.

В настоящее время в СССР разработана и освоена технология получения шести марок неметаллургического глинозема [1]. Наиболее развито производство керамического глинозема, основные требования к которому изложены в ГОСТ 6912—72.

В 1977 г. в этот ГОСТ были введены дополнения, согласно которым, в керамическом глиноземе для электротехнической промышленности ограничиваются содержание щелочи до 0,05—0,10% и крупность монокристаллов.

Основная область применения глиноземов марок ГН-1, ГН-2, ЛГМК и ИКИС—изготовление изделий микроэлектроники и окисная керамика.

В патентной литературе описаны различные способы очистки гидроксида алюминия от щелочей и получения α -глинозема [2—6].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения низкощелочного неметаллургического α -глинозема сернокислотной обработкой оксида или гидроксида алюминия с выщелачиванием водой, промывкой и прокаливанием промежуточных продуктов обработки.

В качестве исходного продукта был взят гидроксид алюминия, полученный на опытном заводе ИОНХ АН Арм.ССР карбонизацией алюминатных растворов [7].

Кристаллооптический анализ исходного гидроксида алюминия, проведенный в ВАМИ, показал, что он представлен крупнокристаллическими агрегатами гидраргиллита, имеющими радиально-лучистую форму, с основной массой размером 100—150 мкм. Среднее содержание примесей в гидроксиде алюминия составляло (%): 0,55—0,60 Na_2O , 0,01—0,05 Fe_2O_3 , 0,05—0,08 SiO_2 .

Химический анализ исходного гидроксида, промежуточных продуктов и полученных α -глиноземов проводили согласно [8], а определение плотности и удельной поверхности глиноземов—по методике [9].

При проведении опытов первой серии исходный гидроксид алюминия предварительно прокаливали при 1000—1200°, обрабатывали разбавленными (0,5—1,0%) растворами серной кислоты, выщелачивали, промывали водой (60—80°) и вторично прокаливали при 1300° в присутствии минерализатора 0,5 % AlF_3 .

В опытах второй серии исходный гидроксид алюминия обрабатывали растворами 20% серной кислоты, прокаливали при 500°, выщелачивали, промывали водой и вторично прокаливали при 1300° в присутствии фторида алюминия. Прокаливание гидроксида и оксида алюминия проводили в корундовых тиглях, а обработку сернокислотным раствором и водой—в стеклянных сосудах при перемешивании. Промывку промежуточных продуктов производили дистиллированной водой (60—80°) на воронке Бюхнера. Данные опытов приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что при температуре первичной термообработки не выше 1000° и обработке исходного гидроксида алюминия слабыми (0,5%) растворами серной кислоты с последующими выщелачиванием и промывкой содержание щелочи в глиноземе после вторичного прокаливания при 1300° в течение 3 ч можно снизить до 0,03—0,05% Na_2O . Обработка же гидроксида алюминия, прокаленного предварительно при 1200°, растворами 0,5—1,0% серной кислоты позволяет после вторичной прокалики при 1300° в течение 3—6 ч снизить содержание щелочи лишь до 0,1 % Na_2O .

Таблица 1

Данные по получению α -глинозема первичной прокалкой гидроксида алюминия при 1000–1200° (2 ч) обработкой растворами H_2SO_4 при $J:T=3$, выщелачивании, промывке и вторичном прокаливании при 1300° в присутствии 0,5% AlF_3

№ опыта	Температура первичной прокалки, °C	Продолжительность прокалки при 1300°, ч	Концентрация раствора H_2SO_4 , %	Содержание Na_2O , % (в пересчете на Al_2O_3)		
				в исходном гидроксиде алюминия	в оксиде алюминия, после первичной прокалки при 500°, водного выщелачивания и промывки	в глиноземе, после вторичной прокалки при 1300°
1	1000	3	0,5	0,55	0,1985	0,0338
2	1000	3	0,5	0,55	0,1955	0,0500
3	1000	3	0,5	0,55	0,1924	0,0337
4	1200	3	0,5	0,55	0,2890	0,1900
5	1200	6	0,5	0,55	0,2870	0,1155
6	1200	6	1,0	0,55	0,2205	0,1068
7	1200	6	1,0	0,55	0,2200	0,1070

Таблица 2

Данные крупнолабораторных опытов по получению низкощелочного α -глинозема обработкой гидроксида алюминия растворами 20% H_2SO_4 при $J:T=3$, первичном прокаливании при 500° (1 ч), водном выщелачивании, промывке и вторичном прокаливании при 1300° в присутствии 0,5% AlF_3

№ опыта	Время вторичной прокалки, ч	Количество исходного гидроксида алюминия, г	Содержание Na_2O , % (в пересчете на Al_2O_3)		
			в исходном гидроксиде алюминия	в оксиде алюминия после прокалки при 500°, водного выщелачивания и промывки	в глиноземе после вторичной прокалки при 1300°
1	3	500	0,5500	0,0390	0,0650
2	3	500	0,5500	0,0766	0,0535
3	3	500	0,5500	0,0756	0,0374
4	6	1500	0,5500	0,0970	0,0336

Прокаленные в продолжение 3 ч пробы глинозема имели плотность 3,21–3,23 г/см³, 5–6 ч—3,95–4,0 г/см³. Величины удельных поверхностей глиноземов, полученных обработкой 0,5 и 1,0% растворами серной кислоты (табл. 1, № 5 и 6), определенные объемным методом, основанным на низкотемпературной адсорбции криптона при температуре жидкого азота, составляли соответственно 1, 2 и 2,2 м²/г, а объем пор—0,2 и 0,16 см³/г. Рентгенографические исследования показали, что пробы состоят на 96–98% из α - Al_2O_3 . Электронно-микроскопические (рис. 1) и кристаллооптические исследования образцов глиноземов показали, что проба № 5 представлена мелкодисперсными агрегатами α - Al_2O_3 (рис. 1а) гексагональной формы с несколько округлыми очертаниями, основная масса которых имеет размер 1–3 мкм (рис. 1б). В пробе в незначительном количестве встречаются отдельные игольчато-пластинчатые зерна β - Al_2O_3 размером 5–7 мкм (рис. 1в). По микроструктуре глинозем № 5 похож на высококачественный неметаллургический глинозем марки

ГН-1. Проба глинозема № 6 (рис. 2) представлена агрегатами мелко-ячеистого строения (рис. 2а) и неоднородна по своей структуре. Основная масса имеет размер до 5 мкм, но присутствуют и отдельные очень крупные кристаллы. В небольшом количестве встречаются также кристаллы β - Al_2O_3 в виде самостоятельных шестиугольников и дипирамидальных сростков. По морфологическим особенностям глинозем № 6 сходен с неметаллургическим глиноземом марки ГК.

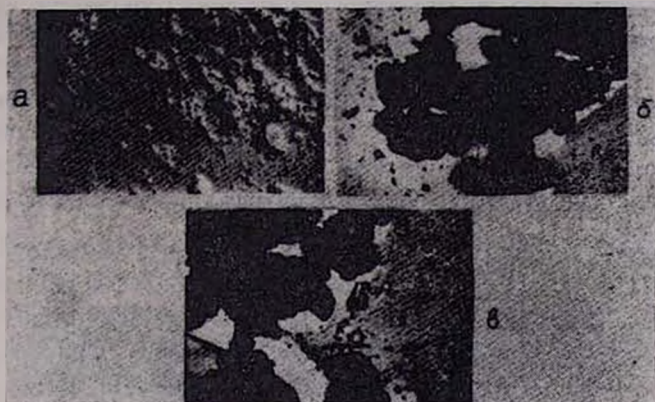


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пробы глинозема № 5 (табл. 1), полученного перичной прокалкой гидроксида алюминия при 1200° (2 ч), обработкой 0,5% раствором H_2SO_4 , выщелачиванием, промывкой водой и вторичным прокаливанием при 1300° (6 ч) в присутствии 0,5% AlF_3 .

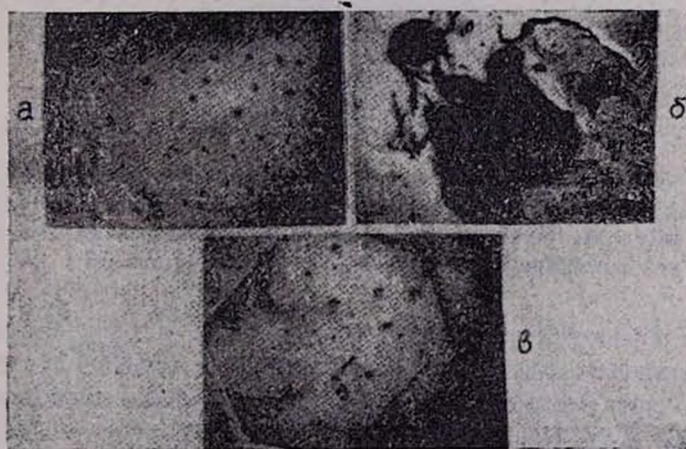


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пробы глинозема № 6 (табл. 1), полученного перичной прокалкой гидроксида алюминия при 1200° (2 ч), обработкой 1,0% раствором H_2SO_4 , выщелачиванием, промывкой водой и вторичным прокаливанием при 1300° (6 ч) в присутствии 0,5% AlF_3 .

При сравнении данных табл. 1 и 2 видно, что эффективнее очищать гидроксид алюминия, обрабатывая его 20% раствором серной кислоты, а первичную прокалку проводить при 500° . Прокаленный до этой температуры гидроксид алюминия, согласно данным [10], имеет по срав-

нению с исходным в 100 раз большую поверхность, которая, будучи наиболее развитой, создает благоприятные условия для вымывания щелочей, находящихся в кристаллической решетке. При вторичном прокаливании при 1300° поверхность глинозема уменьшается, однако в присутствии минерализатора происходит дополнительное очищение глинозема до содержания 0,03—0,05% Na_2O .

Плотность полученных таким способом глиноземов равна 3,95—4,0 г/см³, величина удельной поверхности глинозема № 4 (табл. 2)—2,6 м²/г, а объем пор—0,31 см³/г.

Электронно-микроскопические (рис. 3) и кристаллооптические исследования образцов глинозема № 4 показали, что он имеет своеобразное строение—представлен монозернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ игольчато-пластинчатого строения размером 4—10 мкм (рис. 3а и 3б). На снимках видны также отдельные крупные кристаллы, отличные от формы основных кристаллов (рис. 3б). Проба похожа на неметаллургический глинезем марки ГК.

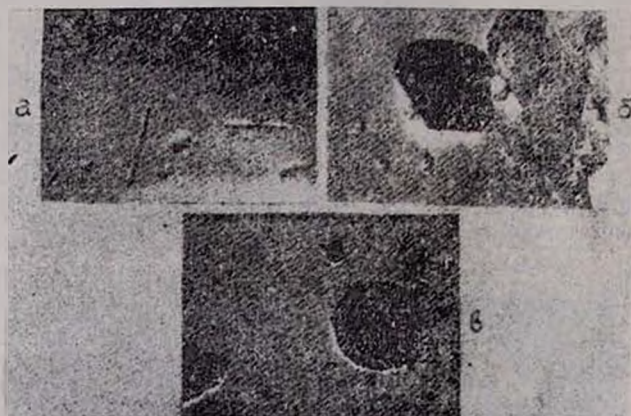


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки пробы глинезема № 4 (табл. 2), полученного обработкой гидроксида алюминия растворами 20% H_2SO_4 при первичном прокаливании при 510° (1 ч), выщелачивании и промывке водой и вторичном прокаливании при 1300° в присутствии 0,5% AlF_3 .

Таким образом, серноокислотной обработкой гидроксида алюминия и обычного рядового глинозема (прокаленного в течение 2 ч при 1200°) можно получить малощелочные неметаллургические глиноземы, содержащие 0,03—0,1% Na_2O , 0,02—0,05% Fe_2O_3 , 0,02—0,08% SiO_2 с размером монокристаллов 1—10 мкм, отвечающие требованиям ГОСТ 6912—74, предъявляемым к неметаллургическому глинозему марок ГК и ГН-1.

Наиболее чистый по содержанию щелочей (0,05% Na_2O) глинозем получается при обработке гидроксида алюминия 20% раствором серной кислоты, первичном прокаливании в присутствии фторида алюминия в течение 5 ч.

**ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԼՈՒԾՈՒՑՔՆԵՐՈՎ ՄՇԱԿՎԱԾ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ
ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻՑ Ե ՕՔՍԻԴԻՑ ՑԱԾՐ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅԱՆ
α-ԿԱՎԱՀՈՂԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀՅՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Դ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Հ. Վ. ԴԱՐԲՈՒԶՅԱՆ Ե Լ. Ա. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ

ՀՍՍՀ ԳԱ ՐԱՔԻ-ի փորձնական գործարանում ստացված կարբոնիզացված ալյումինի հիդրօքսիդը, որը պարունակում է 0,55—0,60 % Na_2O , ծծմբական թթվի տարրեր խտության (0,5—1,2%) լուծույթներով մշակելիս ստացված է ցածր հիմնայնություն ունեցող α-կավահող:

Հիմքի պարունակությունը α-կավահողում կազմում է 0,03—0,10 % Na_2O , տեսակարար կշիռը 3,95—4,0 գ/սմ³, բյուրեղների հատիկների մեծությունը 3—10 մկմ:

PRODUCTION OF LOW-ALKALINE α-ALUMINA BY TREATING ALUMINIUM OXIDE WITH SULPHURIC ACID SOLUTIONS

S. V. GUEVORKIAN, D. G. ASLANIAN, A. V. GARBUSIAN
and L. A. KHACHATRIAN

Low-alkaline α-alumina has been obtained from carbonated aluminium oxide containing 0,55—0,60% Na_2O by treating it with sulphuric acid solutions of various concentrations.

The alkali content in it was as low as 0,03—0,1% Na_2O , its specific weight was in the range of 3,95—4,0 g/cm³, the size of crystal grains was in an interval of 3—10 mc.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Мытников, Л. Н. Шмулов, Г. В. Телятников, Цветные металлы, № 9, 48 (1978).
2. Пат. США № 3 655 339 (1969), Изобр. за руб. № 9, 1972.
3. Пат. США № 326 754 (1964), РЖХ, № 22 П, 1967.
4. Пат. ФРГ № 1 767 511 (1977), Изобр. за руб., 1977.
5. Фр. пат. № 579, 689 (1924), Сб. пер. ВАМИ, № 82 (1966).
6. Яп. пат. № 26 155 (1961), РЖХ, № 7 П, 1973.
7. А. А. Ханамирова, Б. В. Никогосян, Арм. хим. ж., 30, 956 (1977).
8. ГОСТ 13583 (0—70)—(6—70). Глинозем, Методы химического анализа, М., 1971.
9. Т. Заприцкая, Г. Гопченко, В. Миронова, М. Подгайская, Рабочие инструкции по определению физико-химических свойств глиноземов, ВАМИ, Л., 1974.
10. Г. Н. Гопченко, Канд. дяс., Л., 1975.