

比表面积对活性氧化铝蒽醌再生能力的影响

皮国民

(江西理工大学南昌校区,江西 南昌 330013)

摘要:活性氧化铝的蒽醌再生量直接影响双氧水的生产及双氧水的价格。通过研究发现,活性氧化铝的比表面积对蒽醌降解物再生活性有显著影响。比表面积小于 $160 \text{ m}^2/\text{g}$,蒽醌再生量偏低,但很稳定;比表面积大于 $260 \text{ m}^2/\text{g}$,活性氧化铝主要起吸附作用,不能用于蒽醌降解物的再生;比表面积在 $170\sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间,蒽醌再生量较高且稳定。

关键词:蒽醌降解物;活性氧化铝;比表面积;蒽醌再生量

中图分类号: TF111.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2011)06-0024-02

双氧水是一种用途广泛的基础化工原料,可用做漂白剂、无机或有机过氧化物的原料、杀菌剂、消毒剂、防腐剂等。在双氧水生产流程中,活性氧化铝除吸附后处理工序的工作液中夹带的碱液、水分、分解残余双氧水以外,最重要的作用是其对蒽醌降解物有很强的再生能力,可将氢化反应、氧化反应中产生的降解物转化成有效蒽醌,保证了总有效蒽醌量的稳定,减少了蒽醌的添加量,节约了双氧水生产的运行成本。因此研究不同指标的活性氧化铝对蒽醌降解物的再生活性的影响对于双氧水的生产尤为重要。活性氧化铝的强度、堆比重、比表面积、化学成分等指标均对活性氧化铝的蒽醌降解物再生活性均有一定影响,而其中影响最为突出的是比表面积指标。这是因为活性氧化铝是一种多孔性物质,其孔直径分布大约在 10 \AA 至 $2\ 000 \text{ \AA}$ 之间,利用这些孔隙,活性氧化铝能吸附蒽醌降解物,蒽醌降解物在活性氧化铝合适的孔内分散成分子,从而促进蒽醌降解物再生成蒽醌,起到催化反应的作用。而与活性氧化铝的微孔对应的主要宏观指标之一即为比表面积。因而,研究活性氧化铝的最佳再生性能的比表面积范围,对于蒽醌再生用活性氧化铝的生产、双氧水厂家选用合适活性氧化铝以及进一步研究蒽醌降解物再生反应的机理及再生剂的发展方向都有一定作用。

1 实验部分

1.1 样品制备

活性氧化铝原粉经过成型、水化处理、活化焙烧,制备出直径 $\Phi 3\sim 5 \text{ mm}$ 的不同比表面积的球形活性氧化铝样品,比表面积采用氮吸附法检测。

本实验所用氧化铝原粉粒度为 $12 \mu\text{m}$,氧化铝含量为 91.5% 、氧化硅含量为 0.01% 、氧化铁含量为 0.01% 、氧化钠含量为 0.38% 、灼减 8.1% 。

所用蒽醌工作液为双氧水生产厂家已经使用过一段时间的工作液,生产厂家原配置的蒽醌工作液中蒽醌总含量为 150 g/L ,部分降解后蒽醌总含量为 138 g/L 。工作液溶剂由 75% 的重芳烃、 25% 的磷酸三辛酯构成。

1.2 样品处理

将制备好的不同比表面积的活性氧化铝各 20 g 浸泡于 50 mL 蒽醌工作液中,静置于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱中,浸泡时间为 24 h ,每 6 h 摇匀。

1.3 蒽醌再生量测定

采用成都仪器厂的 JP-303 型极谱分析仪进行测定,所用甲醇、氯化锂试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 大比表面积活性氧化铝的蒽醌再生效果

将比表面积为 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右的样品,经过蒽醌工作液处理 12 h ,检测其蒽醌再生量,结果列于表 1。

表1 大比表面积样品的葱醌再生量

样品编号	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	再生量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1	243.3	2.33
2	268.7	-0.65
3	285.9	-1.5
4	302.2	-2.2

由表1可知,活性氧化铝的比表面积越高,葱醌再生量越低,活性越差,当比表面积达到 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上时,葱醌再生量为负值,这是由于葱醌降解物没有再生成葱醌,而有效葱醌反而被活性氧化铝吸附所致。

2.2 适中比表面积活性氧化铝的葱醌再生效果

将比表面积为 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右的样品各两个,经过葱醌工作液处理12 h,检测其葱醌再生量列于表2。

表2 适中比表面积样品的葱醌再生量

样品编号	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	再生量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
5	175.6	8.82
6	168.2	7.65
7	188.3	8.03
6	196.8	8.67
8	216.6	4.66
9	205.2	8.57
10	231.7	3.45
11	237.3	9.38

由表2可知,适中的比表面积有利于葱醌降解物的再生,葱醌再生量除8[#]、10[#]两个样品外,均达到 5 g/L 以上,最高的达到 9 g/L 左右,显示活性氧化铝的良好再生活性。同时,表2也显示,比表面积偏高的样品,其葱醌再生量波动大、不稳定。而比表面积在 $170 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间,葱醌再生量高且稳定。

2.3 低比表面积活性氧化铝的葱醌再生效果

将比表面积为 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右的样品各两个,经过葱醌工作液处理12 h,检测其葱醌再生量,结果列于表3。

表3 低比表面积样品的葱醌再生量

样品编号	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	再生量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
12	135.7	4.33
13	142.5	5.56
14	153.8	6.03
15	148.8	6.17
16	166.2	7.31
17	167.4	6.92

由表3可知,随着比表面积的降低,相近比表面积样品的再生量更加稳定,而活性氧化铝的葱醌再生量逐步降低。

2.4 活性氧化铝在双氧水生产中的应用

根据上述研究成果,生产实践中将活性氧化铝的比表面积控制在 $170 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间,2005年底,中铝山东分公司研究院生产了300 t产品,提供高密、焦作、青州等地用户进行双氧水的生产,现将产品数据及用户反馈的再生量数据列于表4。

表4 活性氧化铝产品在双氧水生产中相关数据

样品编号	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	自测再生量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	用户实际再生量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
18	185.4	8.8	6.5
19	184.3	9.3	7.2
20	198.1	10.1	7.5
21	192.7	8.7	5.9
22	193.4	9.2	7.7
23	175.6	8.6	6.8

由表4可知,一方面,活性氧化铝产品在双氧水的生产中,葱醌再生量均达到 5 g/L 以上,达到双氧水公司的要求,最高的达到 7.7 g/L ,平均再生量达到 6.93 g/L ,具有良好的再生性能;另一方面,实验室的数据明显高于用户实际生产过程中所测数据,其原因在于,葱醌再生量的影响因素很多,比如降解物的含量、接触效果、再生温度、工作液碱度等等。例如在双氧水进行一段时间后,降解物含量在工作液中的含量提高,这时所测的葱醌再生量甚至会达到 10 g/L 以上,而双氧水生产初期,葱醌降解物含量低,葱醌再生量达到 5 g/L 以上,就说明活性氧化铝的再生能力良好,这一点是在进行活性氧化铝活性评价过程中要注意的事项。

3 结 语

1. 活性氧化铝的各项指标均对葱醌再生量有一定的影响,单从比表面积来看,比表面积控制在 $170 \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$,活性氧化铝再生活性高、葱醌再生量稳定,是活性氧化铝的生产与选用最佳区间;而对于比表面积在 $190 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性氧化铝,如果能做到活性高、质量稳定,也是较好的产品。

2. 对于比表面积高于 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上的活性氧化铝,其主要作用是吸附作用,不能用于双氧水生产中的葱醌降解物的再生,当然要是仅仅用活性氧化

(下转第64页)

析化学, 1998, (9): 1097- 1100.

[9] 杨秀环, 汪丽. ICP- AES 直接测定钨产品中杂质元素[J]. 光谱学及光谱分析, 1998, 18(5): 576- 579.

[10] GB 4324. 28- 1984, 钨化学分析方法 硫氰酸盐光度法测定钨量[S].

收稿日期: 2011- 09- 29

Fast Determination of More than Ten Kinds of Trace Elements in Tungsten by ICP-AES

JIAN Yumei, LI Hong

(Quantity Examination Center of Zigong Cemented Carbide Corp., Ltd, Zigong 643011, China)

Abstract: This article uses iCAP 6300 ICP spectroscopy to determine more than ten kinds of trace elements in tungsten and tungsten compound. Hydrogen returns to original state tungsten oxide, the sample is dissolved by hydrofluoric acid and nitric acid in electric heating resolution meter, fluorine ion is complexed by saturated boric acid, tungsten substrate is separated by slow filter paper, background correction method and optimum wavelength of every elements are selected. The content of Fe, Si, Al, Mn, Mg, Ni, Ti, V, Co, Pb, Bi, Sn, Ge, Sb, Cu, Cr, Mo, Zn in tungsten are determined by ICP-AES. The quota lower limit ($\mu\text{g/g}$) of these elements above respectively are 0.4, 1.2, 1.0, 0.4, 0.1, 0.5, 0.1, 0.3, 0.7, 0.7, 0.8, 1.0, 0.2, 1.4, 0.2, 0.4, 0.6, 0.1. When the content is less than $20 \mu\text{g/g}$, the tripling standard deviation is within $5.0 \mu\text{g/g}$; when the content is less than $50 \mu\text{g/g}$, the tripling standard deviation is within $10.0 \mu\text{g/g}$. Reclaimable rate is within 90.9%~ 119.7%. This method is fast and easy operation. It can be applied to production analysis.

Key words: iCAP 6300 ICP spectroscopy; tungsten; fast determination; trace elements

(上接第 25 页)

铝来吸附工作液中夹带的碱液、水分、分解残余双氧水, 是可以用的, 但是目前国内技术已经不单独用吸附剂床层, 而是吸附与再生在相同床层进行。

3. 对于比表面积小于 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性氧化铝, 由于葱醌再生量明显偏低, 不宜选用。

参考文献:

- [1] 黄培财. 国内外双氧水生产及技术进展[J]. 广东化工, 2002, (2): 2- 10.
[2] 李亚东, 张文兵, 余光元. 活性氧化铝在双氧水生产中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(5): 48- 49.

收稿日期: 2011- 09- 10

Effect of Specific Surface Area on the Anthraquinone Regeneration Capacity of Activated Alumina

PI Guomin

(Nanchang Campus of Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: The anthraquinone regeneration capacity of activated alumina direct impacts on the production of hydrogen peroxide and hydrogen peroxide prices. Through scientific research we found that the specific surface area of activated alumina has a significant impact on anthraquinone degradation of regenerative activity. When the specific surface area of activated alumina is less than $160 \text{ m}^2/\text{g}$, the amount of anthraquinone regeneration is low, but stable. When it is greater than $260 \text{ m}^2/\text{g}$, the main role of activated alumina is adsorption effect, and can't be used for anthraquinone regeneration of degradation products. If the surface area is between $170 \text{ m}^2/\text{g}$ to $190 \text{ m}^2/\text{g}$, the anthraquinone regeneration capacity is high and stable.

Key words: anthraquinone degradation products; activated alumina; specific surface area; anthraquinone regeneration capacity