

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ ИЗ ЕГО ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Известно, что фазообразование вещества можно определить как последовательность этапов зарождения, роста, спонтанного упорядочения структуры и состава первичных частиц, оствальдова созревания, агломерации и упорядочения агломератов. При этом, роль пересыщения является определяющей в образовании вещества. Многочисленными исследованиями показано, что при увеличении пересыщения резко возрастают скорости зарождения и роста частиц, причем скорость зарождения в большей степени, чем скорость роста. Вследствие этого в средах с высоким пересыщением образуются высокодисперсные вещества, причем их частицы имеют повышенную ростовую дефектность вплоть до полной аморфизации [1].

Ранее нами показано [2], что кристаллизация ортофосфата алюминия состава  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с моноклинной структурой из пересыщенных растворов, образующихся при взаимодействии фосфорной кислоты и гидроксида алюминия, является медленным процессом, продолжительность которого составляет до 48 – 50 часов при температуре 95–97°C. Основной причиной низкой скорости фазообразования в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  является устойчивость пересыщенных водных растворов ортофосфата алюминия. При этом отмечено, что скорость кристаллизации, форма образующегося осадка (взвешенный слой во всем объеме жидкой фазы или плотный, хорошо оседающий слой) зависят от температуры и концентрации раствора.

В данной работе исследовано влияние свойств насыщенных растворов, полученных в системе  $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  на процесс конденсации твердой фазы при температурах 60–97°C.

Алюмофосфатные растворы с концентрацией  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 300 до 440 г/л получали растворением  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при мольном соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2,75$  и температуре 85°C. Содержание  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе фосфорной кислоты составляло 34,3–50,0 мас.%. Гидроксид алюминия с размером частиц 20–100 мкм растворяли порциями, до полного исчезновения твердой фазы в растворе.

Динамическую вязкость  $\eta$  [мПа·с] приготовленных растворов определяли с помощью ротационного вискозиметра Brookfield RVDV-II+Pro (США) со скоростью вращения шпинделя 02 равной 200 об/мин (при 65°C). Измерения оптической плотности  $d$  проводили

на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP8001 (Тайвань) относительно воды при длине волны 450 нм. Для измерения плотности  $\rho$  [г/см<sup>3</sup>] растворов использовался набор денсиметров (ГОСТ 1300-57).

В таблице 1 приведена зависимость вязкости, плотности, оптической плотности от концентрации насыщенных алюмофосфатных растворов.

**Таблица 1 – Характеристика алюмофосфатных растворов**

№	Мольное соотношение P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), %	Концентрация Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , г/л	$\eta$ , мПа·с	d	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Визуальная оценка раствора
1	2,75:1	34,3	71,9/300,0	25,8	0,121	1,265	прозрачный
2		37,5	80,4/335,0	29,0	0,209	1,318	
3		40,6	88,8/370,0	34,6	0,268	1,340	вязкий, с матовым оттенком
4*		50,0	109,7/420,0	50,4	0,331	1,405	

*Примечание.* \* – раствор приготовлен с использованием фосфорной кислоты с содержанием H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 50 мас. %, концентрация 420 г/л по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> достигнута разбавлением алюмофосфатного раствора водой

Согласно представленным данным, с увеличением концентрации растворов заметно изменяются их свойства. При концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выше 80,4 и 335 г/л, соответственно, раствор приобретает матовый оттенок, существенно возрастает динамическая вязкость и плотность. Исходя из общих представлений фазообразования [1], изменение свойств исследуемых алюмофосфатных растворов связано с достижением концентрации насыщения, при котором происходит образование групп молекул (кластеров), постепенно укрупняющихся в результате их роста и слипания. Как известно, предвестником появления твердого вещества в гомогенной среде являются зародыши твердых тел, т. е. это молекулярные кластеры такого размера, что вероятность последующего их распада незначима. Следует отметить, что несмотря на создание в алюмофосфатных растворах пересыщения, они обладают устойчивостью, которая, однако, зависит от концентрации и температуры. При температурах менее 80 – 85°C конденсация твердой фазы, даже при относительно высоких концентрациях P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворе (420 г/л), не происходит. Данный факт может быть связан с тем, что комплексные алюмофосфатные ионы значительно гидратированы и обладают большой стабильностью, что затрудняет формирование достаточного количества зародышей. При увеличении температуры до 95 – 97°C за счет разрушения внешних гидратных оболочек, удаления молекул H<sub>2</sub>O из внутренней координационной сферы катиона, по всей видимости, происходят структурные изменения в пересыщенных алюмофосфатных растворах, способствующие их нестабильности и образованию активных центров.

В таблице 2 представлены данные об индукционном периоде

фазообразования в исследуемых растворах, в течение которого происходит накопление достаточного количества зародышей для конденсации твердой фазы. Температура растворов, предварительно старевших при 60°C, составляла 95–97°C.

**Таблица 2 – Влияние концентрации растворов на продолжительность индукционного периода**

№	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в растворе, г/л	Продолжительность индукционного периода, ч	Характеристика осадка
1	71,9/300,0	10–12	Плотный, хорошо оседающий слой, микрокристаллический продукт
2	80,4/335,0	10–12	
3	88,8/370,0	8–10	
4	109,7/420,0	5–6	Взвешенный слой во всем объеме жидкой фазы, пастообразный продукт

Продолжительность индукционного периода, как следует из экспериментальных данных, зависит от концентрации алюмофосфатных растворов и заметно снижается с повышением в них Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образование частиц твердой фазы в растворах с концентрацией P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300, 335 г/л начинается через 10–12 часов после их гидротермального нагревания при 95–97°C. Повышение концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворах сокращает продолжительность периода индукции в 2,0–2,5 раза (таблица 2). Следует отметить влияние концентрации алюмофосфатных растворов на форму и дисперсность кристаллизующегося алюмофосфата, что, скорее всего, связано со степенью пересыщения и, следовательно, скоростью образования зародышей и их ростом. Для раствора с концентрацией P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равной 420 г/л, характерно образование пастообразного алюмофосфата, имеющего низкий коэффициент фильтрации. В то же время при концентрации P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 300–370 г/л формирующаяся твердая фаза состоит из микрокристаллов, хорошо отстаивается и уплотняется.

Из анализа экспериментальных данных следует, что скорость зарождения твердой фазы в метастабильных пересыщенных алюмофосфатных растворах определяется их концентрацией и температурой. Установлено, что в зависимости от данных факторов возможно управлять дисперсностью кристаллизующегося алюмофосфата.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.
2. Ещенко Л.С., Понятовский О.В. Особенности синтеза высокодисперсных алюмофосфатов состава AlPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т.57, №3. – С. 310 – 319.