

УДК 661.846'023:66.063.62

Е. В. Махрова, магистрант (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Н. В. Крупица, студентка (БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГИДРАТОВ ОКСИДА МАГНИЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Установлено влияние условий получения гидроксида магния на его состав, в частности содержание неструктурной «сверхстехиометрической» воды, которая может быть локализована в межслоевом пространстве слоистой структуры. Определены условия образования и формирования кристаллической структуры гидроксида магния типа брусита, содержащего до 8 мас. % «сверхстехиометрической» воды, которая удаляется при нагревании до температуры 300–350°C. Отмечено образование основных карбонатов магния при использовании дистиллированной воды, содержащей растворенный углекислый газ.

The Influence of production conditions of magnesium hydroxide on its composition, in particular, content of unstructured “superstochiometric” water, which can be localized in the interlayer space of the layered structure is traced. The Conditions of formation of the crystal structure of type brucite magnesium hydroxide containing up to 8 wt % “superstochiometric” water which is removed by heating to 300–350°C are defined. The formation of the magnesium basic carbonates by using distilled water containing dissolved carbon dioxide is observed.

Введение. Среди химических соединений особое внимание заслуживают полигидраты оксидов металлов, которые находят широкое применение для различных технологических целей. Полигидраты оксидов металлов характеризуются многообразием модификаций. Например, гидратированные оксиды алюминия, имея слоистую структуру, как отмечают авторы [1], могут существовать в виде оксигидроксидов $AlO(OH)$ – псевдобемит, бемит, гидроксидов $Al(OH)_3$ – байерит, гиббсит, гидраргилит. Слоистая структура характерна и для других гидратированных оксидов металлов. Известно [2], что полигидраты оксида магния так же, как и оксиды никеля, железа, имеют слоистую структуру типа брусита. Отмечено [3], что межплоскостные расстояния между слоями в структуре полигидратов оксидов металлов в зависимости от условий получения могут несколько изменяться в результате локализации в межслоевом пространстве молекул H_2O , которые могут удерживаться там за счет образования прочных водородных связей с кислородом OH^- -групп, координированных катионом. Автором [4] предложено такую воду называть «сверхстехиометрической» и относить ее применительно к гидроксидам металлов к неструктурной H_2O . Как отмечено в работах [5–7], наличие в гидратированных оксидах металлов «сверхстехиометрической» воды предопределяет возникновение носителей зарядов в электрическом поле вследствие протолитической диссоциации молекул H_2O , из-за чего возможно появление электрореологического эффекта (ЭРЭ) в электрореологических суспензиях (ЭРС). Согласно [8], ЭРЭ возникает под действием электрического поля в результате

увеличения предела текучести и эффективной вязкости суспензии.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы явилось исследование влияния условий получения полигидратов оксида магния на содержание «сверхстехиометрической» воды, которая может инициировать возникновение ЭРЭ в электрореологических суспензиях.

Образцы гидратированного оксида магния получали периодическим методом осаждения при следующем порядке смешения реагентов: раствор соли магния вводили в раствор осадителя, поскольку, как отмечено в работе [9], осадки полигидратов оксида магния, полученные при таком порядке смешения, являются гидрофильными из-за присутствия избытка OH^- -групп, которые, адсорбируясь на поверхности, ее гидрофилизуют. При получении осадков гидратированных оксидов магния варьировали концентрацию растворов, приготовленных из хлорида либо нитрата магния, температуру, расход (мл/мин) раствора соли магния. В качестве щелочного реагента использовали водный раствор аммиака, содержащий 25 мас. % NH_3 . Осаждение проводили при 20 и 70°C и интенсивном перемешивании до достижения значения рН среды 9,5–10,0. Свежеосажденные осадки, полученные при температуре 20°C, подвергали старению в течение 48 ч при температуре 70°C в жидкой фазе, которая образовалась в результате процесса осаждения. После старения осадка его отделяли от жидкой фазы на вакуум-филт্রে, осадок отмывали до отрицательной реакции на хлорид- или нитрат-ионы в промывных водах, затем сушили при температуре $(25 \pm 5)^\circ C$ до постоянной массы. Содержание воды, хлорид-, нитрат-ионов определяли весовым

методом, содержание MgO – комплексонометрическим, фазовый состав – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Кривые сушки строили на основании данных, полученных с помощью анализатора влажности MA 30 Sartorius. Термический анализ синтезированных продуктов осуществлялся с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500.

Основная часть. В основе процесса осаждения гидратированного оксида магния лежит реакция гидролиза соли магния, при этом образуются осадки, характеризующиеся различным составом и свойствами. Условия получения осадков гидратированного оксида магния и результаты их исследования представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, образец № 1 содержит 8,8 мас. % карбонат-ионов, что обусловлено наличием в дистиллированной воде растворенного углекислого газа, в результате чего возможно образование основных карбонатов магния. Согласно [10], переход от структуры гидроксида к структуре основной соли совершается за счет реакционноспособных промежуточных слоев путем замещения гидроксильных групп этих слоев на другие анионы. При образовании основных солей в структуре гидроксидов сохраняется симметрия расположения ионов металла, характерная для решетки соответствующего гидроксида. Вместе с тем происходит увеличение расстояний между катионами в зависимости от типа замещающего постороннего аниона, поэтому возможно как статическое распределение анионов с непрерывным переходом от состава гидроксида к составу основной соли, так и ограниченное замещение гидроксильных ионов. Ввиду локализации карбонат-ионов в структуре гидроксида магния, при осаждении

образца № 1 его рентгенограмма характеризуется наличием слабоинтенсивных размытых пиков, которые соответствуют пикам на рентгенограмме брусита (рис. 1).

Образец № 2, полученный из растворов на основе бидистиллята при таких же условиях как образец № 1, содержит 0,9 мас. % карбонат-ионов, на таком же уровне находится содержание CO₂ и в образце № 5. Для образцов № 3, 4 количество карбонатов не превышает 0,5 мас. % (табл. 1).

Определение степени гидролиза показало, что полное превращение соли магния в гидратированный оксид достигнуто только в случае использования нитрата магния, что обусловлено, как отмечено в [11], его более высокой гидролизуемостью, в случае использования хлорида магния степень гидролиза составляет 0,98–0,99.

Согласно стехиометрическому составу гидроксида магния Mg(OH)₂, в нем содержится 68,96 и 31,04 мас. % MgO и H₂O соответственно. По экспериментальным данным, состав образца № 4 практически соответствует стехиометрическому составу (табл. 1), в то время как другие образцы несколько отличаются как по содержанию MgO, так и H₂O. Из данных по потере массы образцами гидратированного оксида магния, высушенных при одинаковых условиях и нагретых до 850°C, следует, что максимальное содержание воды наблюдается у образца № 3 (табл. 1). Это указывает на присутствие в составе образца молекул «сверхстехиометрической» воды, количество которой в других образцах ниже и составляет 1,9; 0,5; 6,5 мас. % для образцов № 2, 4, 5 соответственно. Исходя из экспериментальных данных, рассчитан брутто-состав полученных образцов, который представлен в табл. 2.

Таблица 1

Условия получения осадков гидратированного оксида магния и результаты их исследования

Номер образца	Условия получения				Результаты исследования			
	Природа соли и концентрация раствора	Расход раствора соли магния, мл/мин	T, °C	Значение pH	Содержание, мас. %		Потеря массы при прокаливании, мас. %	Степень гидролиза
					MgO	CO ₂		
1	MgCl ₂ , 0,05 н.	50	20	10,0	60,7	8,8	37,4	0,98
2	MgCl ₂ , 0,05 н.	50	20	10,0	66,3	0,9	32,6	0,98
3	MgCl ₂ , 1,0 н.	3	20	10,0	59,3	0,4	39,1	0,98
4	Mg(NO ₃) ₂ , 1,0 н.	3	20	9,9	68,3	0,5	31,7	1,0
5	MgCl ₂ , 1,0 н.	3	70	9,7	62,6	0,8	37,1	0,99

Примечание. Образец № 1 осаждался из раствора на основе дистиллированной воды. Образцы № 2–5 осаждались из растворов на основе бидистиллята. Образец № 5 получен без стадии старения осадка в жидкой фазе.

Таблица 2
**Брутто-состав образцов
 полигидратов оксида магния**

Номер образца	Брутто-состав образцов
1	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,05\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,17\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
2	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,06\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,02\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
3	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,45\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,003\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$
4	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,015\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,015\text{CO}_2$
5	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \{0,23\text{H}_2\text{O}\} \cdot 0,004\text{CO}_2 \cdot 0,01\text{Cl}_2$

Примечание. { } – количество «сверхстехиометрической» воды.

Согласно брутто-составу, на 1 моль MgO приходится 1 моль химически связанной воды в виде OH⁻ групп и различное количество «сверхстехиометрической» неструктурной воды в виде адсорбированной и, по всей вероятности, локализованной в межслоевом пространстве слоистой структуры.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы № 2–5 имеют одинаковую рентгено-

грамму, представленную на рис. 1, которая, согласно набору значений межплоскостных расстояний, идентична рентгенограмме гидроксида магния, имеющего слоистую структуру брусита. Девиватограмма образца № 3 приведена на рис. 2, на которой присутствуют два эндотермических эффекта в интервале температур 30–360 и 360–560°C с минимумами при 130 и 430°C соответственно.

Первый эндотермический эффект может быть обусловлен отщеплением «сверхстехиометрической» воды, которая локализована в межслоевом пространстве и адсорбирована на поверхности частиц, а эндотермический эффект с минимумом при 430°C связан с отщеплением химически связанной воды в виде OH⁻ групп, координированных катионом.

Согласно термогравиметрической кривой ТГ (рис. 2), в интервале температур 30–360°C потеря массы составляет 7,7 мас. %, а при 360–560°C – 31,0 мас. %, что практически соответствует 1 моль химически связанной H₂O на 1 моль MgO в исследуемом образце.

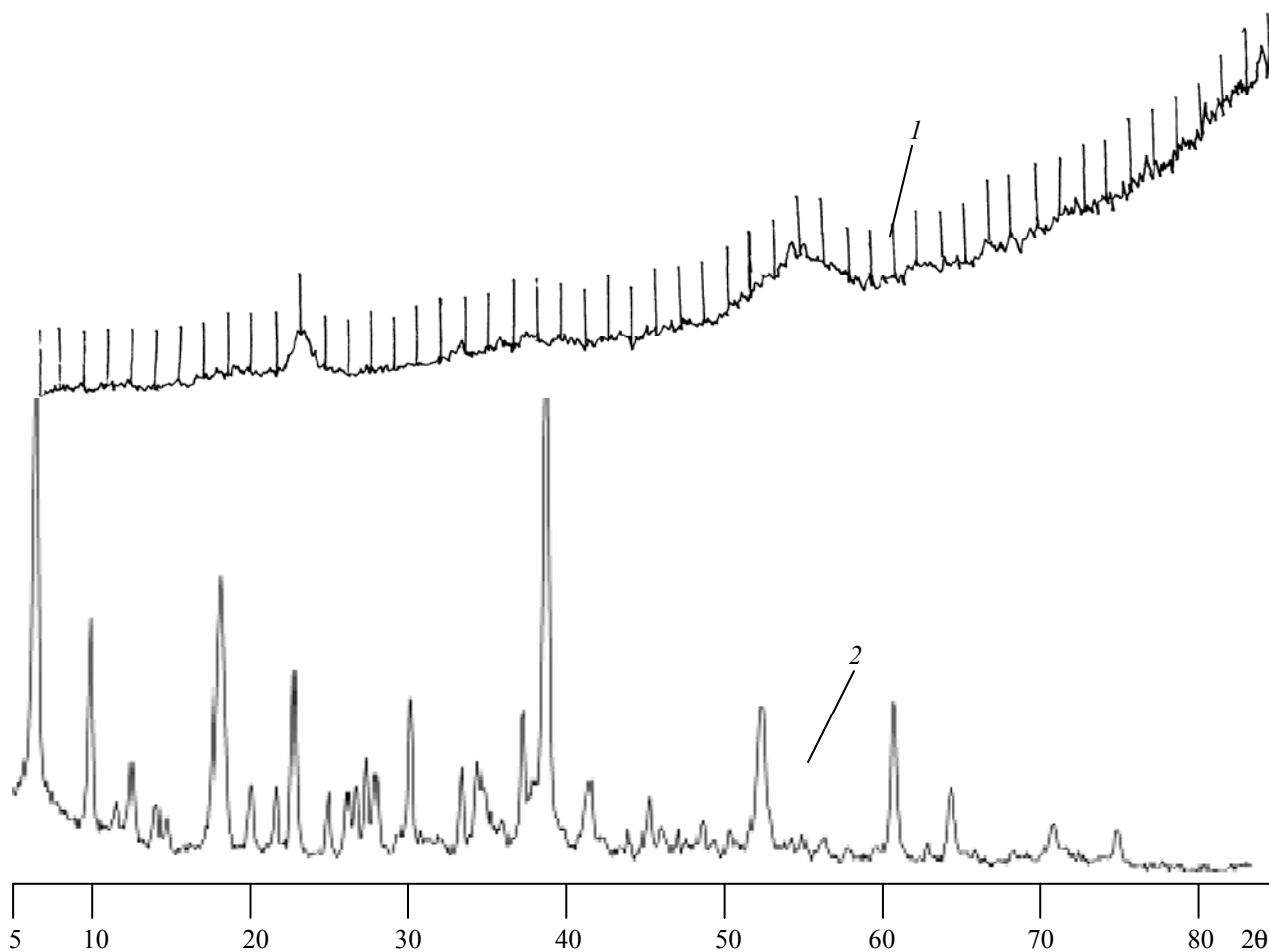


Рис. 1. Рентгенограммы полигидратов оксида магния:
 1 – рентгенограмма образца № 1;
 2 – рентгенограмма образца № 3 (табл. 2)

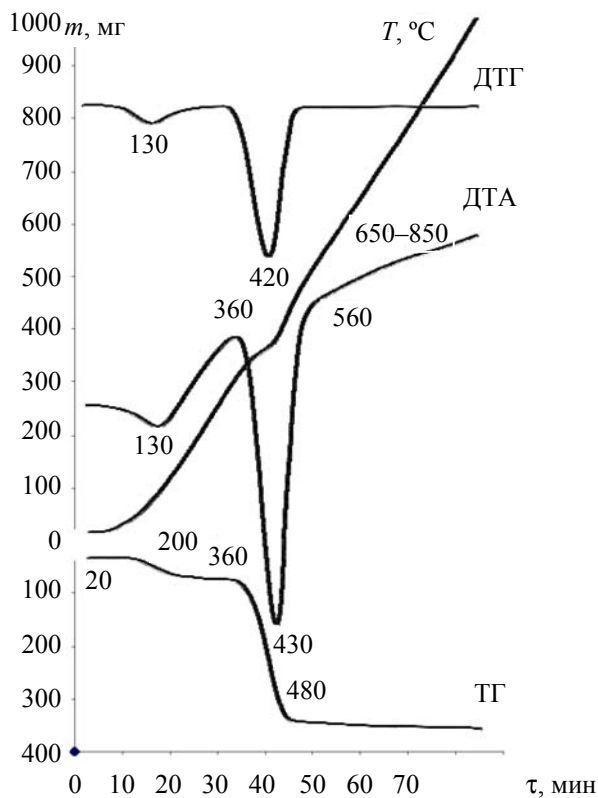


Рис. 2. Дериватограмма гидратированного оксида магния

Для изучения характера термического обезвоживания образцов гидроксида магния получены экспериментальные данные потери массы образцами № 1–5 в политермическом режиме в интервале температур 30–850°C (рис. 3). Как видно из рисунка, ход кривых для образцов № 2–5 идентичный, наблюдаются две точки перегиба: первая точка при температуре 300°C,

вторая – 550°C. Химически связанная вода, как уже было отмечено, начинает отщепляться при температуре 300–350°C. При температуре от 30 до 350°C потеря массы образцами составляет 3,7; 7,7; 4,65; 8,29 мас. % для образцов № 2–5 соответственно. При этом для образцов № 2 и 4 масса удаляемой H₂O в интервале температур 100–300°C не превышает 2,5 мас. %, для образцов № 3 и 5 значительно выше и составляет 5,6 и 5,0 мас. % соответственно. Данные результаты явились основанием для предположения, что, во-первых, в образцах имеется «сверхстехиометрическая» вода, которая локализована в межслоевом пространстве слоистой структуры брусита и прочно удерживается за счет образования водородных связей с кислородом химически связанных ОН-групп; во-вторых, ее количество определяется условиями синтеза, т. е. концентрацией растворов реагентов и скоростью осаждения. Адсорбированная H₂O, скорее всего, удаляется при температурах не выше 100°C, и ее содержание находится на уровне 2–4 мас. %, что следует из кривых сушки (рис. 4). С повышением температуры до 130°C масса отщепляемой воды увеличивается и достигает 3,1 и 5,7 мас. % для образцов № 3 и 5 соответственно. Однако масса воды, оставшейся в составе образцов, выдержанных при 130°C в изотермических условиях, превышает расчетное содержание H₂O в Mg(OH)₂.

Наличие в полигидратах оксида магния неструктурной «сверхстехиометрической» воды, которая может быть активатором электрореологического эффекта, дает возможность предположить, что данное соединение, полученное при заданных условиях, может быть использовано в качестве наполнителей ЭРС.

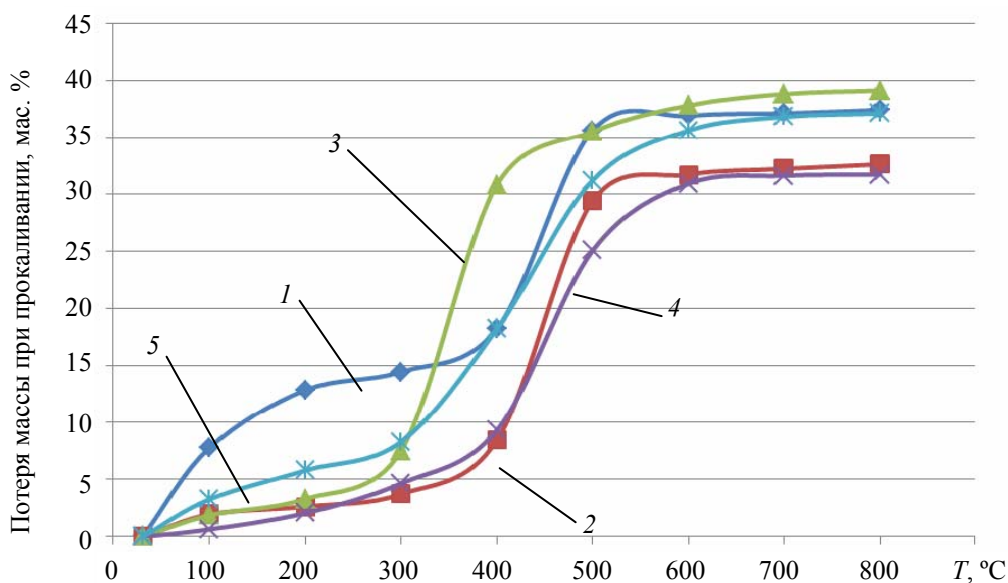


Рис. 3. Кривые потери массы гидратированными оксидами магния:
1–5 – кривые потери массы образцами № 1–5 соответственно

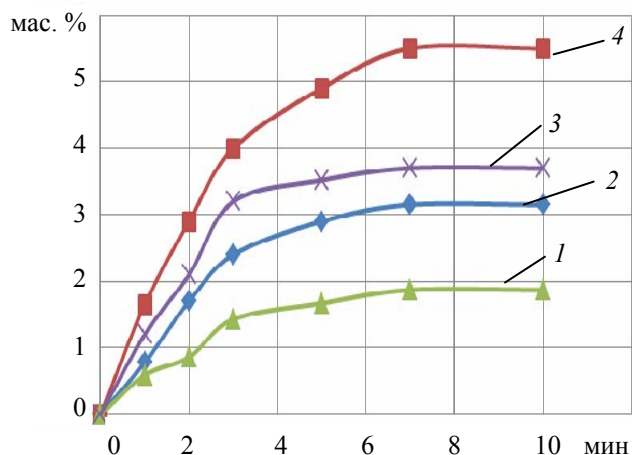


Рис. 4. Кривые сушки для полигидратов оксида магния: 1, 3 – при 100°C; 2, 4 – при 130°C для образцов № 3, 5 соответственно

Заключение. Показано влияние условий получения гидроксида магния на его состав, в частности содержание неструктурной «сверхстехиометрической» воды, а также CO_3^{2-} .

Установлены условия осаждения гидратированного оксида магния (расход реагентов, концентрация растворов, температура), при которых образуются осадки, содержащие до 8 мас. % «сверхстехиометрической» воды, которая удаляется при нагревании до температуры 300–350°C и может являться активатором электрореологического эффекта в ЭРС.

Отмечено образование основных карбонатов магния при использовании дистиллированной воды, содержащей растворенный углекислый газ.

Литература

1. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия / В. П. Исупов // Журнал структурной химии. – 1999. – № 5. – С. 832–848.

2. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 206 с.

3. Липпенс, Б. К. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. К. Липпенс, И. И. Стегерда; под ред. Б. Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 232 с.

4. Исследование реальной структуры игольчатого гетита, образующегося на стадии старения осадков при производстве катализаторов / О. П. Криворучко [и др.] // Кинетика и катализ. – 1974. – № 5. – С. 1323–1327.

5. Ещенко, Л. С. Влияние температуры на электрореологический отклик диэлектрических суспензий на основе водосодержащего наполнителя / Л. С. Ещенко, Е. В. Коробко, Н. А. Бедик // Инженерно-физический журнал. – 2009. – № 4. – С. 10–15.

6. Коробко, Е. В. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе водосодержащего наполнителя / Е. В. Коробко, Л. С. Ещенко, Н. А. Бедик // Коллоидный журнал. – 2007. – № 2. – С. 201–205.

7. Бедик, Н. А. Структурно-реологические свойства термоустойчивых электрочувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Бедик; НАН Беларуси. – Минск, 2012. – 30 с.

8. Коробко, Е. В. Электроструктурированные (электрореологические) жидкости: особенности гидромеханики и возможности использования / Е. В. Коробко. – Минск: ИТМО АН Беларуси, 1996. – 142 с.

9. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Навук. думка, 1972. – 153 с.

10. Feitknecht, W. Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution / W. Feitknecht, P. Schindler // Pure Appl. Chem. – 1963. – № 6. – P. 130–192.

11. Чалый, В. П. Влияние условий осаждения на содержание воды и кажущийся объем осадков гидроокисей металлов / В. П. Чалый, В. Т. Зоря, З. Я. Макарова // Журнал неорганической химии. – 1965. – № 1. – С. 265–267.

Поступила 11.03.2012