

УДК 546.62+661.183.82

Е. В. Махрова, ассистент (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Установлено влияние условий получения гидратированного оксида алюминия на его химический и фазовый состав, а именно значение pH реакционной среды. Определены значения pH реакционной среды, при которых возможно образование тригидроксидов и оксигидроксидов алюминия с различными кристаллическими структурами. Отмечены особенности формирования кристаллической структуры гидратированных оксидов алюминия по механизму «ориентированного наращивания».

The influence of conditions for obtaining a hydrated aluminium oxide on its chemical and phase composition namely the pH of reaction medium is established. The pH of the reaction medium in which aluminium trihydroxides and oxyhydroxides with various crystal structures can be formed is determined. Features of formation of the crystal structure of hydrated aluminium oxides on the mechanism of „oriented building” are pointed.

Введение. Благодаря разнообразию химических и физических свойств некоторые химические соединения являются «универсальными» для самых различных областей промышленности. Ярким представителем таких соединений считается гидратированный оксид алюминия. Он используется при очистке воды, в медицине, в качестве адъюванта при изготовлении вакцин, антипирена (подавителя горения) в пластиках и других материалах. Известно применение данного соединения в катализаторах, абсорбционной технике, как наполнителя электрореологических суспензий. В последнее время гидратированные оксиды алюминия представляют интерес в качестве слоистой матрицы для получения сложных соединений с комплексом свойств путем интеркаляции. Существует несколько различных модификаций гидратированных оксидов алюминия. В литературе [1] имеются сведения о трех модификациях тригидроксида алюминия $Al(OH)_3$ – гиббсит (гидрагиллит), байерит и нордстрандит и двух модификациях оксигидроксида алюминия $AlO(OH)$ – бемит и псевдобемит. Несмотря на одинаковый химический состав, данные модификации различаются своей структурой и, как следствие, имеют отличные свойства. Формирование определенного типа структуры зависит от условий получения. В литературе [2–4] описано много способов получения гидратированных оксидов алюминия различных модификаций и показаны особенности их образования и формирования на стадиях химического осаждения, старения и сушки. Однако эти данные разрознены и в некоторых случаях противоречивы, что связано, скорее всего, с переменным составом гидратированных оксидов алюминия, образующихся при химическом осаждении. В то же время состав и структура гидратированных оксидов алюминия предопределяют практическое

применение данных соединений. В связи с этим целью данной работы явилось получение гидратированных оксидов алюминия заданного состава и структуры как основы для получения интеркаляционных соединений.

Гидратированные оксиды алюминия получали непрерывным способом осаждения. В качестве исходных алюминийсодержащих реагентов использовали растворы алюмината натрия с соотношением $Na_2O : Al_2O_3$, равным 1,93, и растворы солей алюминия, в качестве осадителя – растворы азотной кислоты или щелочи. Варьируемыми параметрами при осаждении являлись значение pH реакционной среды, концентрация реагентов и температура. Полученные осадки подвергали старению как при комнатной, так и при повышенной температуре, затем отфильтровывали на вакуум-фильтре, отмывали и сушили до постоянной массы при температуре $70^\circ C$. Содержание воды определяли гравиметрическим методом, Al_2O_3 – комплексометрическим, фазовый состав – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия).

Основная часть. Условия получения и состав осадков приведены в таблице. При взаимодействии алюминийсодержащего реагента с осадителем образуются осадки гидратированного оксида алюминия, отличающиеся фазовым составом и мольным соотношением $Al_2O_3 : H_2O$. Как показали экспериментальные данные, тип и форма осадков гидратированных оксидов алюминия зависят от условий химического осаждения. При осаждении из раствора алюмината натрия образуется осадок, который отстаивается и характеризуется высоким значением коэффициента фильтрации, при осаждении из раствора соли алюминия формируется гелеобразный осадок, который практически не отстаивается.

Условия получения гидратированных оксидов алюминия и результаты их исследования

Номер образца	Условия синтеза					Результаты исследования			
	Алюминий-содержащий реагент	Осадитель	Температура осаждения, °С	рН	Температура старения, °С	Содержание, мас. %		Фазовый состав	Молярное соотношение $Al_2O_3 : H_2O$
						Al_2O_3	H_2O		
1	Раствор $NaAlO_2$ с соотношением $Na_2O : Al_2O_3 = 1,93$	HNO_3 35 мас. %	20	8,0–8,5	100	75,4	24,6	Псевдобемит $AlOОН$	1 : 1,8
2			20	10,0–10,5	20	62,8	37,1	Байерит $Al(OH)_3$	1 : 3,3
3			20	12,0–12,5	20	65,4	34,5	Гиббсит $Al(OH)_3$	1 : 3,0
4			80	12,0–12,5	–	78,8	21,2	Бемит $AlOОН$	1 : 1,5
5	Раствор $Al(NO_3)_3$ с концентрацией 1 М	NH_4OH 25 мас. %	20	8,0–8,5	100	74,3	25,7	Псевдобемит $AlOОН$	1 : 1,9
6			20	10,0–10,5	20	62,4	37,8	Байерит $Al(OH)_3$	1 : 3,4
7		NaOH 1 М	20	12,0–12,5	20	65,9	34,1	Гиббсит $Al(OH)_3$	1 : 2,9
8			80	12,0–12,5	–	77,2	22,9	Бемит $AlOОН$	1 : 1,7

Как отмечают авторы [5], образование осадков при химическом осаждении из растворов солей поливалентных металлов осуществляется следующим образом: в начале взаимодействия происходит образование мономера, в котором катион алюминия является координационно ненасыщенным. Увеличение координационного числа алюминия происходит при взаимодействии мономеров, в результате чего образуются димеры, но даже в составе димеров оба катиона алюминия являются координационно ненасыщенными. Данное обстоятельство является движущей силой для дальнейшего объединения димеров в более сложные структуры, что приводит к образованию неорганического полимера.

Такие процессы протекают при зарождении твердой фазы как в кислой, так и в щелочной среде. Однако в зависимости от условий осаждения гидратированного оксида алюминия, образующиеся мономеры отличаются взаимным расположением катионов алюминия и ОН-групп, что приводит к образованию различных по строению полимеров. Образовавшиеся полимеры разориентированы в реакционном пространстве, и в связи с этим осадок является рентгеноаморфным. Исключением являются осадки, полученные осаждением при значении рН реакционной среды 12,0–12,5 из нагретых до 80°C растворов (образцы № 4 и 8). На рентгенограмме данных образцов (рис. 1, кривая 4) присутствуют дифракционные максимумы, указывающие на наличие кристаллической фазы, которая соответствует оксигидроксиду алюминия

со структурой бемита. Образование кристаллической фазы на стадии осаждения обусловлено тем, что при повышении температуры процессы гидролитической кристаллизации, рекристаллизации протекают более интенсивно.

Формирование фазового состава других осадков происходит на стадии старения. В соответствии с экспериментальными данными главным параметром, влияющим на фазовый состав продуктов, является значение рН осаждения. Согласно рентгенографическим исследованиям, фазовый состав образцов, которые получены осаждением при значении рН реакционной среды 10,0–10,5, соответствует гидратированному оксиду алюминия со структурой байерита (рис. 1, кривая 2). Образцы № 3 и 7 идентифицированы как гидратированные оксиды алюминия со структурой гиббсита (рис. 1, кривая 3). Следует отметить, что гидратированные оксиды алюминия со структурой байерита и гиббсита кристаллизуются в результате старения при температуре 20°C. При значении рН 8,0–8,5 и старении при температуре 100°C образуется осадок, фазовый состав которого отвечает оксигидроксиду алюминия. Рентгенограмма для образцов № 1 и 5 (рис. 1, кривая 1) не имеет ярко выраженных рефлексов, они являются нечеткими и размытыми, что указывает на слабую окристаллизованность полученных соединений. По результатам рентгенографических исследований установлено, что дифракционные максимумы на данной рентгенограмме характерны для соединения $AlOОН$ со структурой псевдобемита.

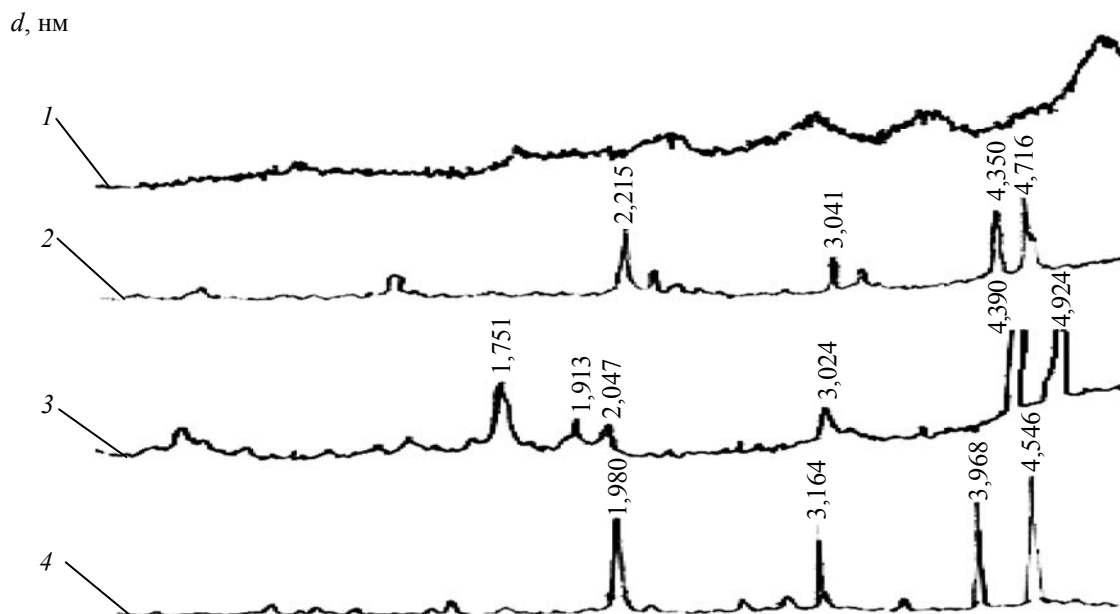


Рис. 1. Рентгенограммы образцов гидратированного оксида алюминия:
 1 – образцы № 1 и 5; 2 – образцы № 2 и 6; 3 – образцы № 3 и 7; 4 – образцы № 4 и 8

Как отмечают авторы [6], процесс кристаллизации гидратированного оксида алюминия происходит на стадии старения по механизму «ориентированного наращивания». Согласно данному механизму, полимеры гидратированного оксида алюминия под действием водородных сил объединяются в первичные частицы. Сближение полимеров способствует вытеснению воды из пространства между ними, что приводит к их упорядочению. Полимеры при этом частично дегидратируются и распадаются. Кристаллизация становится возможной после достижения некоторой степени обезвоживания, и она происходит в пределах объема отдельных первичных частиц за счет продуктов распада полимерной структуры, а не путем растворения одних частиц и переноса кристаллообразующего вещества через маточный раствор к другим. После достижения в осадках «критической» степени упорядочения становится возможным образование и рост кристаллов. Это происходит за счет того, что на краях первичных частиц присутствуют Al-OH-группы, которые способны присоединять другие первичные частицы к определенной грани растущего кристалла. Согласно [7], при кристаллизации оксигидроксидов алюминия между полимерами присутствуют инертные анионы кислорода, из-за чего снижается способность к вытеснению молекул воды из пространства между сближающимися полимерами. Поэтому оксигидроксиды алюминия содержат в межслоевом пространстве значительно большее количество молекул воды по сравнению с тригидроксидами. Как показано в [8],

псевдобемит и бемит состоят из одинаковых пакетов, но отличаются величиной межслоевого расстояния и, как следствие, количеством межслоевой воды. Поэтому рентгенограмма псевдобемита (рис. 1, кривая 1) по сравнению с рентгенограммой бемита (рис. 1, кривая 4) имеет ряд особенностей: уширение линий, перераспределение интенсивности пиков, смещение первого максимума в сторону меньших углов. Молекулы межслоевой воды образуют водородную связь с кислородом OH-групп, координированных катионом, и поэтому отщепление данных молекул воды может происходить вплоть до начала удаления структурных OH-групп. Это подтверждается результатами термических исследований (рис. 2). Ход кривых потери массы для образцов со структурой оксигидроксида отличен от хода кривых потери массы образцами, химический и фазовый состав которых отвечает тригидроксидам алюминия. Так, для образцов № 5 и 8 потеря массы в интервале температур 70–300°C составляет 10,1 и 7,9 мас. % соответственно. Большая потеря массы образцами оксигидроксидов алюминия до 300°C, вероятно, обусловлена присутствием молекул адсорбированной и межслоевой воды, о чем упоминалось выше. При повышении температуры термообработки выше 300°C наблюдается резкий скачок потери массы для всех образцов. Это связано с отщеплением структурных OH-групп. Потеря массы образцами № 5 и 8 в температурном интервале 300–800°C составляет 15,6 и 15,1 мас. %, что соответствует теоретическому содержанию воды в составе оксигидроксида (15,0 мас. %).

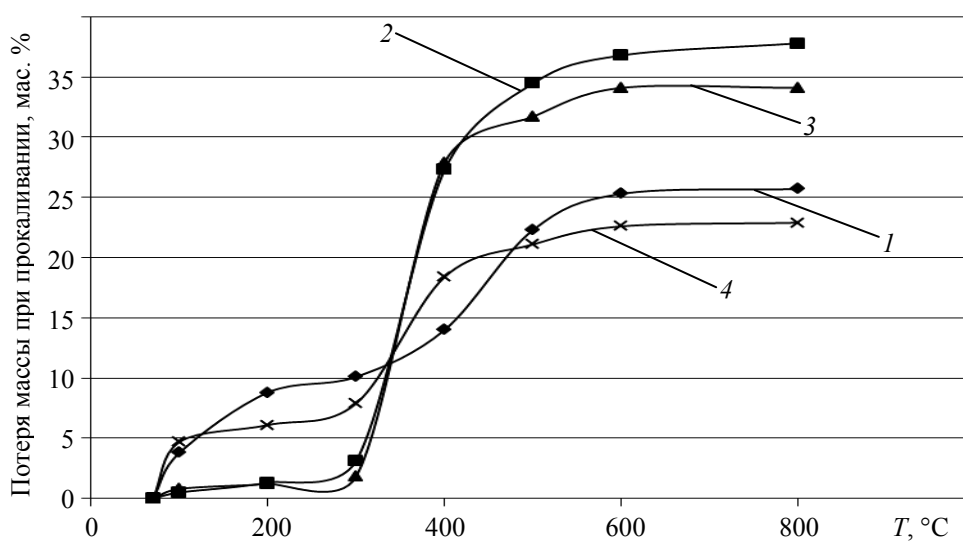


Рис. 2. Кривые потери массы гидратированными оксидами алюминия:

1–4 – кривые потери массы образцами № 5–8 соответственно

Молекулы адсорбированной воды, скорее всего, удаляются при температуре до 100°C. Потеря массы образцами № 4 и 8 до 100°C составляет 3,8 и 4,7 мас. % соответственно. Таким образом, в образцах оксигидроксидов № 4 и 8 содержится соответственно 6,3 и 3,2 мас. % межслоевой воды. Образцы № 6 и 7 при температуре до 300°C теряют 3,0 и 1,9 мас. % соответственно. Общая потеря массы образцами № 6 и 7 составляет 37,8 и 34,1 мас. % соответственно, что указывает на незначительное содержание «неструктурной» воды.

Заключение. Показано, что основным параметром, влияющим на фазовый и химический состав гидратированных оксидов алюминия, является значение pH реакционной среды и условия старения. Установлены значения pH реакционной среды, при которых возможно образование тригидроксидов и оксигидроксидов алюминия с различными кристаллическими структурами. Отмечены особенности формирования кристаллической структуры гидратированных оксидов алюминия по механизму «ориентированного наращивания».

Литература

1. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Навук. думка, 1972. – 153 с.
2. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия / В. П. Исупов //

Журнал структурной химии. – 1999. – № 5. – С. 832–848.

3. Павлова-Вережкина, О. Б. Синтез высокодисперсного золя бемита гидролизом метилцеллозольвата алюминия / О. Б. Павлова-Вережкина, Е. Д. Политова, В. В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2000. – № 4. – С. 515–518.

4. Конаков, Е. В. Структура золь моногидроксида алюминия в форме псевдобемита / Е. В. Конаков, Л. Б. Прохорова, О. М. Меркушев // Коллоидный журнал. – 1987. – № 4. – С. 769–772.

5. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакции / Г. Д. Чукин. – М.: Принта, 2012. – 288 с.

6. Дзисько, В. А. Формирование гидроокиси алюминия при старении / В. А. Дзисько, А. С. Иванова, Г. П. Вишнякова // Кинетика и катализ. – 1976. – № 2. – С. 483–490.

7. Буянов, Р. А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко // Кинетика и катализ. – 1976. – № 3. – С. 765–775.

8. Бедик, Н. А. Структурно-реологические свойства электро-чувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Бедик. – Минск, 2012. – 26 с.

Поступила 27.02.2013