

УДК 544.424.4+661.634.2

EDN UQQEQD

Влияние активности гидроксида алюминия на синтез кислого фосфата алюминия

Н.В. Филатова*, Н.Ф. Косенко, А.С. Артюшин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

*E-mail: zyanata@mail.ru

Аннотация. Промышленное применение растворов кислого фосфата алюминия в качестве связующего зачастую ограничено их низкой стабильностью при хранении, особенно при $P/Al < 3.0$. Важнейшим фактором устойчивости фосфатных связок является степень их однородности, достигаемой в процессе синтеза. Внимание к степени прозрачности связок обусловлено тем, что взвешенные частицы представляют собой зародыши для последующей спонтанной поликонденсации, а следовательно, к нерегулируемому затвердеванию дисперсии при хранении. С помощью нефелометрии показано, что при фиксированной длительности синтеза максимальную однородность имели связки, полученные при растворении гиббсита после обработки при 200-250 °C (Г200, Г250) и байерита в ортофосфорной кислоте (ОФК). Методом ИК-спектрального анализа показано, что составы жидкой фазы и осадка различались независимо от температуры термообработки гиббсита, а значит, фильтрация способна нарушить заданное соотношение P/Al . Следовательно, в ходе синтеза целесообразно добиваться максимально полного растворения вещества, вводящего Al_2O_3 , в том числе и за счет повышения реакционной способности последнего. Сравнительно быстрое растворение Г200, Г250 и байерита в ОФК могло свидетельствовать об их повышенной химической активности.

Ключевые слова: дигидрофосфат алюминия, алюмофосфатная связка, гиббсит, байерит, однородность связки.

The effect of aluminium hydroxide activity on the acid aluminium phosphate synthesis

N.V. Filatova*, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky pr., Ivanovo, 153000, Russia

*E-mail: zyanata@mail.ru

Abstract. The industrial use of acid aluminum phosphate solutions is often limited by their low storage stability, especially at $P/Al < 3.0$. The most important factor in the phosphate binder's stability is the degree of their homogeneity achieved in the process of synthesis. The attention to the degree of binder's transparency is due to the fact that suspended particles are nuclei for subsequent spontaneous polycondensation, and therefore to unregulated solidification of a dispersion during storage. An undesirable result of this is a significant reduction in the binder's survivability. The nephelometry showed that at a fixed synthesis duration, the binders obtained by dissolving gibbsite after treatment at 200-250 °C (G200, G250) and bayerite in orthophosphoric acid (OPA) had the maximum homogeneity. IR spectra showed that the compositions of the liquid phase and the precipitate differed regardless of the gibbsite heat treatment temperature, which means that filtration is able to violate the specified P/Al ratio. Therefore, during synthesis, it is advisable to achieve the most complete dissolution of the substance introducing Al_2O_3 , including by increasing the reactivity of the latter. The relatively rapid dissolution of G200, G250 and bayerite in the OPA solutions could indicate their increased chemical activity.

Keywords: aluminum dihydrogen phosphate, aluminum phosphate binder, gibbsite, bayerite, binder homogeneity.

1. Введение

Среди алюмофосфатных связок (АФС) выделяется дигидрофосфат алюминия $Al(H_2PO_4)_3$ (ДГФА), который признан одним из наиболее эффективных связующих веществ из-за его хорошей механической и адгезионной прочности, высокой растворимости в воде, абразивной и коррозионной стойкости, способности реагировать с основным и амфотерным сырьем при низких температурах [1]. Это нетоксичное и экологически чистое цементирующее вещество широко используют в высокотемпературных клеях, керамике, огнеупорах, композитах, антикоррозионных покрытиях [2]. Получена керамика из пористого карбида кремния (SiC) [3] и SiO_2 [4] на основе ДГФА. 3D-печать керамических структур со сверхнизкой усадкой из Al_2O_3 реализуются за счет введения ДГФА в качестве керамического прекурсора [5]. Оценены горючесть и распространение огня в смешанном геополимере из летучей золы и метаксаолина с добавлением ДГФА и фосфата алюминия $AlPO_4$ [6]. В работе [7] оценен потенциал кислых растворов фосфата алюминия для улучшения характеристик каолинфосфатных геополимерных вяжущих, полученных при комнатной температуре.

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Промышленное применение растворов кислого фосфата алюминия зачастую ограничено их низкой стабильностью при хранении, особенно при $P/Al < 3.0$. Из раствора с P/Al от 2 до 3 белый осадок выпадал через несколько дней/недель хранения. Раствор с отношением $P/Al \geq 3$, стабилен в течение длительного времени [8-10]. В данной работе сделана попытка сравнить использование различных форм $Al(OH)_3$: байерита и гиббсита, имеющих различную реакционную способность, в синтезе АФС с соотношением P/Al 3,0, а также поведение приготовленных связок.

3. Методы и материалы исследования

Использовали реагенты: 85 % ортофосфорную кислоту (ОФК) H_3PO_4 , гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (гиббсит), а также байерит $Al(OH)_3$, синтез и характеристика которого описаны ранее [11]. Байерит использовали для синтеза АФС без дополнительной обработки, а гиббсит подвергали термообработке при 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 и 550 °С. Термообработанные образцы обозначили соответственно Г50, Г100, Г150, Г200, Г250, Г300, Г350, Г400, Г450, Г500 и Г550.

Термический анализ (ТГ/ДСК) выполняли с использованием NETZSCH STA 449F5 Jupiter. ИК-спектры получили на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet"). Рентгенофазовый анализ осуществляли на установке ДРОН-6 с медным анодом. Мутность связок оценивали с помощью нефелометра 2100 AN (НАСН).

Для приготовления АФС кислоту разбавляли дистиллированной водой до 65 %, нагревали ее на водяной бане до 85 °С, а затем, продолжая нагревание и непрерывное перемешивание, порционно вносили гидроксид Al в количестве, обеспечивающем молярное отношение P/Al 3.0. Длительность синтеза составляла 1 ч. Охлажденные естественным путем связки хранили в хорошо закрытых сосудах.

4. Полученные результаты

При растворении байерита в ОФК по приведенной выше методике была получена вязкая прозрачная жидкость, тогда как использование термообработанного гиббсита давало неоднозначные результаты: их мутность существенно различалась. Для ее количественной оценки были проведены нефелометрические измерения (рисунок 1).

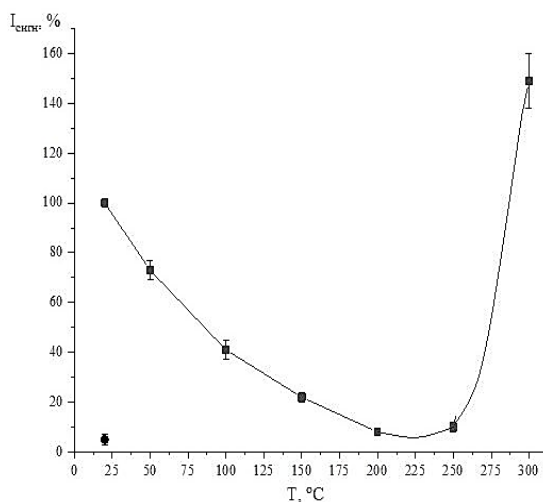


Рисунок 1. Относительная интенсивность сигнала нефелометра для АФС, полученных в сопоставимых условиях с использованием гиббсита, обработанного при разных температурах. В левом нижнем углу точка для АФС на основе байерита.

Внимание к степени прозрачности связок обусловлено тем, что взвешенные частицы представляют собой зародыши для последующей спонтанной поликонденсации, а следовательно, к нерегулируемому затвердеванию дисперсии в процессе хранения. Нежелательным результатом этого является значительное сокращение срока живучести связок, что подчас делает невозможным их практическое применение.

Быструю растворимость байерита в ОФК можно, по-видимому, объяснить высокой реакционной способностью свежееосажденного реагента.

Для всех синтезированных связок получены тождественные дифрактограммы, показывающие, что связки с молярным соотношением $P/Al=3.0$ представляют собой монофазный дигидрофосфат алюминия. Кривые ТГ и ДСК для АФС, полученной на основе гиббсита, указывают на ступенчатые превращения дигидрофосфата алюминия в триполифосфат $AlH_2P_3O_{10}$, а затем в низкотемпературный моноклинный метафосфат $B-Al(PO_3)_3$, устойчивый до 550-600 °С, и $A-Al(PO_3)_3$ (кубический). Характер термограмм для связок, полученных исходя из гиббсита с разной степенью дегидратации, оставался неизменным. Полученная последовательность превращений не противоречит литературным данным.

Были сняты ИК-спектры связок, полученных растворением в ОФК термообработанного гиббсита. Для этого связки разделяли фильтрацией на жидкую и твердую фазы, которые анализировали по отдельности. Анализ спектров показал идентичный характер распределения полос независимо от температуры обработки гиббсита, однако выделяющаяся твердая фаза отличалась по составу от жидкой, а значит, фильтрация способна нарушить заданное соотношение P/Al , и желаемые характеристики связки могут быть не достигнуты. Следовательно, в ходе синтеза целесообразно добиваться максимально полного растворения вещества, вводящего Al_2O_3 , в том числе и за счет повышения реакционной способности последнего. Из изученных алюмосодержащих компонентов к наиболее активным могут быть отнесены байерит и гиббсит, предварительно подвергнутый термообработке при 200-250 °С.

5. Выводы

Изучено влияние вида алюмосодержащих компонентов, используемых для синтеза алюмофосфатной связки: байерита и гиббсита, предварительно подвергнутого термообработке при 50-550 °С, на степень однородности АФС, от которой в значительной степени зависит ее время живучести. С помощью нефелометрии установлено, что при фиксированной длительности синтеза минимальная степень мутности достигалась при растворении гиббсита после обработки при 200-250 °С и байерита в ортофосфорной кислоте. Методом ИК-спектрального анализа показано, что составы жидкой фазы и осадка различались независимо от температуры термообработки гиббсита, а значит, фильтрация способна нарушить заданное соотношение P/Al .

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Luz A.P. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects / A.P. Luz, D.T. Gomes, V.C. Pandolfelli // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – N. 7. – P. 9041-9050. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.276>
2. Cao X. Robust, thermally insulating, and high-temperature resistant phosphate-enhanced mullite fiber porous ceramic composites / X. Cao, K. Zhao, L. Wang, et al. // *Ceramics International*. – 2024. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.097>
3. Li Y. Fabrication of porous silicon carbide ceramics at low temperature using aluminum dihydrogen phosphate as binder / Y. Li, L. Chen, L. Hong et al. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 785. – P. 838–845. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.114>
4. Khamkongkao A. Effect of phosphate compound on physical and mechanical properties of SiO₂ ceramic // A. Khamkongkao, A. Bootchanont, W. Klysubun et al. // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 1356–1362. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.253>
5. Xu X. Direct ink writing of aluminum-phosphate-bonded Al₂O₃ ceramic with ultra-low dimensional shrinkage // X. Xu, J. Zhang, P. Jiang [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – P. 864–871. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.168>
6. Zulkifly K. Elevated-Temperature Performance, Combustibility and Fire Propagation Index of Fly Ash-Metakaolin Blend Geopolymers with Addition of Monoaluminium Phosphate (MAP) and Aluminum Dihydrogen Triphosphate (ATP) / K. Zulkifly, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming et al. // *Materials*. – 2021. – V. 14. – Art. 1973. <https://www.doi.org/10.3390/ma14081973>
7. Djobo J.N. Preparation of acid aluminum phosphate solutions for metakaolin phosphate geopolymer binder / J.N. Djobo, R. Nkwaju // *RSC Advances*. – 2021. – V. 11. – Art. 32258. <https://www.doi.org/10.1039/d1ra05433c>

8. Tricot G. Effect of the P/Al Molar Ratio and Heating Rate on the Composition of Alumino-Phosphate Binders / G. Tricot, H. Hu, A. Beaussart et al. // *Materials*. – 2022. – V. 15. – Art. 2337. <https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.046>
9. Wang Q. Destabilization mechanism of acid aluminum phosphate solution: Effects of P/Al ratio, concentration and boron doping / Q. Wang, D. Jia, W. Duan et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – V. 683. – Art. 132968. <https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132968>
10. Rousseau, G. Further insights on the thermal degradation of aluminum metaphosphate prepared from aluminum dihydrogen phosphate solution / G. Rousseau, L. Montagne, F.O. Méar // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – N. 9. – P. 4970-4976. <https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.023>
11. Filatova N.V. The physicochemical analysis of bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformation / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin – *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* – 2021. – V. 14. – N. 4. – P. 527–538. <https://www.doi.org/10.17516/1998-2836-0260>