

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЕМИТА, ПОЛУЧАЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

А. Х. Хайри, А. Ю. Омаров

Реферат: Выполнен сравнительный анализ осадка оксида алюминия, полученного при производстве водорода и промышленно производимого оксида алюминия, получаемого по методу Байера ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ГОСТ 11841 – 76). Фазовый состав и морфологию частиц осадка изучали с помощью рентгенофазового и петрографического анализа. Для оценки распределения частиц оксида по размерам применяли электроакустический метод и метод лазерной дифракции. Насыпную массу и текучесть порошковых проб рассчитывали по результатам взвешивания их заданных объемов, а также по времени истечения из стальной воронки.

Ключевые слова: гидраты оксида алюминия, рентгенофазовый анализ, петрография, электроакустический метод, реологические свойства

Введение

Современная промышленность остро нуждается в композиционных материалах, обладающих особыми свойствами, не требующих больших экономических затрат и находящие широкое применение в различных сферах производства. К таким материалам можно отнести оксиды и гидроксиды алюминия, обладающие уникальными свойствами и используемые для получения керамики, адсорбентов для обезвоживания жидкостей и газов, компонентов и носителей при синтезе многих металлических и оксидных катализаторов, в том числе для процессов переработки нефти и газов, а также в производстве машиностроительных и медицинских материалов. Свойства оксида и гидроксида алюминия зависят от физических свойств исходного материала и влияют на структуру конечного материала.

При получении водорода по методу, описанному в [1], в качестве отхода образуется порошок гидроксида алюминия, изучению свойств которого посвящена данная работа.

Изучение свойств гидратов оксида алюминия

Было изучено два вида порошковых проб: осадок гидроксида алюминия, полученный при производстве водорода по методу [1], – проба 1, и промышленно производимый оксид алюминия, полученный по методу Байера ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ГОСТ 11841–76, классификация – чда, Донецкий завод химических реактивов), – проба 2. Пробу 2 анализировали для получения сравнительных данных.

Фазовый состав и морфологию частиц осадка изучали с помощью рентгенофазового и петрографического анализов. Для оценки распределения частиц оксида по размерам применяли электроакустический метод и метод лазерной дифракции. Насыпную массу и текучесть порошковых проб рассчитывали по результатам взвешивания их заданных объемов, а также по времени истечения из стальной воронки.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Этот анализ проводили на установке ДРОН-3 по стандартной методике [2]. Съемку дифракто-

грамм вели на CuK_α отфильтрованном излучении (фильтр – никелевый) при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки *ASTM*.

Результаты РФА представлены в табл. 1. Основными кристаллическими фазами, составляющими порошковую пробу 1, являются – гиббсит ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) и байерит ($\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) при значительном превалировании байерита (73%). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для байерита составляет 42 нм, для гиббсита – 80 нм. Условно можно полагать, что размер ОКР соответствует размеру кристаллического агрегата данной фазы.

Порошковая проба 2 состоит из трех кристаллических фаз: гиббсита (76%), байерита (21%) и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (3%). Все фазы хорошо закристаллизованы. Наличие $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ объясняется, вероятно, началом частичной дегидратации оксида при соответствующей температуре его получения. Размер ОКР всех фаз – более 100 нм.

Петрографический анализ. Петрографическое исследование порошковых проб методом иммерсионных препаратов [3, 4] проводили в проходящем свете на поляризационном микроскопе Полам Р-211. Данным методом идентифицируют фазовый состав, устанавливают размеры частиц порошка и их морфологию. Петрографический метод позволяет также определять состав аморфных фаз (так называемых рентгеноаморфных фаз) и малых количеств примесей, которые не идентифицируются путем РФА.

В основе петрографического метода лежит определение показателя преломления исследуемых частиц, который является оптической константой данного вещества. По показателю

преломления устанавливается конкретная фаза и тип ее кристаллической решетки.

Порошковая проба 1 ($\text{Al} + \text{NaOH}$). Основная кристаллическая фаза данной пробы с показателем преломления $N_p = 1,583$ – байерит, что совпадает с данными РФА. Вид частиц пробы в иммерсионной жидкости показан на рис. 1. Частицы агломерированы, размер неравноосных агломератов варьируется в диапазоне от 20 до 80 мкм. Агломераты составлены из субмикронных кристаллов, имеющих форму усеченной призмы (длина призмы незначительно превышает линейный размер ее поперечного сечения). Такой габитус и размер кристаллов указывает на протекание только начальной стадии кристаллизации в используемом технологическом процессе. По границам частиц байерита зафиксирована аморфная форма бемита (10–12% объема) в виде дискретных субмикронных чешуек. Кроме того, зафиксировано наличие щелочи – $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5% объема, $N_p = 1,475$) со структурой, близкой к аморфной. Ее присутствие в исследуемой пробе является, по-видимому, следствием недостаточно полной отмывки осадка.

Порошковая проба 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ГОСТ 11841 – 76). Оксид алюминия кристаллизуется, в основном, в форме гиббсита ($N_p = 1,586$ – $1,587$), что согласуется с данными РФА (рис. 2). Частицы порошка агломерированы и характеризуются формой, близкой к сферической, имеют «радиально-лучистое» строение. Габитус кристаллов, составляющих сферические частицы, – призматический. Преобладающий размер агломератов – 100–120 мкм, размеры призматических кристаллов укладываются в интервал 8–15 мкм (60% об.) и 15–40 мкм (40% об.).

При большем увеличении, достигаемом

Таблица 1

Фазовый состав порошковых проб оксидов алюминия

№ пробы	Вид кристаллических фаз	Содержание кристаллических фаз, % от объема	Размер ОКР, нм
1 ($\text{Al} + \text{NaOH}$)	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	27	80
	$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	73	42
2 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ чда (ГОСТ 11841-76)	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	76	< 100
	$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	21	< 100
	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	3	< 100

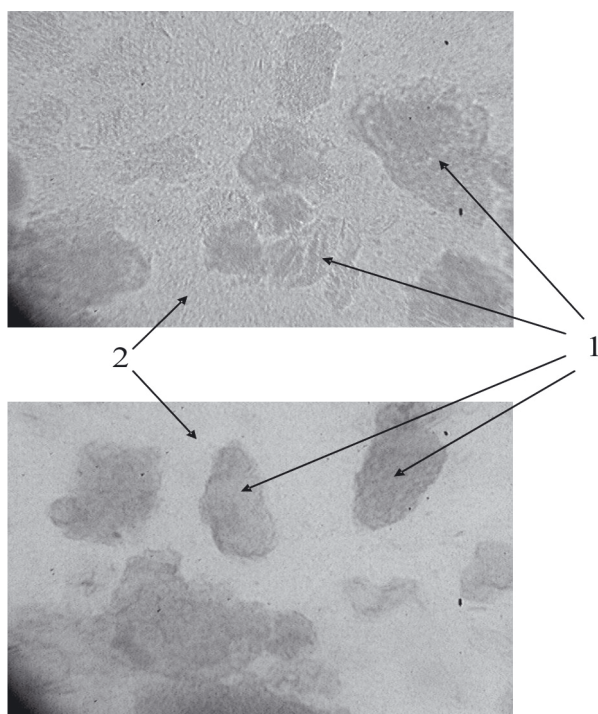


Рис. 1. Вид иммерсионных препаратов в проходящем свете ($\times 375$). Порошковая проба 1:

1 – частицы оксида алюминия;
2 – иммерсионная жидкость

с помощью электронного микроскопа (рис. 3), выявляются более тонкие детали структуры сравниваемых порошков.

Исследование распределения частиц гидратов оксида алюминия по размерам

Распределение частиц гидроксидов алюминия по размерам изучали с использованием электроакустического метода [5] и метода лазерной дифракции [6, 7] по стандартным методикам. При анализе порошковой пробы 1 (Al +

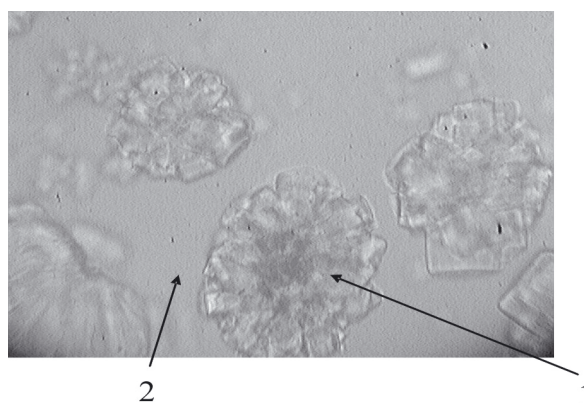
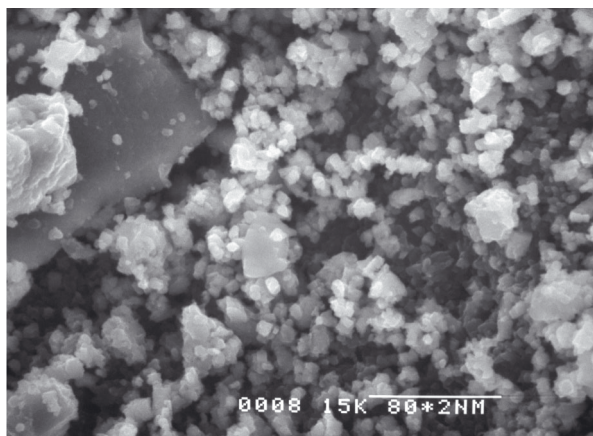


Рис. 2. Вид иммерсионных препаратов в проходящем свете ($\times 375$). Порошковая проба 2: 1 – частицы оксида алюминия; 2 – иммерсионная жидкость

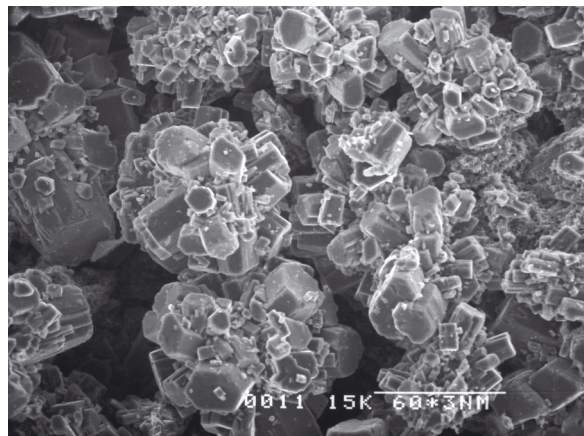
NaOH) применяли электроакустический метод (прибор *Spectrometer DT 1200*), а в случае порошковой пробы 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ГОСТ 11841–76) – метод лазерной дифракции (прибор *Fritsch Partical Sizer Analysette 22*).

Для пробы 1 зафиксировано бимодальное распределение частиц по размерам. Наблюдаются (рис. 4) максимальные доли частиц размером 0,1–0,2 мкм и 8–50 мкм. Следует отметить, что при использовании электроакустического метода необходимо учитывать влияние переменного электромагнитного поля на агрегированные частицы, находящиеся в суспензии. Очевидно, в этом случае степень дезагломерации в значительной мере зависит от прочности адгезионной связи субмикронных кристаллов в составе агрегатов. Этот аспект может оказывать существенное влияние на изменение дисперсности изучаемой порошковой системы.

Для пробы 2 (рис. 5) характерна макси-



а



б

Рис. 3. Структура порошков: а – проба 1; б – проба 2

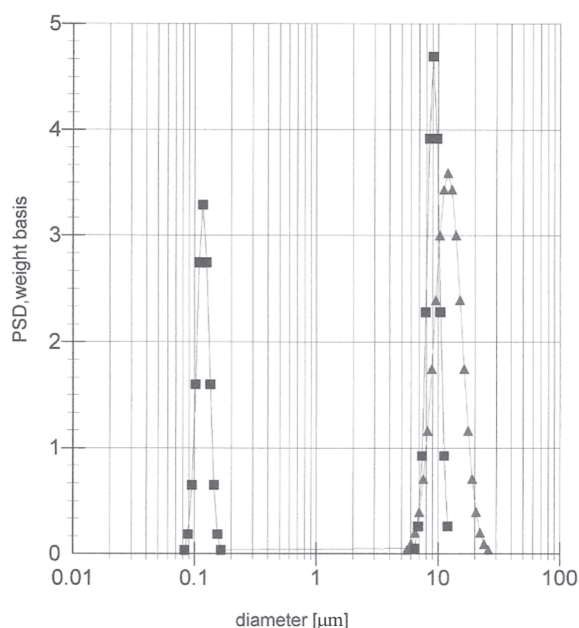


Рис. 4. Бимодальное распределение частиц оксида алюминия по размерам для порошковой пробы 1 (по оси ординат – массовая доля частиц, по оси абсцисс – размер частиц)

мальная доля частиц размером в интервале от 50 до 200 мкм. Это связано, главным образом, с температурно-временными параметрами процесса получения рассматриваемого промышленного порошка, которые способствуют формированию четко ограниченных крупных поликристаллов.

Полученная информация является весьма важной, поскольку дисперсный состав порошка, который предполагается использовать для производства изделий по керамической технологии, определяет его прессуемость и позволяет оценить количество и вид временной органической связки, необходимой для различных способов формования.

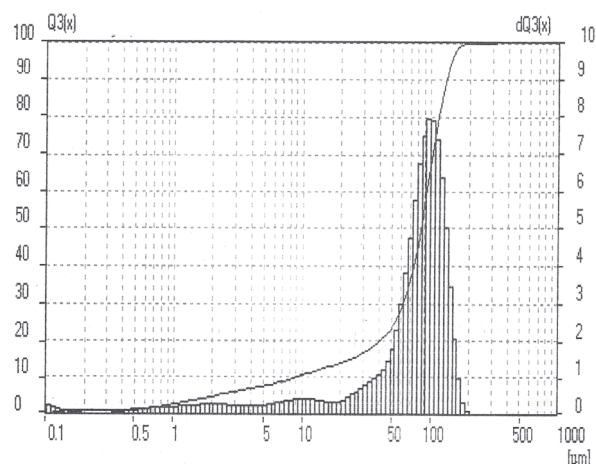


Рис. 5. Распределение частиц оксида алюминия по размерам для порошковой пробы 2 (по оси ординат – объемная доля частиц, по оси абсцисс – размер частиц)

Сопоставительный анализ результатов определения размеров частиц оксидов алюминия по различным методикам

Результаты определения размеров частиц гидроксидов алюминия (для порошковых проб 1 и 2) с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ), петрографического анализа и электроакустического метода, а также лазерной дифракции приведены в табл. 2.

Существенно меньшие размеры частиц, фиксируемые электроакустическим методом для пробы 1 (по сравнению с методом РЭМ и петрографией), связаны, по-видимому, с дополнительной дезагломерацией частиц в суспензии под воздействием переменного электромагнитного поля в процессе измерения. Результаты определения размеров частиц в по-

Таблица 2

Размеры частиц Al_2O_3 , определенные по различным методикам

№ пробы	Используемая методика			
	Растровая электронная микроскопия, D^* , мкм	Петрография, D^* , мкм	Электроакустический метод, D^* , мкм	Лазерная дифракция, D^* , мкм
1 (Al + NaOH)	>1 5–80 100–300	20–80	0,1–0,2 8–50	—
2 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ чда (ГОСТ 11841-76)	60–150	100–120	—	50–100 100–200

Примечание: D^* – характерные размеры частиц; (—) – не определяли.

рошковой пробе 2, полученные по указанным трем методикам, не противоречат друг другу.

Как видно, специфика той или иной методики может влиять на определение дисперсности исследуемых порошковых проб.

Изучение реологических свойств порошков оксидов алюминия и их насыпной плотности

Реологические свойства порошковых проб 1 и 2 оценивали по времени истечения τ заданного количества порошка (6 см^3) через отверстие стальной воронки диаметром 5 мм, а также по углу естественного откоса α [8]. Кроме того, рассчитывали насыпную плотность свободно насыпанной массы порошка ρ_1 и после ее утряски ρ_2 . Эти параметры можно также использовать для характеристики порошков по их способности к текучести и уплотняемости [8].

В этом случае величина отношения $K = \rho_1/\rho_2$ ($K \leq 1$) рассматривается как критерий текучести. В связи с этим ясно, чем выше показатель K , тем плотнее укладываются частицы порошка при засыпке в емкость под действием собственной силы тяжести благодаря хорошей текучести.

Разность $\delta = \rho_2 - \rho_1$ является критерием структурной уплотняемости. Она определяет физическую способность частиц данного порошка размещаться без деформирования наиболее компактно в положение устойчивого равновесия друг относительно друга в ограниченном объеме. Конкретное числовое значение δ выражает прирост массы на единицу объема в результате утряски. Чем больше δ , тем выше уплотняемость порошка. (Идеальный случай структурной уплотняемости соответствует $\delta = 0$, когда после утряски свободно насыпанного порошка не наблюдается прироста его насыпной плотности $\rho_2 = \rho_1$.)

Степень утряски $S = \frac{\delta}{\rho_1} \cdot 100\%$ также описывает структурную уплотняемость порошка, при этом является относительной характеристикой, поэтому тенденции изменения показателей δ и S могут не совпадать.

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Самая большая насыпная плотность порошковой пробы 1 (свободной засыпки и после утряски) объясняется высокой плотностью крупных агломератов (100–120 мкм), слагающих данную пробу. Призматические кристаллы в составе данных агломератов состыкованы по плоскостям, их разориентировка незначительна. Эта порошковая проба обладает наилучшей текучестью (по параметру K) при наименьшей степени утряски, что связано с достаточно сглаженным рельефом поверхности агломератов.

В силу данной причины только для пробы 1 наблюдалось истечение порошка из воронки в виде непрерывной струи (рис. 6). Угол α для данной пробы (рис. 7, а) имеет наименьшее значение (по сравнению с пробой 2), что объясняется меньшим коэффициентом трения между частицами.

Для порошковой пробы 2 естественного истечения (под действием силы тяжести частиц) не наблюдалось. В данном случае истечения добивались только путем постукивания по воронке, при этом характер истечения был прерывистым, а струя порошка – дискретной. Это связано, главным образом, с его высокой удельной поверхностью и неравноосной (удлиненной) формой частиц. Указанные факторы определяют высокий коэффициент трения между частицами порошка, а также между ними и с поверхностью воронки. Углы естественного откоса для порошковой пробы 2 (рис. 7, б), превышают таковой для пробы 1, что также не

Таблица 3

Свойства порошков оксида алюминия

№ пробы	Насыпная плотность		$K = \rho_1/\rho_2$, отн. ед.	$\delta = \rho_2 - \rho_1$, г/см ³	$S = \frac{\delta}{\rho_1} \cdot 100\%$	τ , с	α , °
	ρ_1 , г/см ³	ρ_2 , г/см ³					
1 (Al – NaOH)	0,98	1,17	0,83	0,19	19,3	4	35
2 (Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O) чда (ГОСТ 11841-76)	0,49	0,66	0,74	0,17	34,6	34*	40

* – прерывистое истечение, возможное только при постоянном постукивании по воронке.



Рис. 6. Истечение порошковой пробы 1 из стальной воронки

является противоречивым.

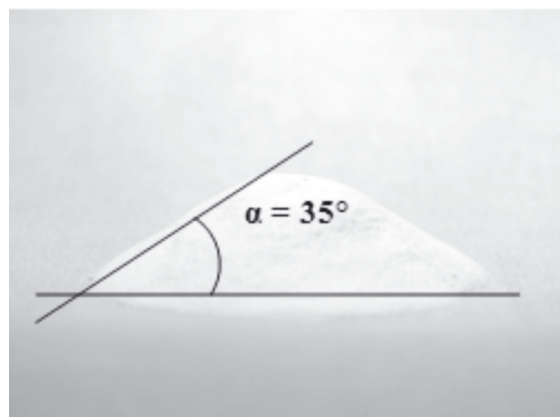
Следует отметить, что порошковая проба 1 относится к классу тонкодисперсных порошков, содержащих значительную долю частиц наноразмерного диапазона. Эта особенность определяет необходимость применения ряда мер при использовании таких порошков в технологическом процессе в качестве пресс-порошков.

Для улучшения реологических свойств порошков целесообразно проводить их специальную обработку для удаления адсорбированной влаги и поверхностных электростатических зарядов. После высокотемпературной термообработки (в интервале $+800-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) оксидов алюминия, для получения их соответствующих модификаций рекомендуется проводить дезагломерацию частиц в жидких средах с добавлением поверхностно-активных веществ. При хранении таких порошков следует исключать возможность адсорбирования ими влаги и загрязнений из атмосферного воздуха.

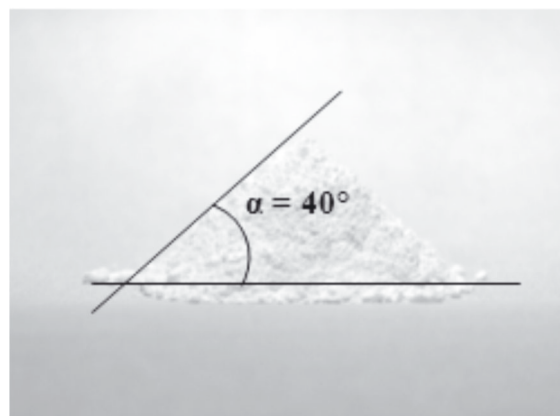
Заключение

Согласно данным РФА основными кристаллическими фазами исследуемых порошковых проб являются гиббсит ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и байерит ($\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В порошковой пробе 1 ($\text{Al} + \text{NaOH}$) преобладает байерит (73% об.), а в порошковой пробе 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{ГОСТ 11841-76,}$) – гиббсит, а также обнаружена фаза $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (3% об.).

Результаты петрографического исследова-



а



б

Рис. 7. Углы естественного откоса, образуемые порошковыми пробами: а – проба 1; б – проба 2

ния на поляризационном микроскопе Полам Р-211 не противоречат данным РФА. В порошковой пробе 1 зафиксирована рентгеноаморфная фаза – бемит (10–12% об.).

Сопоставление результатов измерения частиц порошковых проб 1 и 2 по различным методикам (метод РЭМ, петрографический и электроакустический метод, а также метод лазерной дифракции) дает удовлетворительное совпадение. Реологические свойства порошков промышленно производимого оксида алюминия (порошковые пробы 2) уступают таковым для оксидов алюминия (проба 1). Особенности реологических свойств порошков для пробы 2 объясняются их высокой удельной поверхностью из-за содержания значительной доли субмикронных частиц и, как следствие, повышенным коэффициентом трения между частицами порошка, а также между частицами и поверхностью воронки.

Для улучшения реологических свойств по-

рошков целесообразно проводить их специальную обработку для удаления адсорбированной влаги и поверхностных электростатических зарядов.

Список литературы

1. Козляков В.В., Стукалова Н.П., Омаров А.Ю. Способы получения водорода как топлива для автомобилей / Известия МГИУ. 2009. № 4 (в печати).
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, учебник для вузов. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, центр «Академия», 2001. – 743 с.
3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Изд-во МИСиС, 1994. – 328 с.
4. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов / пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
5. Методы исследования структуры и свойств порошковых материалов на основе керамики и металлов: учебное пособие. МВЦСО РСФСР / Б.С. Митин, Н.А. Трифонова, Г.А. Фомина, Е.Э. Луцкая. – М.: МАТИ им. К.Э. Циолковского, 1989. – 79 с.
6. Dukhin A.S., Goetz Ph.J. Ultrasound for characterizing colloids. Particle sizing, zeta potential, rheology. – ELSEVIER, 2002. – 372 p.
7. Практикум по технологии керамики / под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Строй-материалы», 2005. – 336 с.
8. Fritsch. Brief introduction to laser particle size measurement (руководство пользователя).
9. Диагностика металлических порошков / В.Я. Буланов, Л.И. Кватер, Т.В. Долгаль, Т.А. Угольников, В.Б. Акименко. – М.: Наука, 1983. – 278 с.

**ХАЙРИ
Азат
Хасанович**

E-mail: hah2@mail.msiu.ru
Тел. +7 (495) 677-23-33

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФПМиТФ МГИУ. Область научных интересов – технология контролируемого выделения химически и биологически активных веществ, водородная энергетика. Автор более 60 научных и учебно-методических работ.

**ОМАРОВ
Асиф
Юсифович**

E-mail: hikova@mail.ru
Тел. +7 (495) 677-80-46

Аспирант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов МГИУ. Область научных интересов – композиционные материалы, водородная энергетика. Автор 6 научных публикаций.

Материал поступил в редакцию 17.09.2009

Уважаемые читатели!
Журнал «Машиностроение и инженерное образование»
входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов
и изданий, в которых должны быть опубликованы основные
научные результаты диссертаций на соискание ученых
степеней доктора или кандидата наук.