

УДК 666.76:620.22:548:[546.62+546.11]

СТРУКТУРА ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Д-р техн. наук А. Д. ШЛЯПИН¹, канд. техн. наук А. Ю. ОМАРОВ¹, канд. техн. наук В. П. ТАРАСОВСКИЙ^{1,2} (e-mail: tarasvp@mail.ru), Ю. Г. ТРИФОНОВ¹

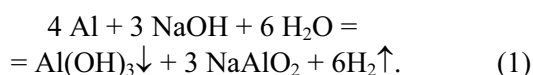
¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет» (МГИУ) (Россия, г. Москва)

² ЗАО «НТЦ «Бакор» (Россия, г. Москва, г. Щербинка)

Исследована структура порошков гидроксидов алюминия, получаемых в качестве побочного продукта при производстве водородного топлива. Одним из основных исходных компонентов была алюминиево-магниево-стружка с массовым содержанием 0,6, 6 и 12 % магния. Исследовали фазовый состав и морфологию частиц порошков с помощью рентгенофазового и петрографического методов анализа. Установлено, что полученный порошок гидроксида алюминия является перспективным материалом для получения корундовой керамики

Ключевые слова: гидроксид, структура, состав, байерит, гибсит

В процессе работы генератора водорода [1] в качестве побочного продукта реакции образуется гидроксид алюминия. Образование гидроксида алюминия происходит в результате воздействия водного раствора едкого натра на алюминий (порошок, стружка) в объеме картриджа водородного генератора в соответствии со следующей химической реакцией:



Выделяющийся водород используется по прямому назначению в качестве топлива, а гидроксид алюминия является побочным продуктом рабочего цикла генератора водорода, который необходимо утилизировать для снижения стоимости производимого водорода.

Реакцию (1), в результате которой получается высокоэффективное топливо (водород), с точки зрения авторов, можно рассматривать как оригинальный технологический подход для получения наряду с экологически чистым топливом (водородом), порошка ультрадисперсного оксида алюминия. Ультрадисперсный порошок оксида алюминия получается в результате прокаливания в воздушной среде порошка гидроксида алюминия. При этом необходимо отметить, что, используя в качестве исходного продукта реакции не чистый алюминий, а его сплавы со строго контролируемым содержа-

нием легирующих добавок, мы будем получать порошки ультрадисперсного оксида алюминия, в которых легирующая добавка распределена равномерно (на молекулярном уровне) по объему всего порошка. Такой технологический прием получения высококачественных ультрадисперсных порошков, описанный в современной технической литературе, получил название метода химического диспергирования [2, 3].

Целью данной работы является изучение структуры порошков гидроксида алюминия, получаемых в результате работы генератора водорода, для оценки возможности получения из них высококачественных ультрадисперсных порошков оксида алюминия.

В качестве исходных продуктов реакции в работе использовали алюминиево-магниево-стружку с массовым содержанием 0,6, 6 и 12 % магния и концентрированный водный раствор едкого натра. В результате проведения процесса получены три типа образцов порошков гидроксида алюминия: образец № 1 (Al–Mg 0,6%), образец № 2 (Al–Mg 6%), образец № 3 (Al–Mg 12%). В дальнейшем проводили анализ структуры этих образцов порошков.

Петрографический анализ фазового состава и структуры порошков гидроксида алюминия

Петрографическое исследование порошковых проб проводили на поляризационном микроскопе-«Полам Р-211» методом иммерсионных препа-

Таблица 1. Результаты петрографического анализа порошков гидроксида алюминия

№ образца	Основная кристаллическая фаза	Сингония	Форма кристаллов	Показатель преломления	Размер кристаллов, мкм
1	Гиббсит	Моноклинная	Базальные пластинки	$N_g = 1,566$ $N_m = 1,587$	< 1,0
2	Байерит	Не установлена	Чешуйки	$N_p = 1,583$	0,5 – 0,7
3	Байерит	Не установлена	Изометричные 6 – 8-угольные кристаллы	$N_p = 1,583$	0,4 – 0,5

Ратов [4] в проходящем свете. Результаты петрографического анализа порошков гидроксида алюминия приведены в табл. 1.

Образец № 1. Основная фаза $Al(OH)_3$ – гиббсит, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (показатели преломления $N_g = 1,566$; $N_m = 1,587$). Габитус кристаллов гиббсита – базальные пластинки. Это субмикронные кристаллы, которые образуют агрегаты, повторяющие форму кристаллов. Длина агрегатов составляет 4 – 8 мкм, ширина – от десятых долей микрометра до 6 мкм. Количество гиббсита по площади препарата – 80 %, остальные 20 % – это чешуйчатые кристаллы размером менее 0,4 мкм с показателем преломления $N_p = 1,555$. Их структура близка к байеритовой структуре гидроксида алюминия (N_p байерита 1,583), они представляют собой плотную однородную массу, не распадающуюся при растирании. Такие кристаллы объединены в сферолиты размером 6 – 10 мкм. Также зафиксирована примесная фаза (менее 1 %, входящих на две основные фазы гидроксида алюминия) – непрерывный твердый раствор $NaAlO_2$ в сложном гидроксиде $NaMgAlOH$. У этой фазы показатель преломления ниже, чем для $NaAlO_2$ ($N_g < 1,558$), при этом наблюдается изменение его состава от центра к периферии частиц. Эти частицы образуют агрегаты неправильной (неизометричной) формы, линейный размер которых составляет 12 – 16 мкм.

Образец № 2. Основная фаза – байерит с явно выраженной кристаллизацией ($N_p = 1,583$). Форма кристаллов – чешуйчатая. Размеры чешуек – 0,5 – 0,7 мкм. Они объединены в изометричные пористые сферолиты размером 15 – 25 мкм. По границам чешуек в агрегатах расположен твердый раствор замещения Mg^{2+} в $Al(OH)_3$ с показателем преломления $N_p < 1,534$. Распределение этой фазы между чешуйками байерита – однородное. Примесной фазы $NaAlO_2$ не обнаружено.

Образец № 3. Частицы, входящие в состав порошка, имеют слоистое строение: в центре непрореагировавший с раствором едкого натра алюминиевый сплав (20 – 25 %), представляющий собой ядро (10 – 12 мкм), покрытое тонким слоем (1,5 – 6 мкм) аморфного бемита (12 – 15 %). Поверх указанной аморфной фазы располагается слой (20 – 60 мкм) гидроксида алюминия в форме байерита (40 – 50 %). Форма кристаллов байерита – изометричная, с прямыми кристаллографическими гранями. Это 6 – 8-угольные кристаллы размером 0,4 – 0,5 мкм. По границам прямых граней байерита адсорбируется аморфная гидратная фаза благородной шпинели $(Al_2O_3 \cdot MgO) \cdot nH_2O$ (10 – 18 %). Зафиксировано наличие примесной фазы $NaAlO_2$ (4 %). Она состоит из кристаллов короткопризматической формы шириной 4 – 8 мкм, длиной 8 – 12 мкм.

На основании результатов петрографического анализа образцов порошков смешанных гидроксидов можно сделать вывод, что основными кристаллическими формами гидроксида алюминия, образующимися при реакции алюминиевого сплава с гидроксидом натрия, являются гиббсит и байерит.

Рентгенофазовый анализ образцов порошков гидроксида алюминия

Рентгенофазовый анализ проводили на установке «ДРОН-3» по стандартной методике [5].

Образец № 1. Преобладающей фазой является гиббсит. Кроме того, в данном образце в малом количестве идентифицируются байерит и алюминат натрия β-модификации. Наблюдаются также следы гидрата благородной шпинели $MgAlOH$. Следует также отметить, что помимо кристаллических фаз этот образец содержит аморфное вещество неизвестного состава. Можно предположить, что это вещество является зародышевой фазой $MgAl_2O_4$ на начальной стадии кристаллизации.

Образец № 2. В образце порошка идентифицированы байерит и сложный гидроксид $NaAlMgOH$. При этом в сложном гидроксиде имеются две фазы, различающиеся периодами кристаллических решеток. Период решетки одной из них $a = 0,8086$ нм,

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков гидроксида алюминия

№ образца	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, % _{об.}	ОКР*, нм
1	Гиббсит	95	< 100
	Байерит	3	40
	NaAlO ₂	0,5	50
	MgAlOH	1,5	45
2	Байерит	63	< 100
	NaAlMgOH	37	50
3	NaAlMgOH	85	70
	Гиббсит	15	< 100

*ОКР – размер области когерентного рассеяния

второй – $a = 0,8068$ нм. Эти значения позволяют предположить, что первая фаза является твердым раствором MgOH в NaAlMgOH, а вторая – твердым раствором Al(OH)₃ в NaMgAlOH. Обе фазы присутствуют в одинаковом количестве. Содержание байерита превышает суммарное количество этих фаз примерно в 7 раз.

Образец № 3. В качестве преобладающей фазы зафиксирован сложный гидроксид NaAlMgOH. Этот сложный гидроксид представлен двумя фазами с разными периодами кристаллических решеток. У первой фазы параметр решетки составляет 0,8080 нм, у второй – 0,8028 нм. Содержание первой фазы в 2 раза выше, чем второй. Кроме этого необходимо отметить, что в материале присутствует гиббсит, содержание которого меньше, чем содержание основной фазы примерно в 6 раз.

Анализ полученных данных показывает, что увеличение массовой доли магния (от 6 до 12 %) в исходном Al–Mg сплаве закономерно приводит к повышению выхода сложных гидроксидов.

УДК 666.76:620.22:548:[546.62+546.11]

Структура порошков гидроксида алюминия, получаемых в качестве побочного продукта при производстве водородного топлива

Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Тарасовский В. П., Трифонов Ю. Г., «*Стекло и керамика*», 2013, № 5.

Исследована структура порошков гидроксидов алюминия, получаемых в качестве побочного продукта при производстве водородного топлива. Одним из основных исходных компонентов была алюминиево-магниева стружка с массовым содержанием 0,6, 6 и 12 % магния. Исследовали фазовый состав и морфологию частиц порошков с помощью рентгенофазового и петрографического методов анализа. Установлено, что полученный порошок гидроксида алюминия является перспективным материалом для получения корундовой керамики.

Ключевые слова: гидроксид, структура, состав, байерит, гиббсит.

Табл. 2, библиогр.: 5 назв.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что, в порошке гидроксида алюминия – образец № 1 – преобладающей фазой является гиббсит.

Порошок гидроксида алюминия – образец № 2 – содержит несколько кристаллических фаз: байерит и сложный гидроксид, состав которого может быть описан формулой NaAlMgOH.

В порошке гидроксида алюминия – образец № 3 – преобладающей фазой в зависимости от используемого метода анализа является или байерит, или сложный гидроксид NaAlMgOH. В этом случае имеет место несовпадение результатов петрографического и РФА-методов анализа, объяснить которые случайной ошибкой нам кажется не совсем корректным.

Итак, полученный порошок гидроксида алюминия является перспективным материалом для получения корундовой керамики.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0685 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Омаров А. Ю., Козляков В. В., Стукалова Н. П. Способы получения водорода как топлива для автомобилей // Известия МГИУ. Естественные и технические науки. 2009. № 4. С. 35 – 42.
2. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
3. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
4. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов: пер. с англ. М.: Мир, 1967. 526 с.
5. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Распоргуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 1994. 328 с.