

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТ СПОСОБА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Стась Н. Ф.

<sup>1</sup>Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)

Проведено исследование сорбционной активности гелеобразного гидроксида алюминия, применяемого в составе лекарственных препаратов, при его получении методом обратного осаждения, совместного осаждения с гидроксидом магния и выдержке в органических жидкостях после осаждения. Установлена возможность повышения его сорбционной активности до 500 мг конго красного на 1 г  $Al_2O_3$  применением метода обратного осаждения: введением 1 М сульфата алюминия в 10 %-й раствор аммиака при 70 °С и pH 10,0–10,5. Показано, что выдержка суспензии гидроксида алюминия в органических жидкостях (этанол, ацетон, уксусная кислота) приводит к увеличению его сорбционной активности до 700–800 мг/г. Разработана методика получения нового сорбента – совместно осаждённых гидроксидов алюминия и магния. Наиболее активные образцы сорбента получены при соотношении гидроксидов 1:1, концентрации сульфатов в исходном растворе от 10 до 30 %, концентрации раствора аммиака 10 %, температуре 70 °С и pH 10,0. Их сорбционная активность равна 710–720 мг конго красного на 1 г  $Al_2O_3$ .

Ключевые слова: гидроксид алюминия, суспензия, получение, сорбционная ёмкость.

## DEPENDENCE OF ALUMINUM HYDROXIDE PROPERTIES FROM THE METHOD OF ITS SYNTHESIS

Stas N. F.

Federal State Educational Institution of the Highest Vocational Education “National Research Tomsk Polytechnic University”, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin ave., 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)

The research of sorption activity of jellous aluminum hydroxide, used in some medicine compositions is carried out. Aluminum hydroxide was synthesized by the methods of reverse precipitation, coprecipitations with magnesium hydroxide and extraction in organic liquids after precipitation. It was established the possibility of increasing its sorption activity up to 500 mg of Congo red on 1 g of  $Al_2O_3$  by the reverse precipitation method application, that means insertion of 1 M aluminum sulfate into the 10% ammonia solution at 70 °C and pH 10,0-10,5. It is shown that extraction of aluminum hydroxide suspension in organic liquids (ethanol, acetone, acetic acid) leads to an increase of its sorption activity up to 700–800 mg/g. The procedure of new sorbent synthesis by joint precipitation of aluminum and magnesium hydroxides was developed. The most active samples of sorbent were synthesized at the hydroxides ratio 1:1, at sulfates content in the initial solution from 10 up to 30 %, at ammonia solution concentration 10%, at 70 °C and pH 10,0. Their sorption activity is equal to 710–720 mg of Congo red on 1 g  $Al_2O_3$ .

Keywords: aluminum hydroxide, suspension, synthesis, sorption capacity.

### Введение

Многие вакцины и сыворотки вводятся в организм человека и животных в адсорбированном на поверхности частиц гидроксида алюминия состоянии, что увеличивает срок защитного действия лекарственных препаратов. Такой гидроксид алюминия (и другие сорбенты подобного назначения) называется адьювантом. К нему предъявляются особые требования, обусловленные применением: высокая сорбционная ёмкость и стабильность при приготовлении, стерилизации и хранении вакцин.

Существующие методы получения гидроксида алюминия, применяемого в качестве адьюванта, – аммиачный и содовый [9, 6] – не дают препаратов, удовлетворяющих этим требованиям. Гидроксид алюминия, приготовленный аммиачным способом (осаждение раство-

ром аммиака из раствора сульфата алюминия), имеет недостаточную сорбционную ёмкость. «Содовый» гидроксид алюминия (осадитель карбонат натрия) имеет более высокую сорбционную ёмкость, но изменяет свою структуру при стерилизации и образует крупные конгломераты при хранении.

В фармацевтической промышленности гидроксид алюминия получают периодическим методом прямого осаждения [6]. Например, в аммиачном способе к 1 М раствору сульфата алюминия при комнатной температуре приливают 10 %-й раствор аммиака до достижения величины рН 7,0–7,2. Полученную суспензию после выдержки в течение 24-х ч отмывают от сульфата аммония декантацией, повторяя эту процедуру не менее 10 раз. Затем проводят стабилизацию геля нагреванием и разукрупнение – протиранием через батистовую ткань. Полученный гель гидроксида алюминия имеет сорбционную ёмкость (в фармацевтической промышленности её называют коэффициентом сорбционной активности – КСА) 400 мг красителя конго красного на 1 г  $Al_2O_3$ , что значительно ниже возможной для этого адьюванта сорбционной ёмкости.

Предложен непрерывный процесс получения геля гидроксида алюминия [5], но он не применяется из-за сложности аппаратного оформления.

Известно, что сорбционные свойства гидроксидов зависят от многих факторов: природы реагентов, концентрации и скорости смешивания исходных растворов, температуры и рН среды при осаждении и др. [8]. В данной работе изучена зависимость сорбционной ёмкости гидроксида алюминия от порядка смешивания исходных растворов, температуры и рН среды, а также влияние на сорбционную ёмкость некоторых органических жидкостей в качестве среды при выдержке геля после осаждения.

Для получения гидроксида алюминия использовали кристаллогидрат сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и раствор аммиака квалификации «ч.д.а.». Коэффициент сорбционной активности определяли с помощью калибровочной кривой, построенной по результатам определения на фотоколориметре оптической плотности раствора с известным содержанием красителя конго красного. Для замеров КСА брали по 5 мл суспензии, содержание оксида алюминия в которой определяли в параллельных пробах весовым методом после прокаливания отфильтрованного осадка до постоянного веса. Суспензию смешивали с 10 мл водного раствора конго красного, который готовили следующим образом: к 1, 2, 3, 4 или 5 мл (в зависимости от ожидаемого КСА) 0,1 %-го раствора красителя добавляли 1 мл фосфатного буферного раствора и 10 мл воды. Смесь суспензии и раствора красителя перемешивали 20 мин для завершения процесса сорбции, фильтровали через фильтр «синяя лента», после чего фильтрат колориметрировали. По уменьшению концентрации красителя рассчитывали КСА (мг конго красного на 1 г  $Al_2O_3$ ). Максимальная погрешность определения КСА этим мето-

дом составляет  $\pm 2$  %. Дисперсность частиц оценивали по интенсивности света, проходящего через суспензию и определяемого на фотоколориметре [3]. При разведении суспензий до одинаковой концентрации интенсивность проходящего света зависит только от дисперсности геля; увеличение интенсивности рассеянного света означает рост размеров частиц гидроксида. Вязкость суспензии (относительно воды) определяли на вискозиметре Оствальда.

### 1. Метод обратного осаждения

Для получения гидроксида алюминия был применен метод обратного осаждения, эффективность которого показана в технологии сорбентов и катализаторов [1]. При обратном осаждении образование осадка происходит в условиях, далеких от равновесия, что увеличивает дисперсность, удельную поверхность и сорбционную активность продукта. Мы получали гидроксид алюминия приливанием одномолярного раствора сульфата алюминия к 10 %-му раствору аммиака. Время выдержки в маточном растворе (14 сут) и число промывок декантацией (14) во всех опытах были одинаковыми, но изменялись температура сливаемых растворов и pH в конце осаждения. Свойства гидроксида алюминия при его получении методом обратного осаждения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Влияние температуры и pH на свойства гидроксида алюминия  
при получении его методом обратного осаждения

Т, °С	pH	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в суспензии, мас. %	Дисперсность суспензии, отн. ед.	Вязкость суспензии, отн. ед.	КСА, мг/г
20	7,5	1,3	1,2	1,20	400
30	7,4	1,3	1,2	1,20	430
40	7,4	1,3	1,3	1,22	450
50	7,6	1,6	1,4	1,23	350
60	7,6	1,5	1,5	1,23	250
70	7,5	1,6	1,6	1,23	180
20	8,5	1,1	1,5	1,38	210
30	8,6	1,1	1,3	1,34	300
40	8,5	1,2	1,3	1,30	350
50	8,6	1,2	1,3	1,30	330
60	8,5	1,7	1,5	1,37	240
70	8,6	1,6	1,6	1,35	180

20	9,6	1,8	1,3	1,26	220
30	9,5	1,7	1,2	1,26	350
40	9,4	1,7	1,2	1,23	400
50	9,5	1,7	1,2	1,21	370
60	9,5	1,8	1,4	1,20	310
70	9,6	1,8	1,5	1,18	200
20	10,3	2,0	1,3	1,23	250
30	10,3	2,1	1,3	1,23	310
40	10,3	2,2	1,3	1,16	360
50	10,3	2,2	1,3	1,16	400
60	10,5	1,9	1,3	1,20	450
70	10,5	1,6	1,3	1,23	500
20	11,4	2,7	2,0	1,08	80
30	11,4	2,5	1,8	1,06	100
40	11,5	2,5	1,6	1,02	130
50	11,5	2,1	1,5	1,10	180
60	11,5	2,0	1,4	1,12	220
70	11,5	2,7	1,4	1,13	150

Из таблицы 1 видно, что при рН от 7,5 до 9,5 повышение температуры приводит к увеличению концентрации и дисперсности суспензии, а значение КСА проходит через максимум при 40 °С. При рН 10,3–10,5 влияние температуры становится другим: при 40–50 °С концентрация суспензии проходит через максимум, вязкость через минимум, дисперсность от температуры не зависит, а значение и КСА с повышением температуры увеличивается и достигает максимальной величины 500 мг/г при 70 °С. При рН 11,4–11,5 сорбционная активность гидроксида алюминия резко уменьшается.

Сложная зависимость свойств гидроксида алюминия от условий его получения объясняется тем, что формула  $Al(OH)_3$  для этого вещества условна. В действительности осаждаемый из растворов солей гелеобразный продукт содержит химически связанную воду (донорно-акцепторное взаимодействие, водородная связь), количество которой зависит от условий осаждения и изменяется при выдержке в маточном растворе; при этом изменяется не только состав (содержание воды), но и строение вещества [4]. Можно предполагать, что высокая

сорбционная активность в четвёртой серии опытов (500 мг/г) при 70 °С и рН 10,5 объясняется образованием высокодисперсного бемита [2], а резкое уменьшение активности при рН 11,4–11,5 – кристаллизацией геля [4].

Свойства гидроксида алюминия, полученного методом обратного осаждения при оптимальных условиях ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10,5$ ), изменяются в зависимости от числа промывок, то есть от содержания в нём сульфата аммония. В первые сутки после осаждения и в течение первых 5 промывок гидроксид алюминия грубодисперсный и малоактивный (КСА равен 90 мг/г), после 6-й промывки начинается его разрыхление, которое особенно заметно после 10–14 промывок, когда КСА достигает 500 мг/г. Активность контрольного непромытого образца после 14 суток выдержки в маточном растворе в 10 раз ниже. Таким образом, самая медленная стадия получения адьювантного гидроксида алюминия (промывка) является необходимой, так как она обеспечивает не только его чистоту, но и увеличение сорбционной ёмкости.

## 2. Выдержка суспензии в органических жидкостях

Изучена возможность увеличения сорбционной ёмкости гидроксида алюминия за счёт его выдержки после осаждения в органических жидкостях. Учитывая положительное влияние этанола, ацетона и уксусной кислоты при получении силикагеля [8], опыты проводили с этими веществами, используя их 90 и 45 %-е водные растворы. Органическую жидкость вводили сразу же после осаждения геля, каждые сутки перемешивали и отбирали пробы суспензии на анализ. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость КСА гидроксида алюминия  
от продолжительности выдержки в органических жидкостях

Время выдержки, сутки	КСА при выдержке в воде, мг/г	КСА (мг/г) при выдержке					
		в этаноле		в ацетоне		в уксусной кислоте	
		90 %	45 %	90 %	45 %	90 %	45 %
1	90	80	30	50	50	1000	900
2	90	130	40	120	60	960	870
3	100	180	70	180	70	900	850
4	110	250	80	200	80	890	830
5	120	300	90	250	90	880	820
6	140	320	100	300	100	870	810
7	180	350	110	330	110	860	800

8	230	400	120	380	120	860	790
9	270	450	130	420	130	860	780
10	320	500	150	460	140	850	750
11	400	550	160	480	150	850	730
12	450	600	180	500	160	840	700
13	480	640	190	550	180	830	690
14	500	700	200	650	190	830	680
15	–	720	230	–	200	820	870
16	–	750	280	–	200	810	660
17	–	770	320	–	210	810	650
18	–	790	360	–	230	800	640
19	–	810	400	–	250	800	630
20	–	820	430	–	260	790	630

Из таблицы 2 видно, что при выдержке осаждённого гидроксида алюминия в спирте наблюдается увеличение КСА, значение которого в 90 %-м  $C_2H_5OH$  после 14 и 20 суток составляет 700 и 820 мг/г, соответственно.

При использовании ацетона коэффициент сорбционной активности увеличивается в меньшей степени, чем в спирте, но его значение в 90 %-м растворе ацетона выше (650 мг/г), чем при выдержке в воде (500 мг/г). При добавлении к суспензии уксусной кислоты КСА в первые сутки достигает очень высоких значений 900–1000 мг/г, который при дальнейшей выдержке постепенно уменьшается.

Влияние органических жидкостей на сорбционную активность гидроксида алюминия объясняется, вероятнее всего, их небольшим поверхностным натяжением. Такое явление наблюдается, например, в исследованиях по синтезу силикагеля [7], в которых установлено, что уменьшение поверхностного натяжения жидкой фазы приводит к увеличению сорбционной активности образующихся в ней гелеобразных осадков.

### **Выводы**

1. Исследованы два метода получения гидроксида алюминия, предназначенного для использования в составе лекарственных препаратов: обратное осаждение и выдержка после осаждения в органических жидкостях.

2. Показана возможность повышения сорбционной ёмкости гидроксида алюминия на 25 % (до 500 мг/г) при его синтезе методом обратного осаждения – введением одномолярного раствора сульфата алюминия в 10 %-й раствор аммиака при 60–70 °С и рН 10,0–10,5.

3. Установлено, что выдержка суспензии свежесозданного гидроксида алюминия в органических жидкостях с низким поверхностным натяжением – в этаноле, ацетоне и уксусной кислоте – приводит к увеличению сорбционной ёмкости продукта до 700–800 мг/г.

### Список литературы

1. Вишнякова Г. П., Дзисько В. А., Кофели Л. М. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. IV. Гидроксид алюминия // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11. – Вып. 6. – С. 1545–1547.

2. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СОАН СССР, 1978. – 290 с.

3. Дудкина М. И., Бодажкова К. Н., Круглихина З. М. Методы оценки сорбционной активности и физических свойств геля гидроксида алюминия // Вакцины и сыворотки. Материалы по производству: Сб. – Вып. 8. – М.: Наука, 1967. – С. 93–98.

4. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных сорбентов и катализаторов. – Минск: Изд-во «Университетское», 1971. – 235 с.

5. Коробочкин В. В., Швалёв Ю. Б., Косинцев В. И., Быстрицкий Л. Д. Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 82–86.

6. Наркевич В. В., Исупов Ф. Г., Алфёров В. В. Разработка производства аммиачной корпускулированной гидроксида алюминия // Адьюванты в вакцинно-сывороточном деле: Сб. статей под ред. В.В. Наркевича. – М.: Медицина, 1975. – С. 92–94.

7. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные сорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.

8. Чалых В. П. Гидроксида металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 131 с.

9. Шапиро Н. И., Сафонова Л. С., Дудкина М. И., Мачульская К. В. Сравнительное изучение препаратов геля гидроксида алюминия // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. – 1970. – № 9. – С. 26–31.

### Рецензенты:

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ГОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск.

Лотов Василий Агафонович, доктор технических наук, профессор кафедры силикатов и наноматериалов ГОУ ВПО «Научно-исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.