

Л. С. Ещенко, профессор; Г. М. Жук, мл. науч. сотрудник;  
Л. Я. Крисько, доцент; А. И. Сумич, студент

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКОФOSФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Process of reception alumosilicophosphate compounds in system liquid glass – sulfate of aluminium – a phosphoric acid – water is studied and are investigated their structure and properties. Features of processes in the investigated system, accompanied sol-gel by transformations with formation of products of hardening in the form of a volumetric friable powder are established. Influence mole ratio is shown  $P_2O_5 : Al_2O_3$ ,  $SiO_2 : Al_2O_3$ , maintenances  $H_2O$  in the specified system for the speed sol-gel of transformations and structure of products of hardening. Chemical, phase, disperse structures of the products received at interaction of liquid glass, solution of sulfate of aluminium are investigated. It is shown, that a soluble part of products of gelformation are phosphates and sulfates of sodium; the insoluble part of products is amorphous and includes connections of silicon and aluminium.

The received products are of interest as components synthetic washing and cleaners.

**Введение.** Водные растворы жидкого стекла отличаются широким диапазоном анионного состава и химической активностью. Они обладают разнообразными физико-химическими и технологическими свойствами, в связи с чем нашли широкое применение в различных областях промышленности. Известно, что содержание жидкого стекла в синтетических моющих средствах (СМС) способствует умягчению воды, повышению величины рН моющего раствора. Кроме того, согласно опубликованным данным [1–3], основная доля многих современных порошкообразных СМС содержит силикаты разнообразного состава: как в смеси с модифицирующими добавками, так и без них. Наличие силикатов улучшает моющую способность ПАВ, способствует расщеплению жиров в моющем растворе, а также образованию соединений, легко растворимых в воде. Это вызывает особый интерес, так как химическое модифицирование жидкого стекла может быть использовано для улучшения качества синтетических моющих средств. Активными добавками, вводимыми в жидкое стекло, являются различные реагенты, в частности кислоты, спирты и другие соединения, которые активно воздействуют на процессы конденсации щелочных силикатов, а также на кинетику процессов их полимеризации.

Ранее [4] нами на основе многокомпонентной системы  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$  синтезированы неорганические иониты, отличающиеся высокой обменной способностью по отношению к ионам металлов, в частности кальция и магния, и представляющие интерес как компоненты СМС. Процесс получения таких соединений состоит из следующих стадий: химическое осаждение, в результате которого образуется осадок, фильтрация, отмывка осадка и его сушка. Недостатками данного способа получения алюмосиликатфосфатных ионитов является энергоемкость стадии сушки осадка, содержащего до 60–70 %  $H_2O$ , а также низкая

скорость его фильтрации и отмывки. В то же время известно [5–7], что на основе растворов жидкого стекла и активных реагентов в результате золь-гель превращений формируются продукты отверждения, состав и физико-химические свойства которых можно варьировать в широких пределах в зависимости от условий их получения. Следовательно, в системе *жидкое стекло – реагенты* уже на стадии их смешения может происходить отверждение и образование продуктов с заданными соотношениями компонентов и свойствами, определяемыми их использование в составе СМС.

Исходя из этого, целью работы явилось получение алюмосиликофосфатных соединений путем золь-гель превращений, протекающих в системе *жидкое стекло – сульфат алюминия – фосфорная кислота – вода* и исследование их состава и свойств. В качестве исходных реагентов использовали жидкое стекло с модулем 2,2 и раствор сульфата алюминия с концентрацией 1 моль/л. Фосфорную кислоту вводили в раствор сульфата алюминия в таком количестве, чтобы в полученных растворах молярное соотношение  $P_2O_5 / Al_2O_3$  находилось в интервале 1,0–9,0.

Смешение раствора жидкого стекла и алюминийфосфорсодержащего раствора проводили прямым и обратным способами. Суть прямого способа сводилась к следующему. К раствору жидкого стекла при непрерывном перемешивании добавляли фосфорсодержащий раствор сульфата алюминия с заданным молярным соотношением  $P_2O_5 / Al_2O_3$  до образования рассыпчатого объемного порошка. При обратном смешении раствор жидкого стекла вводили в алюминийфосфорсодержащий раствор. Как при прямом, так и обратном порядке смешения реагентов их дозировку прекращали после образования однородного твердого продукта в результате процесса гелеобразования.

Определение содержания основных компонентов ( $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ) в исследуемых образцах проводили по известным методикам.

Идентификацию продуктов синтеза и определение их фазового состава проводили с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Изучение размеров и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM – 5610LV.

Согласно экспериментальным данным, в системе *жидкое стекло – сульфат алюминия – фосфорная кислота – вода* в зависимости от концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе жидкого стекла, соотношения  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмофосфорсодержащем растворе, способа смешения реагентов образуется разный тип продуктов гелеобразования (табл. 1). Так, применение разбавленных растворов жидкого стекла с содержанием  $\text{SiO}_2$ , равным 7 и 12 %, приводит к формированию при смешении реагентов текучих паст; с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в жидком стекле возрастает скорость золь-, гелеобразование, и в результате формируются плотные пастообразные продукты или рассыпчатые объемные порошки независимо от способа смешения реагентов (табл. 1). Данная особенность характерна не только для случая, когда используется алюмофосфорсодержащий раствор с молярным соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$  равным 5,0, но и растворы с соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$  ниже и выше 5,0.

В то же время, в зависимости от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе, приготовленном на основании  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , изменяется скорость золь-гель превращений в исследуемой системе, а также пограничное значение молярных отношений  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ , при котором осуществляется переход *золь – гель – продукт отверждения*. При прямом смешении реагентов продолжительность существования устойчивого геля исчисляется секундами, а повышение отношения  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмофосфорсодержащем растворе способствует отверждению геля и формированию объемного рассыпчатого порошка при более высоких молярных соотношениях  $\text{SiO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в системе.

В случае обратного смешения реагентов расход жидкого стекла значительно ниже по сравнению с его расходом при прямом смешении реагентов до образования продуктов отверждения. Это является следствием различного содержания  $\text{SiO}_2$  в образцах, полученных при прямом и обратном смешении силикат- и алюмо-

фосфорсодержащих растворов (табл. 2). Примечательно, что интервал значений молярных соотношений  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ , в котором отмечено существование золя, при обратном смешении реагентов превышает интервал значений существования золя при прямом смешении реагентов. В то же время в обоих случаях следует отметить высокую скорость золь-гель превращений и, следовательно, продолжительность синтеза продуктов отверждения, исчисляемую минутами.

Согласно данным табл. 2, основными компонентами продуктов синтеза являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , содержание которых составляет 63–67 и 17–20 % соответственно. Отмечено, что с увеличением молярного соотношения  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в исходном растворе (табл. 2) как при прямом, так и при обратном смешении исходных реагентов наблюдается увеличение содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и уменьшение  $\text{H}_2\text{O}$  в образующихся продуктах. Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продуктах отверждения существенно зависит от способа смешения; при обратном смешении реагентов оно почти в два раза выше, чем при прямом смешении (табл. 2).

Анализ рентгенограмм продуктов синтеза показал, что они характеризуются специфичным набором дифракционных максимумов. При этом по положению и интенсивности максимумов рентгенограммы исследуемых образцов отличаются. Проведенная идентификация кристаллических фаз позволила установить, что образец № 5, полученный при использовании алюмофосфорсодержащего раствора с соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 9 (табл. 2), содержит гептагидрат гидрофосфата натрия ( $d$ , Å: 4,67, 4,23, 2,85) и сульфат натрия ( $d$ , Å: 3,98, 2,66, 2,85, 2,92).

Кристаллические фазы, присутствующие в исследуемых образцах, синтезированных при других соотношениях  $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ , идентифицировать с помощью имеющейся картотеки не удалось. Согласно микрофотографиям (рисунок), продукты отверждения в виде объемного рассыпчатого порошка, представляют собой рыхлую массу, которая состоит из агломератов размером от 50 до 500 мкм. Данные агломераты сформированы из более мелких сферических частиц, имеющих размер 10–20 мкм. Следует отметить, что такие частицы более отчетливо фиксируются на микрофотографиях образцов, полученных прямым смешением реагентов.

Таблица 1

Влияние условий синтеза на тип образующихся продуктов

Смешение реагентов	Молярное соотношение $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе	Содержание $\text{SiO}_2$ в растворе жидкого стекла, %	Типы продуктов гелеобразования
Прямое / обратное	5,0 : 1,0	7	Жидкая паста.
		12	Паста.
		17	Склеивающийся порошок.
		22	Объемный рассыпчатый порошок.
		23	Объемный рассыпчатый порошок.

Химический состав продуктов отверждения в зависимости от условий их получения

№ образца	Условия синтеза		Результаты исследования химического состава					
	Смешение реагентов	Молярное соотношение $Al_2O_3 / P_2O_5$ в исходном растворе	Содержание, мас. %					
			$Al_2O_3$	$P_2O_5$	$SiO_2$	$Na_2O$	$SO_3$	$H_2O$
1	Прямое	1,0 : 1,0	1,44	2,00	19,13	8,65	1,34	67,20
2	»	1,0 : 3,0	0,81	3,38	20,05	9,05	0,76	65,88
3	»	1,0 : 5,0	0,59	4,17	20,22	9,37	0,55	65,23
4	»	1,0 : 7,0	0,49	4,47	20,42	9,22	0,43	64,90
5	»	1,0 : 9,0	0,37	4,66	20,55	9,28	0,35	64,70
6	Обратное	1,0 : 1,0	2,18	3,04	17,05	7,72	2,05	67,93
7	»	1,0 : 3,0	1,61	6,73	16,98	7,66	1,62	65,40
8	»	1,0 : 5,0	1,19	8,27	17,37	7,81	1,06	64,27
9	»	1,0 : 7,0	0,89	8,89	17,87	8,09	0,84	63,60
10	»	1,0 : 9,0	0,67	8,28	18,32	8,34	0,64	63,45

Примечание. Концентрация  $SiO_2$  в жидком стекле – 23,0 %; модуль жидкого стекла – 2,2.

Исследование содержания водорастворимых веществ в составе полученных продуктов проводили следующим образом. Образец помещали в стакан и смешивали с водой, подогретой до 40 °С, в соотношении Т : Ж = 1 : 100. Суспензию перемешивали 15 мин, а затем отделяли твердую фазу от жидкой, которые анализировали на содержание  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ . Результаты анализа жидкой и твердой фазы показали, что массовая доля нерастворимого остатка в синтезируемых алюмосиликофосфатах зависит от условий синтеза, в частности от со-

держания фосфорной кислоты в алюмофосфорсодержащем растворе.

Установлено, что с повышением содержания  $P_2O_5$  в продуктах возрастает доля нерастворимого остатка в составе продуктов отверждения. Так, в образцах № 7, 10 (табл. 2) содержание нерастворимого остатка составляет 35,0 и 50,0 % соответственно. Данный факт может быть связан с увеличением содержания  $SiO_2$  в образцах с повышением соотношения  $P_2O_5 / Al_2O_3$  в исходном алюмофосфорсодержащем растворе, используемом в синтезе.

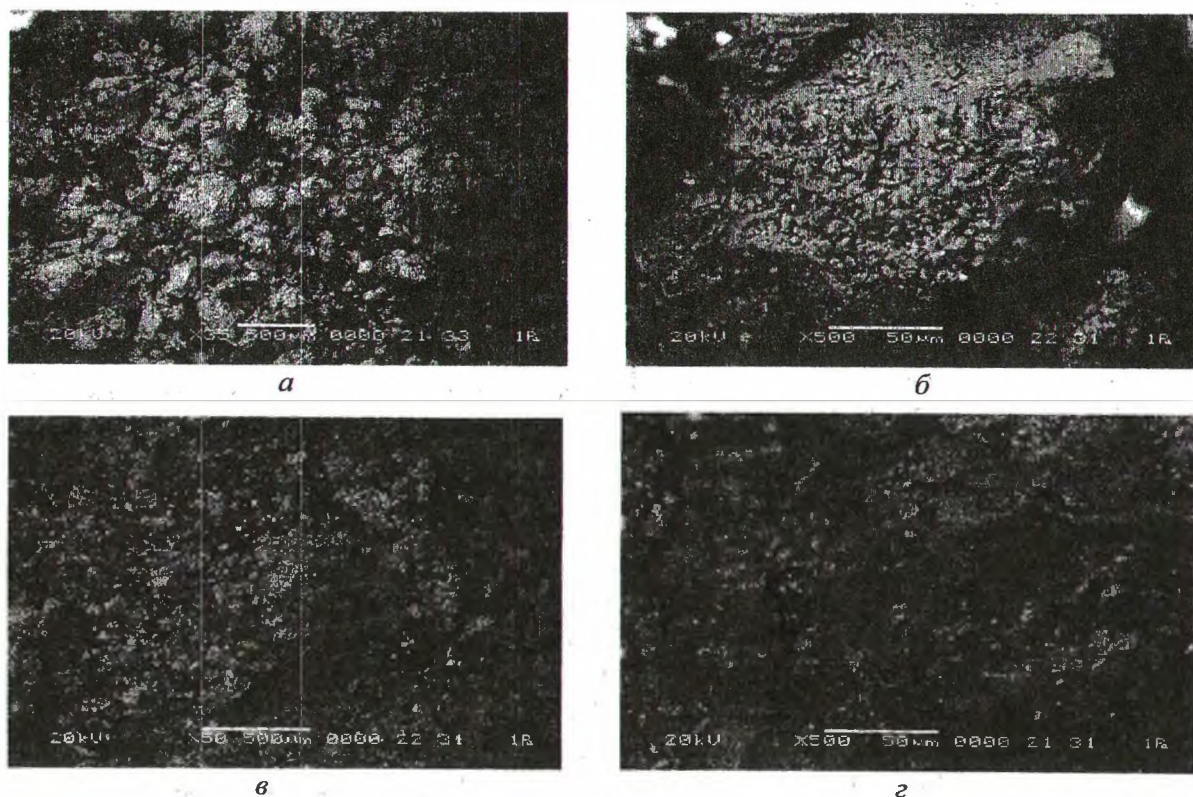


Рисунок. Электронные микрофотографии образцов, полученных при смешении реагентов: а, б – прямом; в, г – обратном

Исследование химического состава нерастворимого остатка показало, что содержание  $P_2O_5$  в нем находится в пределах 0,2–0,5 %, независимо от порядка смешения реагентов при синтезе. Основным компонентом нерастворимой части продуктов отверждения является кремнегель, содержание которого находится в пределах 60–70 %. Содержание  $Al_2O_3$  в нерастворимом остатке зависит от порядка смешения реагентов. Согласно результатам, при прямом смешении реагентов (образец № 5) содержится 4,0 %  $Al_2O_3$ , а в образце № 9, полученном при обратном смешении реагентов, но при таком же соотношении  $P_2O_5 / Al_2O_3$  в исходном растворе, – 6,0 %  $Al_2O_3$ .

Рентгенофазовый анализ показал, что нерастворимый остаток не содержит кристаллических фаз и является рентгеноаморфным. Вероятнее всего, он содержит кремнегель и гидратированный оксид алюминия, которые являются продуктами гидролиза жидкого стекла и ионов алюминия. Потеря массы нерастворимого остатка при прокаливании при  $850^\circ C$  составляет 14–17 %, а при сушке при  $105^\circ C$  – 10–13 %. Это свидетельствует о преобладании в нерастворимом остатке химически связанной воды.

Растворимая часть исследуемых образцов содержит, по всей вероятности, растворимые соли натрия, в частности фосфаты и сульфаты. Анализ жидкой фазы показал присутствие в ней  $P_2O_5$  и отсутствие соединений алюминия и кремния. Рентгенофазовое исследование сухого остатка после выпаривания жидкой фазы показало наличие в нем кристаллических соединений, характеризующихся набором следующих межплоскостных расстояний: 6,02; 5,63; 5,46; 5,21; 4,67; 4,23; 3,57; 3,27; 3,02; 2,91; 2,84; 2,82; 2,74; 2,57, характерных для гидратированного гидрофосфата натрия состава  $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$  и 3,98; 2,92; 2,85; 2,66 – для сульфата натрия.

**Заключение.** По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Установлены основные закономерности золь-гель превращений в системе жидкое стекло –  $Al_2(SO_4)_3 - H_3PO_4$  и образования продукта отверждения в виде объемного рассыпчатого порошка.

2. Показано влияние фосфорной кислоты на скорость золь-гель процессов в исследуемой системе, а также на химический и фазовый состав продуктов гелеобразования.

3. Установлено, что растворимой частью продуктов гелеобразования, образующихся в системе жидкое стекло –  $Al_2(SO_4)_3 - H_3PO_4$ , являются фосфаты и сульфаты натрия. Исходя из состава продуктов гелеобразования, их можно рекомендовать как компоненты СМС.

### Литература

1. Shao, Qing-Fen. Разработка бесфосфатного стирального порошка / Qing-Fen Shao, Guo-Shun Wei // Detergent and Cosmet. – 2004. – № 2. – С. 127–129.

2. Пат. 6784149 США, МПК<sup>7</sup> С 11 D 3/08. Составы для стирки, содержащие мелкодисперсные частицы с силикатами / Н. Bauer, G. Schimmel, G. Clariant. – № 100221596; заявл. 12.12.2001; опубл. 31.08.2004.

3. Заявка 10104629 Германия, МПК<sup>7</sup> С 11 D 3/08. Waschmittel zusammensetzung / A. G. Begussa, B. M. Lortz, T. Gaitzsch, A. Niklaus. – № 10104629.4; заявл. 02.02.2001; опубл. 08.08.2002.

4. Ещенко, Л. С. Влияние условий синтеза на состав и свойства алюмосиликатов и алюмосиликофосфатов / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, Л. Я. Крисько // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – Минск: БГТУ, 2005. – Вып. XIII. – С. 107–110.

5. Кудина, Е. Ф. Высокодисперсные силикаты, модифицированные органическими мономерами: Получение и свойства / Е. Ф. Кудина, С. И. Тюрина, Д. Н. Кушнеров // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8, № 4. – С. 40–43.

6. Применение модифицированных аэросиллов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов / Е. Н. Подденежный [и др.] // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 654–661.

7. Кудина, Е. Ф. Модифицирование жидкого стекла активными добавками / Е. Ф. Кудина, И. И. Злотников, Ю. М. Плескачевский // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – № 2. – С. 36–40.