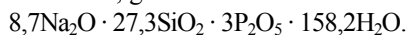


Л. С. Ещенко, профессор; Г. М. Жук, мл. науч. сотрудник; А. И. Сумич, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКОЕ СТЕКЛО – ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Influence of phosphoric acid concentration, molar relation P_2O_5 / Na_2O on sol-gel the transformations proceeding in binary system of liquid glass solution – H_3PO_4 solution are determined. Conditions at which there is a hardening system and formation of products in the form of a volumetric friable powder are certain, gross-structure which can be presented the following formula:

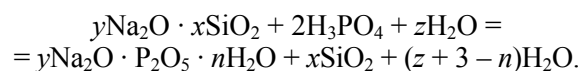


It is shown, that the soluble part of products gel formation includes hydrophosphate $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ and average phosphate of sodium $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$ and insoluble $SiO_2 \cdot nH_2O$. In isothermal conditions process of drying of products gel formation is investigated and the temperature interval in which the basic quantity of water leaves is established. The estimation of ability of the received products of hardening silicaphosphates is made to delete ions of metals (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) from water solutions in relation to known softeners of water, such as phosphates of sodium.

Введение. Согласно литературным данным [1–3], синтез многокомпонентных силикатных и гибридных органо-неорганических золь-гель систем осуществляется на основе ряда гидролизующихся соединений (прекурсоров): алкоксисоединений (прежде всего тетраэтоксисилана), фосфорной кислоты, щелочных водорастворимых силикатов. Особенностью используемых золь-гель методов является то, что реакция гидролитической поликонденсации прекурсоров протекает в присутствии неорганических допантов (соли, кислоты), а также низко- и высокомолекулярных органических модификаторов (полиолы, полиионены, эпоксидные соединения и др.), которые придают заданные физико-химические и технически ценные свойства формируемому материалу. При этом, как правило, допанты и модификаторы являются темплатными агентами, способствующими формированию силикатных или гибридных нанокмполитов со специфической структурой. Наиболее важное значение для технологии получения дисперсных систем имеют процессы конденсации в жидкой среде, основанные на образовании дисперсной фазы при химическом взаимодействии растворимых веществ. Необходимым условием получения лиозолей является малая растворимость дисперсной фазы.

Ранее [4] было показано, что в системе *жидкое стекло – соль алюминия – фосфорная кислота – вода* при заданных условиях образуются продукты гелеобразования в виде объемных рассыпчатых порошков, растворимой частью которых являются фосфаты и сульфаты натрия, а нерастворимой – преимущественно рентгеноаморфные гидратированные оксиды кремния и алюминия. Синтезированные продукты могут представить интерес в качестве наполнителей чистящих и моющих средств, так как содержат составляющие этих средств, в частности сульфаты и фосфаты натрия, кремнийсодержащие соединения.

Как компоненты моющих и чистящих средств могут быть использованы и продукты золь-гель превращений, протекающих при действии на растворы жидкого стекла фосфорной кислоты. В настоящее время жидкое стекло практически не используется в чистом виде, а для его модифицирования применяются реагенты самого широкого спектра. Щелочные силикаты являются солями очень слабой кремниевой кислоты, которая должна вытесняться из солей растворимыми минеральными и органическими кислотами. Следовательно, реакцию между жидким стеклом или, точнее, между щелочными силикатами, входящими в его состав, и фосфорной кислотой можно представить следующим образом:



Это схематичное уравнение реакции дает общее представление о процессах, происходящих при взаимодействии растворов жидкого стекла с фосфорной кислотой. В действительности эта реакция протекает гораздо сложнее и имеет ряд промежуточных стадий. В связи с этим целью данной работы явилось исследование процесса и продуктов золь-гель превращений при взаимодействии жидкого стекла с растворами фосфорной кислоты.

Методика эксперимента и методы исследования. Золь-гель синтез проводили смешением исходных растворов, которыми служили жидкое стекло состава, % мас.: Na_2O – 11,58; SiO_2 – 33,88; модуль (отношение SiO_2 / Na_2O) – 3,02; растворы фосфорной кислоты с содержанием H_3PO_4 – 20, 40, 60 и 86. Смешение осуществляли различными способами: к раствору жидкого стекла приливали раствор H_3PO_4 , либо к раствору H_3PO_4 приливали раствор жидкого стекла, либо одновременно смешивали их при заданных мольных соотношениях. Смешение реагентов проводили до отвердения системы и

образования порошкообразного продукта. Оптическую плотность промежуточных продуктов конденсации в системе жидкое стекло – фосфорная кислота замеряли на фотометре КФК-3. Сушку продукта осуществляли в изотермических условиях при температурах 80, 100, 120, 140, 160°C с использованием анализатора влажности Sartorius MA 30. Навеску образца массой 1,5 г равномерно распределяли на поверхности нагрева и выдерживали до постоянной массы. Содержание SiO₂ определяли весовым, а P₂O₅ комплексонометрическими методами [5].

Определение размеров и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM–5610LV.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана зависимость оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в системе по мере приливания фосфорной кислоты заданной концентрации к раствору жидкого стекла.

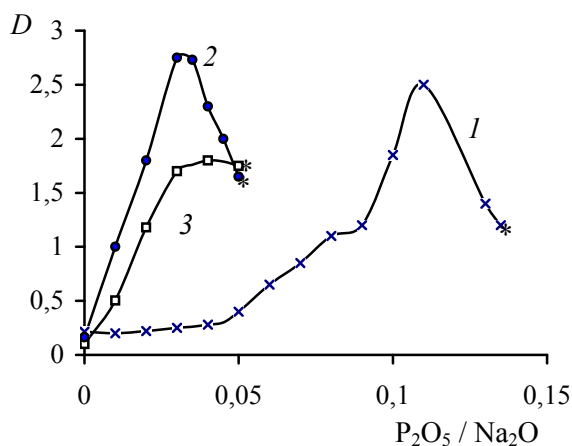


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в реакционной среде: 1 – 20%; 2 – 40%; 3 – 60%

Как следует из представленных данных, характер гидролитических процессов, протекающих в силикофосфатсодержащих растворах, зависит от концентрации H₃PO₄.

Применение концентрированной фосфорной кислоты (86%), как показали исследования, обуславливает формирование геля, переходящего в продукты отверждения, представляющие собой объемные рассыпчатые порошки при низких мольных соотношениях P₂O₅ / Na₂O, не превышающих 0,03. Характерно, что при использовании 60 и 40%-го растворов фосфорной кислоты переход текучей массы в студнеобразную, а затем в рассыпчатый порошок осуществляется при одном и том же мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O, равном 0,05 (на рис. 1 изменение состояния системы при соответствующем мольном соотношении обозначено «*»).

Следует отметить, что на кривой изменения оптической плотности от мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O в системе имеется ярко выраженный максимум (рис. 1). Если используется разбавленная фосфорная кислота, то застуднение реакционной массы в этом случае наблюдается так же, как и при использовании более концентрированных растворов, в щелочной среде при значении pH 10,95, характерном для исходного раствора жидкого стекла, при мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O более 0,1.

Происходящие в реакционной смеси золь-гель превращения можно объяснить, в первую очередь, кислотно-основным взаимодействием фосфорной кислоты с раствором силиката натрия, сопровождающимся понижением pH раствора и полимеризацией кремнекислородных анионов [6], что приводит, как следует из экспериментальных данных, сначала к структурированию раствора, а потом и к полному отверждению системы. При этом заметное понижение pH реакционной смеси наблюдается только в том случае, если используется концентрированная фосфорная кислота (86%-я, 60%-я H₃PO₄). 40%-я H₃PO₄ взаимодействует с жидким стеклом практически без изменения pH, вплоть до отверждения системы. Примечательно, что если к жидкому стеклу приливать разбавленную H₃PO₄ (20%-ю), то до мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O, равного 0,05, в системе наблюдается незначительное снижение pH, затем при мольном соотношении P₂O₅ / Na₂O выше 0,05 – резкое возрастание pH с 10,95 до 11,12, а после снижения до 10,95; при этом значении pH осуществляется загустевание системы. Характерно, что при указанном соотношении P₂O₅ / Na₂O наблюдается рост оптической плотности (рис. 1). Известно [6], что исходные растворы жидкого стекла представляют собой смесь щелочных силикатов различного строения и коллоидного сильно гидратированного кремнезема, пептизированного гидролитически образующейся щелочью. В водных растворах силиката натрия коллоидные мицеллы могут быть представлены в следующем виде [6]:



Отмечено [6], что введение модификаторов в раствор жидкого стекла, в частности кислот, связано с уменьшением общего количества коллоидных силикатных мицелл или изменением их строения вследствие процессов дегидратации и распада, что повышает содержание в системе более простых частиц, отвечающих по составу мета- и дисиликату натрия [6].

Исходя из экспериментальных данных, установлены соотношения P₂O₅ / Na₂O, при которых происходит отверждение системы и образование продуктов, представляющих собой

объемные порошки, как при прямом, так и обратном, одновременном смешении жидкого стекла и фосфорной кислоты.

Исследование продуктов отверждения, полученных различными способами, но при одинаковом соотношении P_2O_5 / Na_2O , равном 0,05, показало, что они, согласно рентгенофазовому анализу, содержат фосфаты натрия, химический состав которых описывается формулами $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$. Суммарное содержание данных соединений составляет 17–18% от общей массы компонентов, входящих в состав продуктов отверждения. Нерастворимая часть продуктов отверждения представлена диоксидом кремния, доля которого в составе продуктов отверждения при использовании жидкого стекла указанного состава составляет около 30%. Остальная часть приходится на H_2O .

Из фотографии продуктов отверждения, представленной на рис. 2, следует, что в процессе гелеобразования и слипания мицелл друг с другом образуются крупные гранулоподобные образования, которые значительно отличаются размерами.

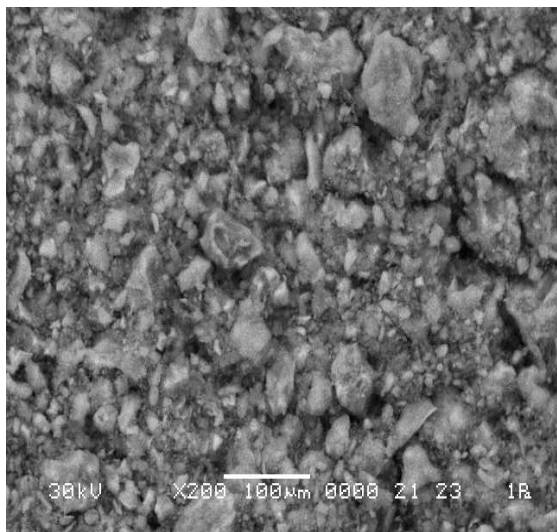


Рис. 2. Микрофотография силикофосфатов с мольным соотношением P_2O_5 / Na_2O , равным 1 : 3

Визуально продукты отверждения представляют собой рассыпчатые слегка влажные порошки, хотя содержание воды в них достигает свыше 50%. Это обусловлено тем, что основная часть воды находится в виде кристаллогидратной, входящей, согласно рентгенофазовому анализу, в состав кристаллогидратов фосфатов натрия. Кроме того, часть воды, по всей вероятности, находится в виде силанольных групп, связанных с диоксидом кремния.

Как показали исследования, основная масса воды из продуктов отверждения удаляется уже при $80^\circ C$ в течение 20 мин, что видно из рис. 3. Повышение температуры до $100^\circ C$ ускоряет процесс

дегидратации, но общая потеря массы практически сравнима с потерей массы при $80^\circ C$.

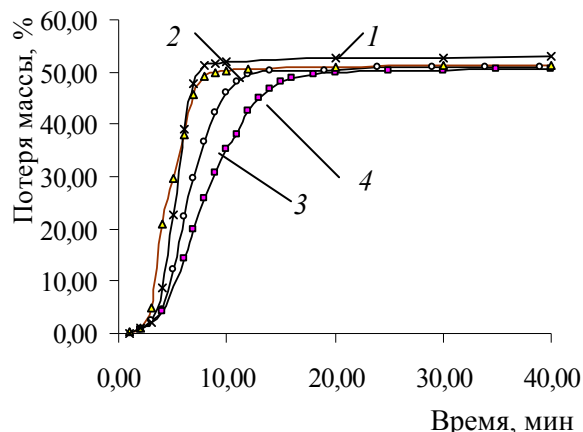
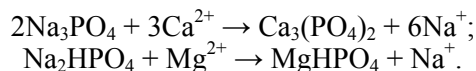


Рис. 3. Зависимость потери массы образца с мольным соотношением P_2O_5 / Na_2O , равным 1 : 3, от температуры сушки:
1 – потеря массы при $150^\circ C$; 2 – при $120^\circ C$;
3 – при $100^\circ C$; 4 – при $80^\circ C$

С увеличением температуры до $150^\circ C$ потеря массы повышается на 2–3%, а продолжительность дегидратации сокращается до 8–10 мин. Из-за потери массы образцом при $800^\circ C$, которая составляет 54–55%, содержание химически связанной воды в исследуемых продуктах отверждения находится на уровне 2,5–3,5% за счет образования гидрофосфатов натрия и наличия ОН-групп, координированных кремнием.

Одной из областей применения синтезированных продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – H_3PO_4 может быть очистка воды от ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также металлов Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} . С этой целью были приготовлены модельные растворы, содержащие в отдельности ионы выше перечисленных металлов. Навеску силикофосфата рассчитывали на основании содержания в нем фосфат-ионов в пересчете на P_2O_5 , взаимодействующих с ионами металлов, согласно следующим уравнениям реакций:



Степень удаления ионов металлов из растворов определяли по формуле

$$X = (C_1 - C_2) / C_1,$$

где C_1 – концентрация (содержание ионов в модельном растворе); C_2 – концентрация в растворе после отделения осадка.

Результаты исследований представлены в таблице, из которой следует, что степень удаления ионов металлов из растворов сильно зависит как от природы катиона, так и фосфатсодержащего реагента.

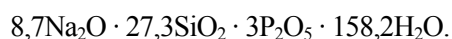
**Результаты исследований процессов взаимодействия фосфатсодержащих реагентов
с ионами металлов в водных растворах**

Исходный реагент	Степень удаления, %						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Fe ³⁺	Ионы жесткости (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)
Силикофосфат	72,95	20,45	100,0	85,0	59,0	77,5	38,95
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	96,66	15,91	–	–	–	–	54,65
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	44,68	0	–	–	–	–	21,10

Так, введение силикофосфата в цинксо­дер­жащий раствор приводит к полному удалению цинка, в то время, как степень удаления магния составляет лишь 20,45%. Данный факт вызы­ва­ет особый интерес, так как известно, что устранение жесткости фосфатным методом является самым эффективным среди химических методов удаления ионов кальция и магния. В таблице представлены значения степеней удаления кальция и магния из модельных растворов, когда в качестве реагента использовали фосфаты натрия: Na₃PO₄ · 12H₂O, Na₂HPO₄ · 12H₂O. Характерно, что степень удаления указанных ионов сильно зависит от состава фосфата. Так, при действии на воду Na₃PO₄, Na₂HPO₄ степень удаления ионов кальция достигает ~96,66 и 44,68% соответственно. Степень удаления ионов магния в присутствии Na₃PO₄ составляет 15,0%, а в присутствии Na₂HPO₄ удаления ионов магния из водного раствора практически не происходит. В то же время, степень удаления ионов Mg²⁺ из этого раствора в присутствии силикофосфата составляет 20,45%. Как следует из таблицы, по способности связывания Ca²⁺ силикофосфат, в составе которого содержатся Na₃PO₄ и Na₂HPO₄, занимает промежуточное положение между кислым и средним фосфатом. Согласно экспериментальным данным (таблица), степень удаления ионов жесткости при их совместном присутствии зависит от состава реагента и по значению намного ниже степени удаления ионов кальция и магния в отдельности.

Заключение. Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты, мольного соотношения P₂O₅ / Na₂O на золь-гель превращения, протекающие в бинарной системе раствор жидкого стекла – раствор H₃PO₄.

Определены условия, при которых происходит отверждение системы и образование продуктов в виде объемного рассыпчатого порошка, состав которого можно представить следующей брутто-формулой:



Показано, что растворимая часть продуктов гелеобразования включает гидрофосфат Na₂HPO₄ · 12H₂O и средний фосфат натрия Na₃PO₄ · 8H₂O, а нерастворимая – SiO₂ · nH₂O.

В изотермических условиях исследован процесс сушки продуктов гелеобразования и установлен температурный интервал, в котором удаляется основное количество воды.

Произведена оценка способности полученного продукта отверждения – силикофосфата – удалять ионы металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Sr²⁺) из водных растворов по сравнению с известными умягчителями воды – фосфатами натрия.

Литература

1. Хамова, Т. В. Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксилана / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Е. В. Голикова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 4. – С. 615–631.
2. Хамова, Т. В. Золь-гель метод формирования силикатного покрытия на поверхности частиц порошка оксида алюминия / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, С. В. Хашковский // Техника и технология силикатов. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 17–32.
3. Хашковский, С. В. Синтез пористых неорганических материалов из золь-гель прекурсоров методом криохимической сублимации / С. В. Хашковский, О. А. Шилова, Л. А. Кузнецова // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 474–478.
4. Ещенко, Л. С. Золь-гель синтез алюмосиликофосфатных соединений, полученных на основе жидкого стекла / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 80.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ / Г. Шарло. – М.: Химия, 1966. – 976 с.