

### *Литература*

1. Global tuberculosis report 2018. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Geneva: World Health Organization; 2018, 25p.
2. Kabanikhin S.I. Definitions and examples of inverse and ill-posed problem. *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems*. 16(4): 2008, 317-357p.
3. James M. Trauer, Justin T. Denholm, Emma S. McBryde. Construction of a mathematical model for tuberculosis transmission in highly endemic regions of the Asia-pacific. *Journal of Theoretical Biology*. 2014. 358. 74-84p.
4. Miao H., Xia X., Perelson A.S., Wu H. On identifiability of nonlinear ODE models and applications in viral dynamics. *SIAM Rev. Soc. Ind. Appl. Math.* 2011. Vol. 53(1). 3-39p.

## **SECTION III. Chemical sciences (Химические науки)**

**Ещенко Л. С.**

доктор технических наук, профессор

**Понятовский О. В.**

магистрант

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ),  
г. Минск, Республика Беларусь

### **ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ**

В системе  $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$  образуется ряд алюмофосфатов, многие из которых известны как минералы, встречающиеся в различных геологических средах. Дигидрат ортофосфата алюминия с ромбической кристаллической решеткой встречается в природе в виде минерала варисцита, с моноклинной решеткой – метаварисцита. Отмечено [1 – 2], что при температурах ниже  $200^\circ C$  варисцит и метаварисцит обычно получают из кислых водных растворов ( $pH < 6,0$ ), при этом в концентрированных по  $P_2O_5$  растворах ( $C \approx 380$  г/л  $P_2O_5$ ) образуется моноклинная, в

разбавленных ( $C \approx 12$  г/л  $P_2O_5$ ) – ромбическая модификации  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ . Поскольку ортофосфат алюминия с мольным соотношением  $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1,0$ , независимо от структуры, имеет отрицательный коэффициент растворимости, максимальное значение которого достигается при  $170^\circ C$ , то его получение обычно осуществляют в гидротермальных условиях при температуре  $100^\circ C$  и выше. Известно, что данное соединение растворимо в кислотах, молекулы воды, входящие в его состав, образуют различные типы водородной связи, что обуславливает специфичность свойств, в частности, способность в иницировании и проявлении электроструктурирования в результате возникновения в электрическом поле подвижных носителей заряда  $H^+$  [3].

Показано, что более высокий электрореологический эффект проявляют ЭРС, в которых дисперсной фазой является гидратированный ортофосфат алюминия с моноклинной структурой по сравнению с ЭРС на основе ромбического  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ .

Следует отметить, что одним из возможных факторов, влияющих на ЭР-активность наполнителя ЭРС, является и его дисперсность. Как известно, размер частиц зависит от ряда факторов, в том числе и от концентрации раствора, в котором они образуются. В сильно пересыщенных растворах образуются, как правило, высокодисперсные соединения, особенно малорастворимые.

Исходя из вышеизложенного, целью работы явилось получение микрокристаллического ортофосфата алюминия путем гидротермальной кристаллизации из концентрированных алюмофосфатных растворов.

Для синтеза алюмофосфата использовали растворы, полученные растворением  $Al(OH)_3$  в фосфорной кислоте с содержанием  $H_3PO_4$  50 мас.%. Растворы разбавляли  $H_2O$  до концентрации по  $P_2O_5$ , равной 415 и 445 г/л. Для достижения стабильного состояния, алюмофосфатные растворы оставляли на старение.

Кристаллизацию ортофосфата алюминия осуществляли в гидротермальных условиях в течение 24 – 48 часов, без перемешивания. Образующуюся после гидротермальной обработки алюмофосфатного раствора суспензию разделяли на твердую и жидкую фазы, затем осадок промывали водой с температурой  $70 - 80^\circ C$  до отрицательной реакции на  $PO_4^{3-}$ -анионы. Отмытый осадок сушили при температуре  $50 - 60^\circ C$  до постоянной массы, после чего анализировали на содержание основных компонентов. Условия

кристаллизации и результаты исследования образующейся твердой фазы представлены в таблице 1, из которой видно влияние стадии старения алюмофосфатного раствора на процесс конденсации и кристаллизации фосфата алюминия.

В свежеприготовленном растворе конденсация твердой фазы при температуре 97 – 99°C начинается через 15 – 17 часов. При этом постепенно образуется уплотненный слой продукта, объем которого увеличивается в последующие сутки гидротермальной обработки.

При старении алюмофосфатного раствора при комнатной температуре процесс образования твердой фазы имеет такой же характер, хотя продолжительность индукционного периода сокращается до 10 часов (таблица 1).

Таблица 1 - Условия кристаллизации алюмофосфатов и результаты их исследования

Номер образца	Условия кристаллизации				Результаты исследования	
	Концентрация $P_2O_5$ в растворе, г/л	Соотношение $P_2O_5 : Al_2O_3$ в растворе	Температура и продолжительность старения, °C/час	Продолжительность индукционного периода кристаллизации, час	Мольное соотношение $Al_2O_3 : P_2O_5$ в твердой фазе	Фазовый состав
1	415,0	3,0	без старения	17	1,0:1,04	Кристаллическая фаза, структура идентична метаварисциту
2		3,0	25/24	10	1,0:1,03	
3		3,0	25/48	8	1,0:0,99	
4		3,0	60/24	6	1,0:0,99	
5		3,0	70/48	3	1,0:0,97	
6		2,75	70/24	5	1,0:1,02	
7	445,0	2,75	70/24			Кристаллизация не произошла, твердая фаза отсутствует
8		3,0	70/48			

Отличительный ход процесса фазообразования наблюдается после старения алюмофосфатного раствора при температуре 60 – 70°C, постоянном объеме и последующей гидротермальной обработке. В этом случае зародышеобразование происходит через 3 – 6 часов во всем объеме раствора, образуется устойчивая гетерогенная система, твердая фаза которой находится во взвешенном состоянии.

Как следует из экспериментальных данных, полученных при гидротермальной обработке алюмофосфатного раствора при 97 –

99°C, мольное соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  образцов № 1 – 6 соответствует стехиометрическому составу ортофосфата алюминия.

Согласно гравиметрическому анализу, содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах кристаллизации после их промывки и сушки составляет 23,0 – 25,0 мас. % и соответствует двум молям кристаллизационной воды в гидрате  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что гидратированные алюмофосфаты № 3 – 6, полученные из концентрированных алюмофосфатных растворов с предварительным старением, не растворяются в соляной кислоте даже при нагревании, что не типично для данного класса соединений, согласно справочной литературе, а также фосфата алюминия, кристаллизующегося в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  при концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5 = 380$  г/л. В то же время термообработка нерастворимого гидратированного алюмофосфата, сопровождающаяся его дегидратацией, приводит к образованию продукта, хорошо растворимого в минеральных кислотах при нагревании. Данный экспериментальный факт может быть связан с образованием в результате старения алюмофосфатного раствора таких алюмофосфатных комплексов, которые могут при гидротермальной обработке конденсироваться в трехмерные полимеры с прочными химическими связями между катионом, фосфатными группами и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Согласно таблице 1, мольное соотношение  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмофосфатном растворе в пределах 3,0 – 2,75 не оказывает влияния как на ход кристаллизации, так и на состав образующихся осадков.

Согласно данным, представленным в таблице 1, при концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в алюмофосфатном растворе, равной 445 г/л, кристаллизация твердой фазы при указанных условиях не происходит, независимо от температуры и продолжительности его старения. По всей видимости, это обусловлено тем, что в сильно концентрированных алюмофосфатных растворах присутствуют полимерные агрегаты, препятствующие образованию центров кристаллизации.

Фазовый состав синтезированных алюмофосфатов, независимо от условий их старения, практически одинаков. Методом рентгенофазового анализа образцов, полученных после кристаллизации, фильтрации, отмывки и сушки, выявлено, что данные соединения, согласно значениям межплоскостных расстояний, можно идентифицировать как ортофосфаты, имеющие

моноклинную структуру, аналогичную природному минералу метаварисциту состава  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ .

Результаты исследования дисперсности образующихся гидратированных алюмофосфатов в системе  $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$  показали, что образцы № 3 – 6 имеют примерно одинаковое распределение частиц по размерам. В таблице 2 представлены результаты исследования дисперсности образца №6.

Таблица 2 – Распределение частиц по размерам для образца № 6

Размер частиц, мкм	Содержание, %	Размер частиц, мкм	Содержание, %	Размер частиц, мкм	Содержание, %
0,05 – 1,0	4,58	1,0 – 2,0	7,46	2,0– 3,0	6,85
3,0 – 4,0	4,07	4,0 – 5,0	3,46	5,0 – 10,0	28,13
10,0 – 20,00	39,86	20,0 – 50,0	5,58	50,0 – 100,0	0,00

Согласно представленным данным, образец алюмофосфата имеет полидисперсный состав, что следует из таблицы 2. Доля частиц с размером 0,05 – 10,0 мкм составляет более 50,0 %. Частицы с размером 0,05 – 5,0 составляют почти 30%.

Было отмечено, что дисперсность продуктов кристаллизации, образующихся в виде плотного осадка из алюмофосфатного раствора (образец № 1, 2) отличается от дисперсности вышеописанных образцов, поскольку преобладают частицы с размером 10 – 50 мкм.

На ИК - спектре  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ , представленном на рисунке, наблюдается широкая полоса поглощения ( $3600 - 2100 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующая валентным колебаниям ОН-групп.

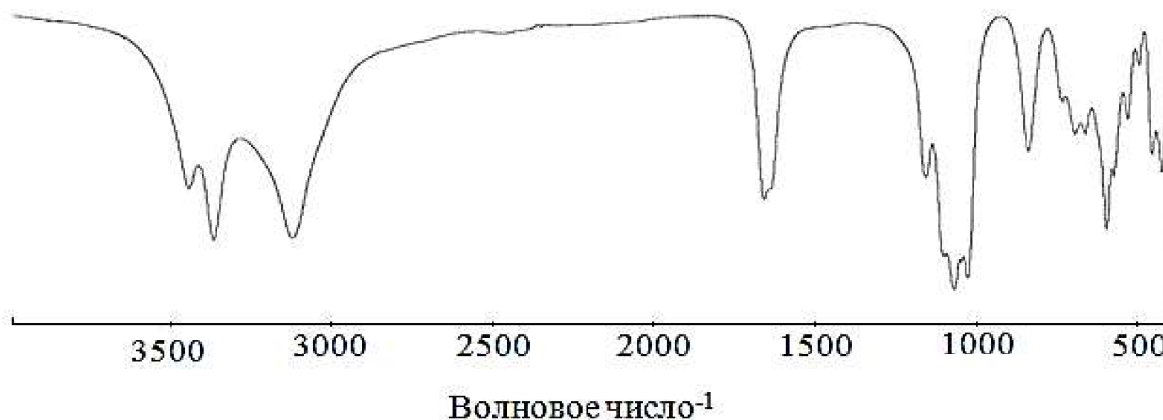


Рисунок – ИК-спектр гидратированного алюмофосфата (образец № 5)

Наличие трех максимумов ( $3477\text{ см}^{-1}$ ,  $3369\text{ см}^{-1}$ ,  $3122\text{ см}^{-1}$ ) указывает на существование различных типов водородной связи, принадлежащих структурно неравноценным молекулам воды в гидрате. Данная особенность, как отмечено выше, характерна для синтетического и природного алюмофосфата с минералогическим названием метаварисцит.

**Заключение.** Установлено влияние концентрации алюмофосфатного раствора, продолжительности и температуры его старения на состав, структуру, дисперсность ортофосфата алюминия. Показано, что в концентрированных по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  растворах формируется кристаллическая фаза состава  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нерастворимая в кислотах, в отличие от ранее синтезированных ортофосфатов алюминия и природных метаварисцита и варисцита.

### *Литература*

1. Bothe, Jr., J.V. and Brown, P.W. Reactivity of alumina toward phosphoric acid. Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – V. 76. – P. 2353 – 2358.
2. Kolb, E.D., Barns, R.L., Laudise, R.A., and Grenier, J.C. (1980) Solubility, crystal growth and perfection of aluminium orthophosphate. Journal of Crystal Growth. 1980. – V. 52. – P. 83 – 92.
3. Ещенко Л.С., Лаевская Е.В., Коробко Е.В., Новикова З.А. Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия // Труды БГТУ. – 2015. – №. 3 – С. 56 – 63.