

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТОВ

Research of processes of interaction of solutions of reagents in aluminosilicate and aluminophosphate systems. Influence of conditions of sedimentation on structure and properties of a deposit is shown.

Разработка новых аморфных неорганических дисперсных материалов золь-гель методом остается по-прежнему актуальной, поскольку в этом случае появляются широкие возможности плавного изменения их ионообменных, сорбционных и каталитических свойств в зависимости от текстуры и состава. Более того, используемые для золь-гель метода простейшие соли тех или иных металлов, а также кислоты и щелочи дают многие технологические преимущества, в том числе и при получении этих материалов в форме прочных сферических гранул [1].

В последние годы появился ряд публикаций [1–4] по синтезу аморфных алюмосиликатов (пермутитов), алюмосиликофосфатов, которые представляют интерес как компоненты синтетических моющих средств (СМС), для водоподготовки, очистки сточных вод. Особого внимания заслуживают способы получения алюмосиликофосфатов и исследование их свойств, так как они являются эффективными наполнителями для производства синтетических моющих средств. Так, в работе [2] на основе многокомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предпринята попытка синтезировать пористые неорганические иониты и исследовать их состав. Однако такие исследования ограничены и сведения о получении алюмосиликофосфатов и их применении в составе СМС имеются в основном в патентной литературе [3].

Целью данной работы явилось изучение химических превращений в многокомпонентных алюминий-, кремний-, фосфорсодержащих системах при синтезе алюмосиликатов и алюмосиликофосфатов.

В качестве исходных реагентов для получения алюмосиликатов и алюмосиликофосфа-

тов использовали растворы жидкого стекла, сульфата алюминия, алюмината натрия, фосфорной кислоты. Химическое осаждение проводили как периодическим, так и полунепрерывным способами. Варьируемыми параметрами при осаждении алюмосиликофосфатов явились концентрация реагентов и их соотношение, температура, порядок сливания реагентов при периодическом способе получения осадков, который сводился к приливанью реагентов как в прямом, так и обратном направлении. Алюмофосфорсодержащий раствор с заданным соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$ приготавливали путем смешения 1 М раствора сульфата алюминия с концентрированной или разбавленной фосфорной кислотой. Полученный раствор использовали как свежеприготовленным, так и после старения в течение 5–15 суток.

При полунепрерывном способе осаждения одновременно подаваемые реагенты смешивали в реакционном объеме, поддерживая заданное значение pH среды. Старение осадков, образующихся при смешении реагентов, осуществлялось при комнатной температуре в течение 45–48 ч.

Состав осадков определяли методами аналитической химии по известным методикам [5].

Как показали экспериментальные исследования, в системе алюминийсодержащий реагент – жидкое стекло – вода (фосфорная кислота) в зависимости от условий получения алюмо- и алюмосиликофосфатов образуются осадки, различные по типу (объему, плотности) и химико-техническим свойствам. Как видно из табл. 1, образующиеся осадки могут быть гелеобразные, сметанообразные и мелкодисперсные.

Таблица 1

Влияние порядка сливания исходных реагентов и температуры на скорость золегелеобразования

Порядок сливания исходных реагентов	Температура синтеза, °С	Тип осадка	Время золегелеобразования, с	Скорость отстаивания, мм/сутки
1. Одновременно, с низкой скоростью	50	Мелкодисперсный	2,0	120
2. Алюминат натрия в жидкое стекло	50	Сметанообразный	2,0	5
3. Жидкое стекло в алюминат натрия	50	Сметанообразный	2,0	5
4. Одновременно, с высокой скоростью	50	Гелеобразный	2,0	Не отстаивается
5. Одновременно с высокой скоростью	16	Гелеобразный	20,0	Не отстаивается
6. Одновременно, с высокой скоростью	100	Гелеобразный	0,5	Не отстаивается

На тип и свойства осадка сильное влияние оказывает порядок сливания исходных реагентов и их концентрация. Так, при одновременном смешении концентрированных растворов жидкого стекла и алюмината натрия формируется хорошо отстаивающийся осадок, в то время как с понижением концентрации растворов образуется неотстаивающаяся гелеобразная твердая фаза. В случае приливания алюмината натрия к жидкому стеклу осадок получается сметанообразный. При добавлении жидкого стекла в алюминат натрия также образуется сметанообразный осадок. Введение в процесс, кроме алюмината натрия, сульфата алюминия существенно не влияет на объем и плотность образующихся осадков.

В то же время в системе сульфат алюминия – жидкое стекло – фосфорная кислота – вода при одновременном сливании реагентов образуется суспензия, которая при отстаивании разделяется на твердую и жидкую фазы. В этом случае алюминийсодержащий раствор, полученный смешением $Al_2(SO_4)_3$ и H_3PO_4 , и раствор жидкого стекла одновременно сливали с учетом мольных соотношений $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : P_2O_5$ в реакционной смеси, указанных в табл. 2. Отстаивающийся осадок получается и в результате прибавления жидкого стекла к раствору сульфата алюминия, содержащего фосфорную кислоту. Примечательно, что при обратном порядке сливания реагентов, т. е. алюминийфосфорсодержащего раствора к жидкому стеклу, и варьировании их количества имеют место следующие переходы: раствор – золь – гель – объемный порошок – суспензия. Образование объемного рассыпчатого порошка наблюдается при мольном соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : P_2O_5$, равном 1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0. Обращает на себя внимание тот факт, что одновременное сливание растворов реагентов или приливание жидкого стекла к алюминийфосфорсодержащему раствору при указанном соотношении реагентов приводит к образованию суспензии, в которой скорость отстаивания осадка составляет 5–6 мм/ч.

Как известно [6], осадки, получаемые методами химического осаждения, состоят из первичных и вторичных частиц и могут различаться строением и плотностью. Различия в плотности и, следовательно, объеме алюмосиликатных, алюмосиликофосфатных осадков следует связать с условиями коагуляции первичного золь, который образуется на стадии коллоидной дисперсности в процессе взаимодействия реагентов. Согласно [6], возможны два объяснения процесса коагуляции золь. Первое заключается в том, что при формировании вторичных частиц осадка важное значение может иметь влияние различной сольватации первичных частиц. Применительно к исследуемым системам можно отметить, что адсорбция алюминий-, фосфор- или кремнийсодержащих комплексов на поверхности частиц образующейся твердой фазы может изменять склонность их к сольватации. Второе объяснение

сводится к влиянию коагулирующего воздействия электролитов, находящихся в растворе. При разных порядках смешения реагентов состав среды, в которой происходит коагуляция первичного золь, зависит от избыточного или иного реагента. При добавлении раствора жидкого стекла в алюминийфосфорсодержащий раствор образуется золь, включающий жидкую фазу с большим избытком соли алюминия и фосфорной кислоты, в то время как при обратном порядке смешения – с большим избытком силиката натрия. Следовательно, в каждом из этих двух случаев ионная среда обладает неодинаковым коагулирующим воздействием на золь. Из этого следует, что резкая зависимость объема (плотности) осадков от состава ионной среды является основной причиной получения различных по свойствам осадков при прямом и обратном порядке осаждения, а также при одновременном сливании реагентов.

Как показали исследования, результаты которых представлены в табл. 2, температура синтеза не оказывает существенного влияния на тип осадков.

В то же время, согласно табл. 3, температура влияет на химический состав образующегося осадка. Алюмосиликаты, получаемые при температуре 50–100°C, характеризуются более высоким мольным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ в твердой фазе.

При этом соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ в осадке отличается от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в реакционной смеси. Данный факт свидетельствует о том, что часть реагентов, в частности жидкое стекло, остается в жидкой фазе, что подтверждается результатами химического анализа жидкой фазы, представленными в табл. 4. Кроме того, часть растворимых соединений алюминия и кремния содержится в промывных водах, что следует из полученных данных.

Как следует из анализа результатов опытов 1, 2, 3, представленных в табл. 3, повышение концентрации растворов алюмината натрия и жидкого стекла не влияет на соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ в твердой фазе, но приводит к увеличению содержания Na_2O . Характерно, что проведение синтеза без нагревания способствует уменьшению Na_2O в твердой фазе. Как следует из экспериментальных данных, введение фосфорной кислоты в реакционную смесь снижает содержание кремния в твердой фазе, что по всей видимости связано с изоморфным замещением кремния на фосфор в структуре геля. Можно полагать, что фосфатные группы, соединяясь через кислородный мостик с тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 входят в состав полимерных цепей, образуя при этом алюмосиликофосфаты. Последние характеризуются переменным составом. Следует отметить, что существует определенная закономерность: с увеличением фосфора в твердой фазе, растет содержание оксида натрия. Этот факт может быть обусловлен тем, что при данных условиях имеет место об-

разование малорастворимых гидроксоалюмофосфатов натрия, которые, согласно литературным данным [7], могут образовываться при данных условиях. При этом не исключено, что часть фосфора в виде PO_4 -групп входит в полимерную цепь алюмосиликата, а часть связывается в основные соли.

Согласно представленным в табл. 3 данным, часть кремнийсодержащего реагента при получении алюмосиликофосфата остается в жидкой

фазе, поскольку соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ в реакционной смеси выше, чем в осадке.

Как следует из экспериментальных данных, представленных в табл. 5, содержание воды в высушенных образцах зависит от условий их получения. Так, при синтезе алюмосиликатов из концентрированных растворов при температуре $70^\circ C$ количество молей воды в них минимальное. В образцах, полученных из разбавленных растворов, количество молей воды значительно выше.

Таблица 2

Влияние порядка смешения, концентрации исходных реагентов и температуры синтеза на тип осадка

Условия синтеза				Результаты исследований	
Исходные реагенты	Соотношение $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : P_2O_5$	Порядок сливания	T, $^\circ C$	Скорость отстаивания, мм/сут	Характеристика осадка
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия	1,0 : 5,6 : 3,1 : 0	№ 2	50	5	Сметанообразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия	1,0 : 5,6 : 3,1 : 0	№ 3	50	5	Сметанообразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия	1,0 : 5,6 : 7,2 : 0	№ 1	50	Не отстаивается	Гелеобразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия	1,0 : 3,6 : 5,7 : 0	№ 1	16	Не отстаивается	Гелеобразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия	1,0 : 3,6 : 5,7 : 0	№ 1	100	Не отстаивается	Гелеобразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия – фосфорная кислота	1,0 : 3,1 : 5,5 : 0,1	№ 1	16	Не отстаивается	Гелеобразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия – фосфорная кислота	1,0 : 2,7 : 5,3 : 0,2	№ 1	16	Не отстаивается	Гелеобразный
Алюминат натрия – жидкое стекло – сульфат алюминия – фосфорная кислота	1,0 : 2,1 : 5,0 : 0,4	№ 1	16	Не отстаивается	Гелеобразный
Сульфат алюминия – жидкое стекло	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 1	20	–	Суспензия
Сульфат алюминия – жидкое стекло	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 3	20	–	Суспензия
Сульфат алюминия – жидкое стекло	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 2	20	Не отстаивается	Пластичная, тягучая масса
Сульфат алюминия – жидкое стекло – фосфорная кислота	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 1	20	–	Суспензия
Сульфат алюминия – жидкое стекло – фосфорная кислота	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 3	20	–	Суспензия
Сульфат алюминия – жидкое стекло – фосфорная кислота	1,0 : 23,6 : 10,2 : 1,0	№ 2	20	Не отстаивается	Объемный пушистый осадок

Примечание. № 1 – одновременно; № 2 – алюминийсодержащий реагент в жидкое стекло; № 3 – жидкое стекло в алюминийсодержащий реагент.

Влияние температуры и концентрации исходных реагентов на состав и свойства осадков

№ опыта	Условия синтеза				Мольное соотношение в растворе, $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : P_2O_5$	Температура синтеза, °С	Результаты эксперимента
	Массовая доля в исходных растворах						Мольное соотношение в осадке, $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : P_2O_5$
	SiO ₂ жидкое стекло	Al ₂ O ₃ алюминат натрия	P ₂ O ₅ сульфат алюминия	фосфорная кислота			
1	22,0	10 _{m=1,2}	1,5	–	1 : 5,6 : 3,1 : 0	50	1 : 3,5 : 1,5 : 0
2	22,0	10 _{m=1,1}	1,5	–	1 : 5,6 : 3,1 : 0	50	1 : 3,7 : 1,3 : 0
3	10,0	10,0	2,0	–	1 : 5,6 : 7,2 : 0	50	1 : 3,8 : 1,7 : 0
4	10,0	10,0	2,0	–	1 : 3,6 : 5,7 : 0	16	1 : 3,0 : 0,4 : 0
5	10,0	10,0	2,0	–	1 : 3,6 : 5,7 : 0	16	1 : 3,1 : 0,1 : 0
6	10,0	10,0	2,0	7,1	1 : 3,1 : 5,5 : 0,1	16	1 : 2,5 : 0,4 : 0,1
8	10,0	10,0	2,0	7,1	1 : 2,7 : 5,3 : 0,2	16	1 : 2,4 : 0,5 : 0,2
7	10,0	10,0	2,0	7,1	1 : 2,1 : 5,0 : 0,4	16	1 : 2,1 : 2,7 : 0,4

Таблица 4

Химический состав жидкой фазы и промывных вод

Жидкая фаза	Содержание компонентов, мас. %			Мольный состав маточных растворов и промывных вод
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	
Жидкая фаза после фильтрации	0,046	0,209	1,352	Al ₂ O ₃ : 7,9SiO ₂ : 49,4Na ₂ O
Промывные воды 1	0,117	1,480	3,470	Al ₂ O ₃ : 21,5SiO ₂ : 48,8Na ₂ O
Промывные воды 2	0,018	0,083	0,530	Al ₂ O ₃ : 7,8SiO ₂ : 48,4Na ₂ O

Таблица 5

Влияние концентрации и температуры исходных реагентов на химический состав алюмосиликатов

№ опыта	Концентрация, мас. %		Температура синтеза, °С	Брутто-состав высушенных алюмосиликатов, $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : H_2O$
	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
1	11,10	26,47	70	1 : 1,83 : 0,73 : 2,88
2	5,55	13,24	70	1 : 2,22 : 0,89 : 4,71
3	2,78	6,62	70	1 : 2,26 : 0,92 : 4,82
4	1,39	3,31	70	1 : 2,10 : 0,88 : 5,10
5	1,11	2,65	70	1 : 2,23 : 0,82 : 4,73
6	11,10	26,47	20	1 : 2,25 : 0,85 : 4,81
7	5,55	13,24	20	1 : 2,20 : 0,81 : 4,55
8	2,78	6,62	20	1 : 2,22 : 0,92 : 4,64
9	1,39	3,31	20	1 : 2,19 : 0,83 : 3,94
10	1,11	2,65	20	1 : 2,08 : 0,84 : 5,15
11	1,39	3,31	5	1 : 2,98 : 0,79 : 4,15

Литература

1. Пат. 1551242 Россия, МКИ⁵ С 01В 33/28. Способ получения аморфного алюмосиликата. – № 103483.; Заявл. 15.03.96.; Оpubл. 15.05.98 // Изобретения. – 1998. – № 10. – С. 23–30.

2. Журавлев И. В., Каниболоцкий В. А., Стрелко В. В. Новые неорганические иониты на основе алюмосиликофосфатов, синтезированные золь-гель методом // Докл. АН Украины, 2000. – С. 26–31.

3. Пат. 4163732 США, МКИ⁷ С 11 D 3/36; С 11 D 3/08; С 11 D 7/36. P etergent с ompo-

sition containing water-insoluble phosphorus – containing aluminosilicate builders / Murata Moriyasu; Sai Fumio. – Оpubл. 07.08.1979.

4. Пат. 4661333 США, МКИ⁷ С 01 В 33/28. Aluminosilicates / Atkinson Colin, Brace Roger, Burak Nathan. – Оpubл. 28.04.1987.

5. Шарло Г. П. Методы аналитической химии. – Л.: Химия, 1996. – 976 с.

6. Вассерман Н. М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

7. Гребенько Н. В. Исследование и разработка способов получения пористых фосфатов алюминия с заданными свойствами: Дисс. ... канд. техн. наук. – Мн., 1978. – 161 с.