

Студент Сумич А. И.

Научный руководитель – Ещенко Л. С.

Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

В последние годы наблюдается интенсивное развитие ультраструктурной (золь-гель) технологии неорганических материалов. Золь-гель технология – важнейший способ получения нанодисперсных материалов разнообразного целевого назначения. При этом, актуальным направлением развития золь-гель синтеза является модифицирование кремнесодержащих соединений как неорганическими, так и органическими веществами. Согласно литературным данным синтез многокомпонентных силикатных и гибридных органо-неорганических золь-гель систем осуществляется на основе ряда гидролизующихся соединений: алкоксисоединений (прежде всего тетраэтоксисилана), фосфорной кислоты, щелочных водорастворимых силикатов. Особенностью используемых золь-гель методов является то, что реакция гидrolитической поликонденсации щелочных силикатов протекает в присутствии неорганических веществ (соли, кислоты), а также низко- и высокомолекулярных органических модификаторов (полиолы, полиионены, эпоксидные соединения и др.), которые придают заданные физико-химические и технические ценные свойства формируемому материалу. При этом, как правило, неорганические вещества и модификаторы являются темплатными агентами, способствующими формированию силикатных и гибридных нанокомпозитов со специфической структурой.

Целью данной работы явился золь-гель синтез алюмосиликатных и силикофосфатных соединений на основе жидкого стекла, сульфата алюминия, фосфорной кислоты. Задачами работы явились:

1. получение продуктов гелеобразования и исследование их состава и свойств;
2. разработка золь-гель технологии силикофосфатных, алюмосиликатных соединений заданного состава и свойств.

Исследуемыми факторами золь-гель синтеза являлись способ смешения реагентов и их концентрация. В зависимости от способа смешения реагентов, золь-гель превращения осуществлялись как в щелочной, так и в кислой средах. В щелочной, когда к жидкому стеклу приливали раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в кислой, когда к раствору  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приливали жидкое стекло. Кроме того, золь-гель синтез проводили при одновременном смешении реагентов. В качестве исходных реагентов были использованы жидкое стекло с модулем  $M=3,02$  состава  $[\text{Na}_2\text{O}]=11,58\%$ ,  $[\text{SiO}_2]=33,88\%$ ; растворы фосфорной кислоты с содержанием  $\text{H}_3\text{PO}_4$  60, 40, 20%; 1М, 0.75М, 0.5М и 0.25М растворы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Природу химических превращений, протекающих в системах жидкое стекло – фосфорная кислота – вода, жидкое стекло – сульфат алюминия – вода оценивали по изменению оптической плотности и pH бинарных систем. Фазовый состав полученных продуктов определяли рентгенографически с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы “Bruker” AXS (Германия).

На основании экспериментальных данных установлена зависимость оптической плотности в системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода от мольного соотношения реагентов, которая имеет экстремальный характер. При этом наличие максимума на кривых соответствует определенному соотношению  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O}$ , зависящему от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При уменьшении концентрации кислоты максимум оптической плотности смещается в область более высоких соотношений  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O}$ . Показано, что продукты взаимодействия жидкого стекла и растворов сульфата алюминия (или фосфорной кислоты) могут быть студнеобразными, пастообразными или порошкообразными. Различная форма продуктов золь-гель превращений определяется, в первую очередь, концентрацией применяемых реагентов. Кроме того, морфология образующихся продуктов и их состав зависят от мольного соотношения реагентов.

Отмечено, что приливание при постоянном перемешивании в жидкое стекло 60%, 40%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  обуславливает формирование студнеобразной массы при мольном соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O} \geq 0,05$ , в то время как использование 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  сдвигает ее образование в область  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O} \geq 0,15$ . Значение pH системы в этих случаях не изменяется и составляет 10,8 – 11,0. Дальнейшее увеличение мольного соотношения  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O}$  приводит к образованию продуктов гелеобразования, представляющих собой рассыпчатый объемный порошок. Характерно, что с уменьшением концентрации применяемой фосфорной кислоты влажность образующихся порошков увеличивается.

Показано, что установленные закономерности формирования продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода характерны и для системы жидкое стекло – сульфат алюминия – вода, когда в раствор жидкого стекла приливали раствор сульфата алюминия. Отмечено во всех случаях образование золя, переходящего в гель с последующим отверждением системы. В случае использования 1М, 0.75М и 0.5М растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  гелеобразование происходит при мольном соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=0,006 - 0,012$ , а при использовании 0.25М  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – при  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=0,07$ . Показано, что при приливании к раствору сульфата алюминия раствора жидкого стекла существует зависимость между концентрацией раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , значением pH среды, соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  и формой образующегося продукта: чем выше концентрация раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , тем в более кислой среде и при более высоких значениях мольного

соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит загустевание системы с формированием порошкообразного или пастообразного продукта. Особо следует подчеркнуть, что с увеличением концентрации раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  до 1 моль/л увеличивается расход раствора жидкого стекла, и формирование порошкообразного продукта происходит в кислой среде при значении  $\text{pH}=4,4$ .

Установлен химический и фазовый состав продуктов гелеобразования в исследуемых системах. В системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода образуются продукты, содержащие при заданных соотношениях реагентов до 17 – 18% (масс.) фосфатов натрия состава  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Нерастворимой частью является кремнегель, массовая доля которого составляет до 30% (масс.), остальное вода.

На основании расчета материального баланса процессов золь-гель получения алюмосиликатных продуктов в системе жидкое стекло – сульфат алюминия – вода было установлено, что массовое соотношение растворимой и нерастворимой частей составляет 1:(2,0 – 4,0) в зависимости от условий синтеза. В растворимой части присутствует растворимый в воде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а в нерастворимой – алюмосиликатсодержащие соединения.

Разработана технологическая схема получения силикофосфатных и алюмосиликатных продуктов, которая включает стадии приготовления исходных растворов заданных концентраций и их смешивание. Достоинством предложенной технологии является отсутствие стадии фильтрации и сушки, а также побочных продуктов, т.е. технология является безотходной. Характерно, что сырье, необходимое для производства исследуемых продуктов, в Республике Беларусь является общедоступным и не дорогим, что позволяет снизить себестоимость продукции и, соответственно, повысить прибыль предприятия. Образующиеся при этом порошкообразные продукты могут быть использованы в составе моющих и чистящих средств или в производстве бумаги в качестве наполнителей.