

*М. І. СЫЗДЫҚБАЕВ, Г. Ұ. ЖАКИТОВА,  
Ә. С. ТАПАЛОВА, С. М. НАРЕНОВА, Ә. Ж. ЖҮСІПБЕКОВ*

## **CaO·2,7SiO<sub>2</sub>-Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЖАҢА СИЛИКОПОЛИФОСФАТТЫ СОРБЕНТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ**

Тұндырылған кальций силикатының магний дигидрофосфатымен термиялық дегидратациялану үрдісіндегі әрекеттесуі зерттеліп, соңғы өнімдердің қасиеттері аморфты кальцийлі силикаттардың құрылысымен анықталатындығы көрсетілген.

Тұщы судың жегіспеушілігі және жер бетілік табиғи су көзінің өндірістік және ауылшаруашылық ағындарымен жаппай ластануы су тазалаудың жаңа тиімді тәсілдерін қажет етеді. Қазіргі уақытта белгілі су дайындаудың технологиялары, оның ішінде кең таралғаны седиментация және сүзу – қажетті сападағы суды алуға және табиғи су қоймаларының тазалығын сақтаудағы санитарлық талаптарға сай келе бермейді.

Судың сапасы ахуалын шешуде, тазартудың тиімді әдісінің бірі – бейорганикалық синтетикалық сорбенттерді қолдану арқылы сорбциялық тазалау болып табылады. Біздің ойымызша, олар су дайындау тәжірибесінде өте тиімді, өйткені оларды синтездеуде кеуектілігін, сорбциялық көлемін, талғамдылығын және басқа да негізгі сипаттамаларын оңай реттеуге болады.

Жаңа сорбенттер алу жоспарында қызығушылық тудыратын нысандар – модификацияланған полифосфаттар, оның ішінде силикофосфатты қосылыстар болып табылады.

Бұрын Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>O·2,7SiO<sub>2</sub> және Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O·2,7SiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OH жүйесіндегі кеуекті материалдар алынған [1,2], мұнда кремний құрамдас өнім ретінде сұйық шыны деп аталатын натрий үшсиликаты ерітіндісі қолданылды. Бірақ алынған өнімдерде натрий тұздарының болуы

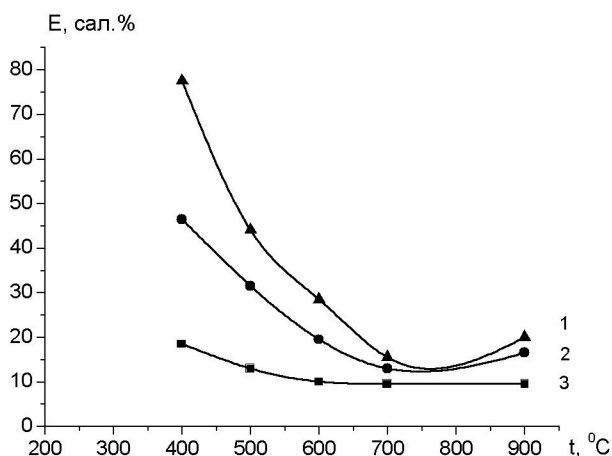
ерігіштікті өсіріп, суды ластанудан тазарту үрдісінде қиындық туғызды.

Осыған байланысты натрий силикаттарын нашар еритін екі және үш валентті металдар силикаттарына ауыстыру үлкен қызығушылық туғызады.

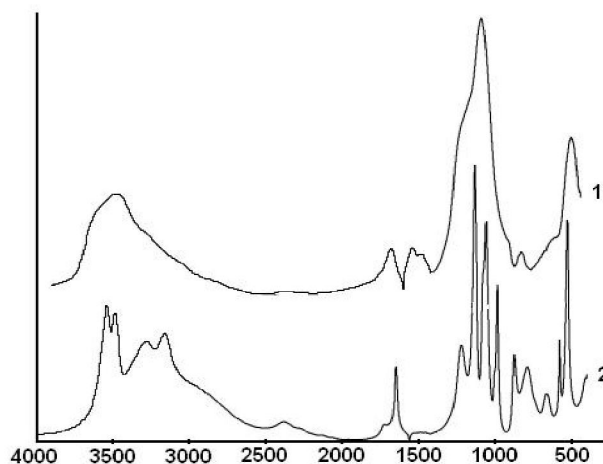
Төменде алу жағдайының CaO·2,7SiO<sub>2</sub>-Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> жүйедегі силикофосфатты сорбенттер қасиетіне әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Кальций силикатын синтездеу кальцийдің еритін тұзын сұйық шыны ерітіндісімен алмасу реакциясы арқылы жүргізілді: 50 мл 2%-ды сұйық шыны ерітіндісіне кальций силикаты тұнбалары түскенше 10%-ды кальцийдің хлориді немесе дигидрофосфаты ерітінділері құйылды. Тұнбаларды бөлме температурасында дистилденген сумен жуып және 3 минут бойы 8 кПа қысыммен Бюхнер құйғыда ылғал-сусымалы күйге дейін сүзіледі. Алынған тұнбалар магний дигидрофосфатымен P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>=1:1 қатынаста араластырылып, қоспалар 400; 500; 600; 700; 900°C температураларда термоөңделді. Синтезделген өнімдердің бөлме температурасында суда еруін зерттеу нәтижелері 1-суретте келтірілген, онда 700°C-де синтезделген үлгілердің ерігіштігі төмен екендігін көруге болады.

Силикофосфатты үлгілердің ерігіштігі, синтездеудің зерттелген барлық температуралық айма-



1-сурет. Кальций-магний силикофосфаттар жүйесіндегі синтезделген өнімдер ерігіштігінің температураға тәуелділігі: 1 –  $(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{CaCl}_2) - \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; 2 –  $(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) - \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; 3 –  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

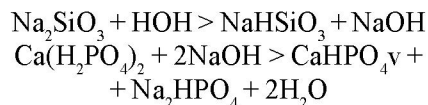


2-сурет. Натрий силикаты және кальций тұздарының (хлориді, дигидрофосфаты) ерітінділерін араластырғанда түзілген жартылай өнім ИҚ-спектрі: 1 –  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

ғында бастапқы  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  термоөңдеу өнімдерінен жоғары екендігін айта кету қажет (1-сурет, 3-қисық). Силикатты матрицаға кальций дигидрофосфатын енгізу арқылы түзілген силикат негізіндегі силикофосфаттарға қарағанда аморфты силикатты матрицаға кальций хлоридін енгізу арқылы алынған магний дигидрофосфаты және кальций силикаты қоспасы негізіндегі термоөңделген үлгілердің ерігіштігі жоғары болады (1-сурет, 2-қисық).

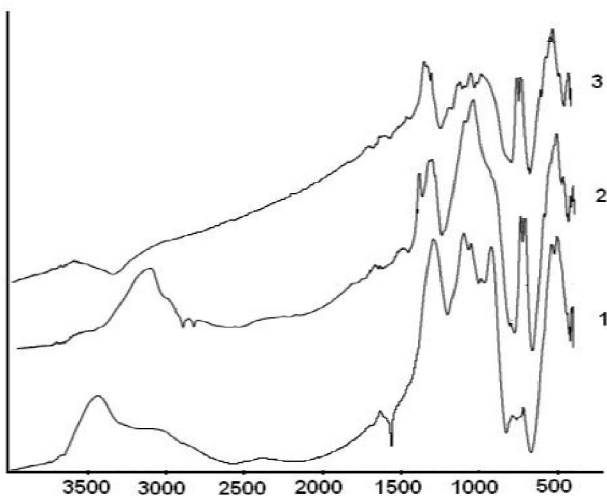
Ерігіштіктің өзгеруі синтезделген өнімдердің фазалық және молекулалық құрамының өзгеруімен тікелей байланысты. Силикатты матрицаға кальций хлоридін енгізу арқылы алынған жартылай өнімді силикат және кальций хлориді ерітінділерімен бірге тұндырғанда түзілген тұнбалардың ИҚ-спектрі негізінен гидраттанған силикаттан тұрады (2-сурет, 1-қисық). 450; 787; 1050  $\text{cm}^{-1}$  аумағындағы жұтылу жолақтары Si-O-Si байланысының деформациялық және валенттік толқуларына тән. Натрий силикаты және кальций дигидрофосфатының ерітінділерін араластыру арқылы алынған жартылай өнімнің ИҚ-спектрінде жоғарыда көрсетілген силикатқа тән жұтылу жолақтарымен қатар 661; 873; 985; 1132; 1221  $\text{cm}^{-1}$  аумағында гидрофосфатионға  $\text{HPO}_4^{2-}$  тән валенттік толқу жолақтары байқалады (2-сурет, 2-қисық). Бұдан бөлек осы үлгінің ИҚ-спектрінде 2350; 3160; 3270; 3490 және 3540  $\text{cm}^{-1}$  аумағында жұтылу жолақтары байқалады, ол силикагель құрылымында кем дегенде энергиясы әртүрлі екі сутектік байланыс түрінің болуына байланысты.

Гидрофосфат ионының түзілуі силикаттың гидролиз өнімі болып табылатын натрий гидроксидінің және дигидрофосфат-ионның әрекеттесуінен болуы мүмкін:

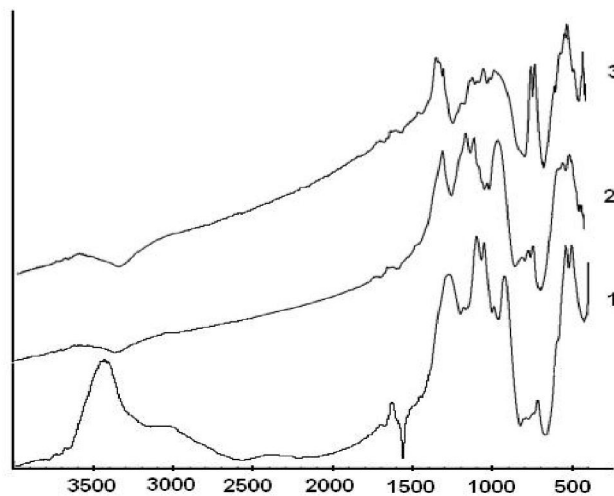


Натрий силикаты ерітіндісінің сілтілігін қышқыл дигидрофосфатпен бейтараптау әсерінен қоспаның рН-ы төмендейді, одан кремний қышқылының гелі түзіледі және полимерленіп, кальций гидрофосфатымен бірге тұнады, бұл құрылымда сутектік байланыстың бар екендігін көрсетеді.

Бастапқы кальций құрамды аморфты силикаттарының құрылымындағы өзгешеліктер олардың магний дигидрофосфатымен қоспаларын термоөңдеудің соңғы өнімдерінің әртүрлі ерігіш-тігін түсіндіреді. Силикатты матрицаға кальций хлоридін енгізу арқылы алынған силикагельді  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -мен бірге араластырып 400°C-да термоөңдегенде ИҚ-спектроскопия мәліметтері бойынша негізгі өнімдер олигофосфаттар және жақсы еритін магнийдің қышқыл дифосфаты –  $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  болып табылады (жұтылу жолақтары 3400; 3000; 2350; 1290; 1096; 1048; 988; 920; 716; 536; 502  $\text{cm}^{-1}$ ). Силикаттың болуын 800  $\text{cm}^{-1}$  аумағындағы кішкене жолақтан көруге болады (3-сурет, 1-қисық). Термоөңдеу температурасын көтергенде ди- және олигофосфаттар нашар еритін магний циклотетрафосфатына –  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  трансформацияланып (3-сурет, 2-3-қисықтар), үлгілердің жиынтық ерігіштігі төмендейді (1-сурет, 1-қисық).



3-сурет. Силикатты матрицаға кальций хлоридін енгізу арқылы алынған силикагельдерді  $Mg(H_2PO_4)_2$ -мен бірге әртүрлі температурада термоөңдегендегі ИҚ-спектрі:  
 1 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + CaCl_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 400 °C;  
 2 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + CaCl_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 700 °C;  
 3 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + CaCl_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 900 °C.

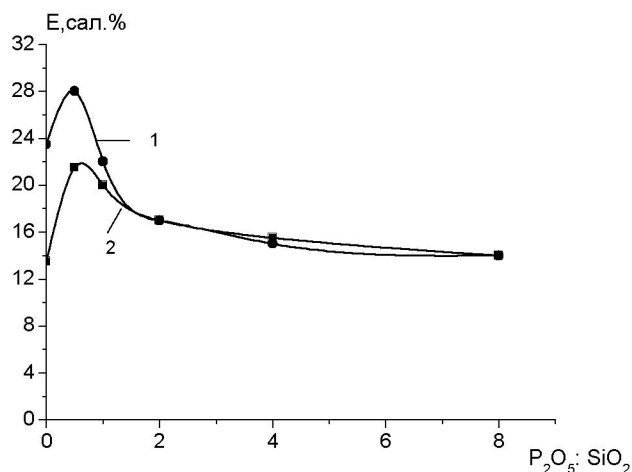


4-сурет. Силикатты матрицаға кальций дигидрофосфатын енгізу арқылы алынған силикагельдерді  $Mg(H_2PO_4)_2$ -мен бірге әртүрлі температурада термоөңдегендегі ИҚ-спектрі:  
 1 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + Ca(H_2PO_4)_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 400 °C;  
 2 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + Ca(H_2PO_4)_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 700 °C;  
 3 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + Ca(H_2PO_4)_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ , 900 °C.

Силикатты матрицаға  $Ca(H_2PO_4)_2$  енгізгенде түзілетін силикагельмен магний дигидрофосфатының қоспасын 400 °C-да термоөңдегенде өнімдер негізінен олигофосфаттардан және магнийдің қышқыл дифосфатынан тұрады, бірақ силикатты фазаға сәйкес келетін жұтылу жолақтарының қарқындылығы бірінші жағдайға қарағанда жоғары – 1050 және 800  $cm^{-1}$  аумағындағы жолақтар (4-сурет, 1-кисық). Синтез температурасын 700 °C-ға дейін өсіргенде өнімдер сусызданып қышқыл полифосфаттар орта полифосфаттарға айналады (4-сурет, 2-кисық), олардың циклотетрафосфатқа трансформациясы 900 °C-да ғана іске асады (4-сурет, 3-кисық).

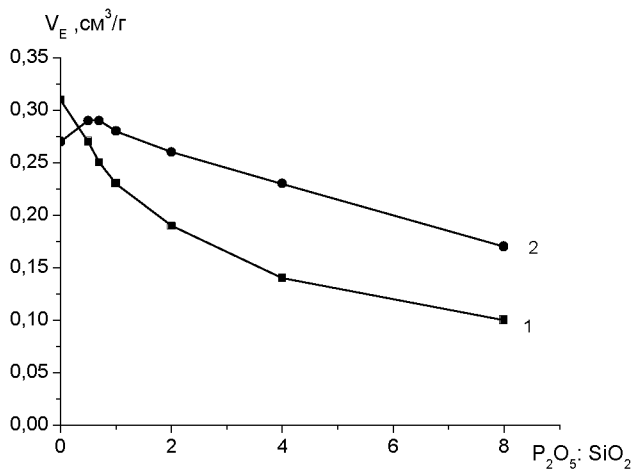
Осылайша, алынған нәтижелерді талдап зерттелген жүйелерде минимальді ерігіштікке ие өнімдерді алуға 700 °C температурасы оңтайлы болып табылады. Осыған байланысты 700 °C-да әртүрлі қатынаста фосфатты және силикатты құрамдағы  $(P_2O_5 : SiO_2)$  өнімдер синтезделіп, олардың ерігіштігі мен кеуектілігі 5 және 6-суреттерде көрсетілген.

Алынған нәтижелерді талдай келе  $P_2O_5 : SiO_2 = (0,5 \div 1,5) : 1$  қатынаста алынған үлгілердің ерігіштігі бастапқы компоненттерді термоөңдеу өнімдеріне қарағанда жоғары (5-сурет). Екі жүйеде де  $P_2O_5 : SiO_2 > 2$  синтезделген өнімдердегі фосфатты жоғарылатқан сайын алынған өнімдердің ерігіштігі бірдей және бастапқы магний дигидрофосфатының 700 °C поликонденсациялау – өнімнің ерігіштігіне 17,7 % сал. жақындайды (5-сурет).



5-сурет. Кальций-магний силикополифосфаты ерігіштігінің  $P_2O_5 : SiO_2$  қатынасына тәуелділігі:  
 1 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + CaCl_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ ;  
 2 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + Ca(H_2PO_4)_2) - Mg(H_2PO_4)_2$

Кеуектілікті зерттегенде, силикатты матрицаға кальций хлоридін енгізу арқылы алынған силикагель негізіндегі қоспаны термоөңдеу өнімдерінің кеуектерінің жалпы көлемі бастапқы қоспада магний дигидрофосфатының мөлшері өскен сайын төмендейтіндігі дәлелденді (6-сурет, 1-кисық).  $P_2O_5 : SiO_2 = (0,5 \div 1,5) : 1$  қатынас арасындағы  $Ca(H_2PO_4)_2$  қосылған силикагель негізінде алынған үлгілердің кеуектілігі бастапқы силикагельді термоөңдеу арқылы алынған өнімдердің кеуектілігінен жоғары (6-сурет, 2-кисық). Кеуектілік материалдар



6-сурет. Кальций-магний силикополифосфаты кеуектілігінің  $P_2O_5:SiO_2$  қатынасына тәуелділігі:

- 1 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + CaCl_2) - Mg(H_2PO_4)_2$ ;  
 2 –  $(Na_2O \cdot SiO_2 + Ca(H_2PO_4)_2) - Mg(H_2PO_4)_2$

ды сорбент ретінде қолдануды анықтайтын параметрлердің бірі болып табылатындықтан, онтайлы құрам ретінде – силикатты матрицаға кальций дигидрофосфатын енгізу арқылы алынған силикагель және магний дигидрофосфатының  $P_2O_5:SiO_2=(0,5\ddot{1},5):1$  қатынастағы қоспасының негізінде синтезделген үлгілерді айтуға болады.

## ӘДЕБИЕТ

1. Губайдуллина Г.М., Жусупова Л.А., Сахитов Е.Н., Фишбеин О.Ю., Жакитова Г.У. Влияние природы кремнийсодержащей добавки на механизм поликонденсации фосфатов // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. Т. 3. С.253.

2. Губайдуллина Г.М., Жакитова Г.У. Синтез и свойства продуктов поликонденсации в фосфат-силикатных системах // Химия и технология удобрений и материалов: Сб. научных трудов, посвященный 70-летию Д.З.Серазетдинова. Алматы, 2004. С. 58-62.

## Резюме

Исследовано взаимодействие осажденных силикатов кальция с дигидрофосфатом магния в процессе термической дегидратации и показано, что свойства конечных продуктов определяются структурой аморфных кальцийсодержащих силикатов

Ә. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты,  
 Алматы қаласы

Түсті 21.06.2006 ж.