

УДК 661.183.7:541.183.2

Б.Б. БАСШИБАЕВА, Ш.Н. КУБЕКОВА, В.И. КАПРАЛОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ

КазНТУ им. К.И. Сатпаева

*Изучены особенности синтеза новых алюмосиликофосфатных сорбентов золь-гель методом. Установлено, что, изменяя условия процесса осаждения и температуру, можно получать широкий спектр продуктов. Показано, что менее гидратированными являются продукты осаждения из алюмофосфатного раствора со стехиометрическим соотношением сульфата алюминия и фосфорной кислоты. Установлено, что термообработка прекурсоров, полученных золь-гель методом, сопровождается не только потерей воды в газовую фазу, но и их структурной перестройкой, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Предложены оптимальные параметры процесса синтеза.*

Развитие таких отраслей промышленности как нефтегазовая, химическая, металлургическая, машиностроительная, пищевая и др. требует все больших объемов потребления различных неорганических пористых материалов, в частности, различных сорбентов и адсорбентов для извлечения редких, рассеянных и благородных металлов из промстоков, поглотителей и осушителей, фильтрующих материалов для очистки питьевых и производственных вод и т.д. Интерес исследователей к применению таких сорбентов связан с их физико-химическими свойствами: высокой селективностью, прогнозируемой условиями синтеза, повышенной термической и радиационной устойчивостью, низкой стоимостью.

В этой связи, особую актуальность приобретают вопросы синтеза неорганических сорбентов с заранее заданной пористой структурой, способствующей наиболее полному и эффективному использованию пористых тел и повышению экономической целесообразности их применения.

Одним из наиболее перспективных методов в плане влияния условий получения на структуру пористых адсорбентов является метод золь-гель технологии, включающий стадии получения золя, последующий перевод его в гель, высушивание геля с образованием прекурсора и его последующая термообработка. Данный метод позволяет гибко регулировать размеры пор от нанометров до микрон, получать как однороднопористые, так и разнороднопористые тела, позволяет модифицировать поверхность пористых тел, полученных термообработкой соосажденных многокомпонентных смесей, тем компонентом, гидролитическая растворимость которого выше.

Определенный интерес представляют пористые материалы на основе соединений кремния, фосфора и алюминия, способных при определенных условиях образовывать тетраэдры  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  и  $\text{PO}_4$ , что позволяет управлять структурообразованием пористых тел, полученных термообработкой многокомпонентных прекурсоров (в том числе содержащих фосфаты и силикаты поливалентных катионов), полученных золь-гель методом.

Несмотря на довольно большое количество как отечественных, так и зарубежных научно-исследовательских работ по получению различных пористых материалов [1-5], до настоящего времени отсутствуют систематизированные данные о закономерностях и механизмах процессов, лежащих в основе метода управления структурообразованием и свойствами пористых тел, полученных термообработкой силико-фосфатных прекурсоров, полученных в процессе гелеобразования многокомпонентных систем, содержащих фосфаты и силикаты алюминия.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование особенностей синтеза золь-гель методом алюмосиликофосфатных пористых материалов и изучение состава и структуры синтезированных продуктов.

Пористые алюмосиликофосфатные материалы получали в две стадии. На первой стадии золь-гель методом получали алюмосиликофосфатные прекурсоры, для чего к алюмофосфатным растворам, содержащим безводный сульфат алюминия и ортофосфорную кислоту при мольном соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ , по каплям дозировали раствор силиката натрия (жидкого стекла) с кремнеземистым модулем 4,14 до pH 5,0 и 7,0 и образования либо плотных гелеоб-

разных, либо рыхлых аморфных белых осадков. На второй стадии осадки промывали, отфильтровывали, сушили и подвергали термообработке при температурах 200, 300, 500°C. При этом наблюдали потери в газовую фазу (таблица).

#### Потери в газовую фазу при термообработке осажденных алюмосиликофосфатов

Условия получения осадка	Температура синтеза, °C	Потери, отн.%	Условия получения осадка	Температура синтеза, °C	Потери, отн.%
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ , pH 5,0	200	40,7	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ , pH 5,0	200	23,6
	300	43,6		300	25,5
	500	44,6		500	27,3
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ , pH 7,0	200	31,6	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ , pH 7,0	200	11,6
	300	34,5		300	15,6
	500	39,8		500	18,7

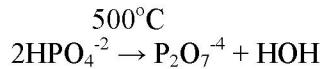
Из анализа полученных данных (таблица) следует, что менее гидратированными являются продукты осаждения из алюмофосфатного раствора со стехиометрическим соотношением сульфата алюминия и фосфорной кислоты.

Установлено, что термообработка осадков сопровождается не только потерей воды в газовую фазу, но и структурной перестройкой продуктов осаждения, что подтверждается анализом ИК-спектров. Так, увеличение температуры термообработки до 500°C образца, осажденного из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$  при pH 5,0 приводит к исчезновению полос поглощения в области 3100; 2200 и 990  $\text{cm}^{-1}$ , характеристичным валентным колебаниям  $\text{HPO}_4^{2-}$ -иона и наблюдаемым у продукта, термообработанного при 200°C. Основными фазами конечного продукта в этом случае являются гидроксид и силикат алюминия, тогда как фосфор, возможно, вошел в Si – O – Si-цепь с образованием силикофосфатов.

Повышение температуры термообработки полупродукта, полученного осаждением из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$  при pH 7,0 от 200°C до 500°C, приводит к появлению в продукте наряду с гидроксидом и силикатом и полифосфатов, о чем свидетельствуют плечи и полосы поглощения в области 1270; 1100; 1000; 940; 720  $\text{cm}^{-1}$ .

Термообработка продукта осаждения при pH 5,0 алюмофосфатного раствора с мольным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$  при 500°C также приводит к появлению полимерных фосфатов, однако их количество незначительно, о чем свидетельствуют лишь плечи на ИК-спектрах в области 1270 и 940  $\text{cm}^{-1}$ .

Совершенно иной характер имеет ИК-спектр продукта термообработки при 500°C осадка, полученного из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$  при pH 7,0, на котором четко выделяются полосы поглощения, соответствующие дифосфату алюминия – 2300; 1186; 1100; 950; 860; 812; 750  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие этих полос подтверждает факт присутствия в продукте осаждения при этих условиях гидрофосфат-иона, который в процессе термообработки конвертируется в дифосфат:



При температурах ниже 500°C конденсация не происходит, о чем также свидетельствует ИК-спектр образца, термообработанного при 200°C.

Рентгенофазовый анализ синтезированных пористых алюмосиликофосфатов показал, что даже после термообработки при 500°C все синтезированные продукты рентгеноаморфны, хотя на рентгенограммах наблюдаются отдельные дифракционные максимумы, соответствующие гидроксиду алюминия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что варьируя соотношение исходных компонентов и условия гидротермального синтеза можно получать широкий спектр пористых кристаллических алюмосиликофосфатных материалов различного состава и структуры.

На основании полученных результатов была предложена технологическая схема получения пористых алюмосиликофосфатных материалов, в основе которой лежит золь-гель синтез: на первой стадии проводят соосаждение гидроксида алюмофосфатов и алюмосиликофосфатов из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$  и pH осаждения 7,0. На второй стадии проводят термообработку полученного прекурсора при температуре 500°C в течение 1 часа. Затем

прокаленный образец выдерживают в течение 30 минут в 0,1 н растворе соляной кислоты для удаления из его состава растворимых соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Malceva T.V., Kotvicky A.G., Belyakov V.N./Chemistry & Technology of Water. - 2002. - 24, № 6. - P. 526-534.
2. Visockay E.V., Tarasevech U.I., Klimova G.M., Kuzmenko L.N./Chemistry & Technology of Water. - 2002. - 24, № 6. - P. 535-546.
3. Batisheva S.A., Bukar N.V., Kim V./Успехи в Chemistry & Chemical Technology. - 2002. - 16, № 4. - P. 98-99.
4. Tarasova U.V., Shevchenko T.V./Chemical Industry. - 2002. - № 9. - P. 22-28.
5. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Polulyahova N.N., Privalova N.M./Natural & technical sciences. - 2002. - № 2. - P. 36-38.

*Б.Б. Басшыбаева, Ш.Н. Көбекова, В.И. Капралова*

#### МОДИФИЦИРЛЕНГЕН АЛЮМОФОСФАТТЫ СОРБЕНТТЕРДІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ ҮРДІСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Золь-гель әдісінің көмегімен жаңа алюмосиликофосфатты сорбенттер синтездеу үрдісінің ерекшеліктері зерттелген. Тұну үрдісінің температурасы мен жұру шарттарын өзгерту арқылы алуан өнімдер алға болатыны аныкталған. Алюминий сульфаты мен фосфор қышқылы стехиометриялық ара қатынаста алюмосиликофосфатты ерітіндіден тұну кезіндегі алынатын өнімдер аз гидратталған болатыны көрсетілген. Золь-гель әдіспен алынатын прекурсорлардың термоөндесін газды фазаға судың жоюылымен ғана емес, сонымен қатар олардың қайта құрылымен жүреді. Бұл ИК-спектроскопиясы нәтижелері арқылы дәлелденді. Синтездеу үрдісінің тиімді параметрлері ұсынылды.

*B.B. Basshibaeva, Sh.N. Kubekova, V.I. Kapralova*

#### THE INVESTIGATION OF THE PECULIARITIES OF SYNTHESIS OF SOL-GEL METHOD MODIFIED ALUMOPHOSPHATES SORBENTS

The features of the synthesis of new sorbents aluminosilikophosphates by sol-gel method. It is established that changing the conditions of the deposition process and the temperature can get a wide range of products.

It is shown that the less hydrated are the products of precipitation from solution with alumophosphate stoichiometric ratio of aluminum sulfate and phosphoric acid. It is established that thermal treatment of precursors obtained by sol-gel method, followed by not only the loss of water in the gas phase, but also their structural adjustment, which is confirmed by IR-spectroscopy. Proposed optimal process parameters of synthesis.