

Г.У.ЖАКИТОВА

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА СИЛИКОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ-МАГНИЯ

Исследовано влияние соотношения компонентов на свойства силикофосфатов кальция-магния и показано, что изменения состава компонентов, можно получить пористые материалы.

В настоящее время на фоне антропогенного загрязнения природных водоисточников почти четвертая часть населения Земли испытывает острую нехватку пресной воды [1]. Во многих

промышленно-развитых регионах большинство подземных водоисточников исчерпано, а сток рек загрязнен сточными водами промышленных предприятий.

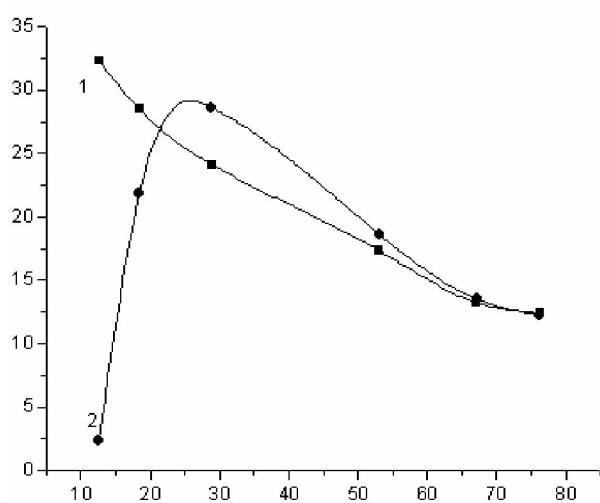


Рис.1. Кривые зависимости растворимости кальций-магниевых пористых материалов, полученных на основе обезвоженного (1) и влажного (2) силиката кальция от состава и условий синтеза

В этой связи поиск и разработка новых эффективных методов очистки воды, позволяющих повторное использование сточных вод и предотвращающих загрязнение водоемов, несомненно, является важной актуальной задачей.

Одним из эффективных методов очистки природных и сточных вод является ионообменная очистка, но себестоимость данного метода очень высокая, вследствие больших затрат на ионообменные смолы, к тому же производство последних в Казахстане отсутствует.

В последнее время также перспективным методом очистки является использование синтетических неорганических фильтрующих материалов, обладающих в отличие от органических ионообменников высокой термической и химической стойкостью. Кроме того, получение неорганических сорбентов и, в частности, силикофосфатных, возможно на базе местного сырья Казахстана. При этом введение различных добавок в состав исходных компонентов позволяет гибко регулировать условия синтеза и свойства конечных продуктов.

В ранее проведенных исследованиях [2] были синтезированы сорбенты в системе силикат кальция – дигидрофосфат магния при соотношении $P_2O_5:SiO_2=1:1$ и установлено, что оптимальной температурой процесса получения продуктов с минимальной растворимостью является $700^{\circ}C$.

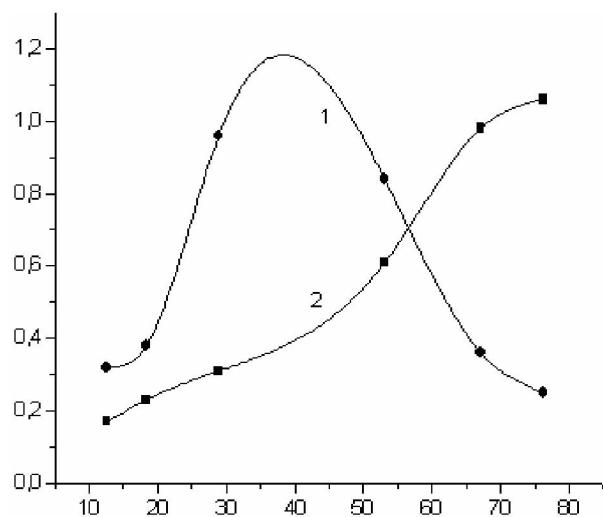


Рис.2. Кривые зависимости пористости силикополифосфатов кальция-магния, полученных на основе обезвоженного (1) и влажного (2) силиката кальция от состава и условий синтеза

В связи с этим для выявления влияния соотношения компонентов на свойства пористых силикополифосфатов кальция-магния при температуре $700^{\circ}C$ был синтезирован ряд продуктов с различным соотношением $P_2O_5:SiO_2$. При этом использовали силикат кальция как влажно-сыпучий, так и высушенный при $105^{\circ}C$. Синтезированные продукты исследовали на растворимость, а также определяли их сорбционные характеристики по известным методикам [3]. Полученные результаты представлены на рис. 1-2.

Как следует из анализа полученных данных, растворимость продуктов, полученных на основе обезвоженного силиката кальция, снижается с увеличением содержания магниевой составляющей в исходной шихте (рис.1, кр.1), тогда как их пористость возрастает (рис.2, кр.1). Такой характер зависимости свойств синтезированных силикополифосфатов обусловлен изменением молекулярного состава продуктов термообработки.

Действительно, как следует из анализа ИК-спектров (рис.3), основной фазой термообработанных образцов, содержащих от 12 до 30 мол.% фосфата магния, являются силикаты с характерными полосами поглощения в области 800 и 1080 cm^{-1} , поли- и дифосфаты (с характерными полосами поглощения в области 1200, 1180, 1160, 1140, 1030, 1000, 940, 720 cm^{-1} (рис.3, кр.1-2). При содержании фосфата магния выше 50 мол.% основной фазой продуктов является плохо растворимый

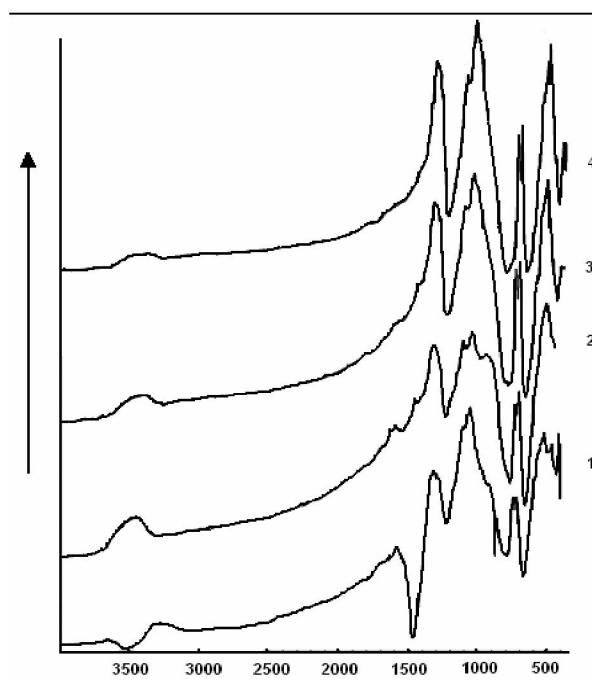


Рис. 3. ИК-спектры силикофосфатов кальция-магния на основе обезвоженного CaSiO_3 . Содержание $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, мол. %: 1 – 12,4; 2 – 18,7; 3 – 53,0; 4 – 100,0

римый циклотетрафосфат с характерными полосами поглощения в области 1340, 1290, 1040, 860 и дублет в области 718–740 cm^{-1} (рис. 3, кр. 3–4).

Пористость образцов, полученных на основе высушенного при 105°C силиката кальция, растет с увеличением содержания в системе дигидрофосфата магния (рис. 2, кр. 1). Это связано с увеличением количества выделяющейся при термообработке воды в результате поликонденсации дигидрофосфата магния, что и приводит к увеличению количества и размера пор.

Зависимости растворимости и пористости от состава силикофосфатов кальция-магния, синтезированных на основе влажно-сыпучего силиката, носят экстремальный характер (рис. 1–2, кр. 2) с максимумом в области 28 мол. % фосфата магния.

Основной фазой всех продуктов термообработки в данном случае согласно ИК-спектрам являются олиго- и циклофосфаты, о чем свидетельствует дублет в области 718–740 cm^{-1} (рис. 4). Кроме того, в отличие от продуктов, полученных на основе обезвоженного силиката кальция, для образцов, синтезированных на основе влажного силиката с добавкой дигидрофосфата магния до 30 мол. %, наблюдаются полосы поглоще-

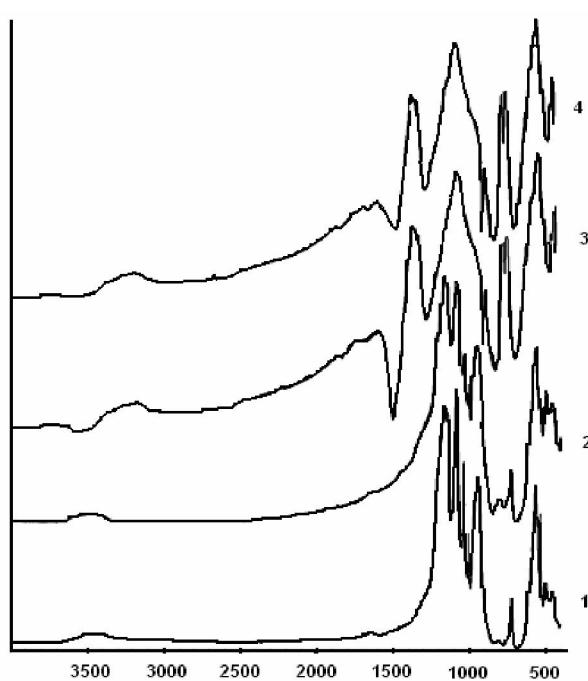


Рис. 4. ИК-спектры силикофосфатов кальция-магния на основе влажного CaSiO_3 . Содержание $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, мол. %: 1 – 12,4; 2 – 18,7; 3 – 53,0; 4 – 100,0

ния, характерные валентным колебаниям гидроксид-ионов – 3400 cm^{-1} и полоса в области 1600–1620 cm^{-1} , характерная деформационным колебанием молекулы НОН (рис. 4, кр. 1–2), а сам спектр носит диффузный характер.

Наличие структурно-связанной воды, свидетельствующей об образовании кислых солей, находящихся в аморфном состоянии, по-видимому, и приводит к повышению растворимости в данной области составов. С повышением содержания фосфата магния в продуктах, на их ИК-спектрах исчезает полоса поглощения в области 1600–1620 cm^{-1} , характерная деформационным колебанием молекулы НОН, а также диффузность полос поглощения (рис. 4, кривые 3–4), то есть увеличивается степень кристалличности и снижается растворимость образцов за счет формирования плохо растворимых циклофосфатов.

Экстремальная зависимость пористости продуктов термообработки в исследуемой системе от содержания дигидрофосфата магния обусловлена двумя противоположно направленными процессами. Увеличение пористости при концентрациях дигидрофосфата магния до 30 мол. % связано с большим количеством влаги в исходной шихте по сравнению с продуктами

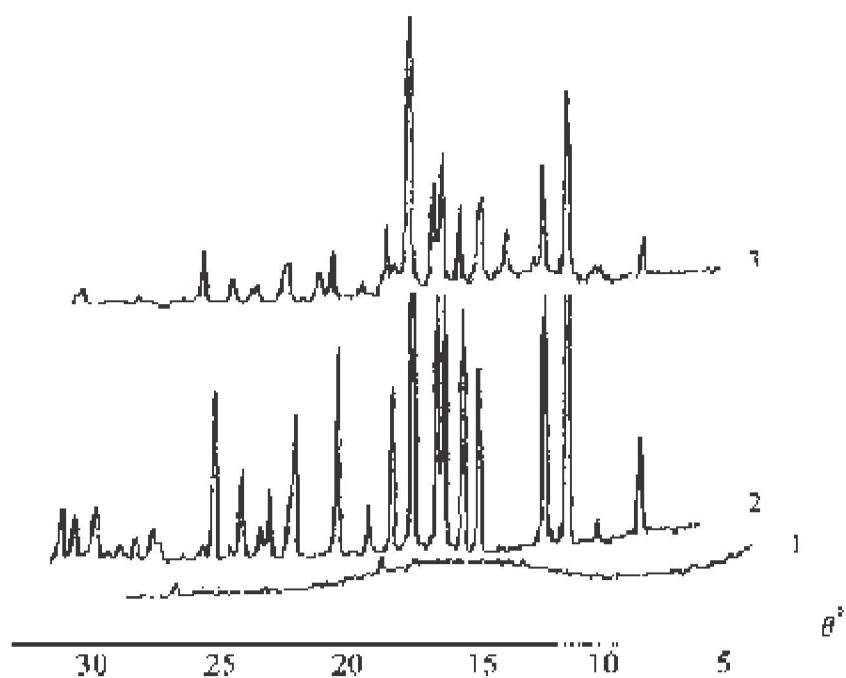


Рис.5. Дифрактограммы образцов, термообработанных при 700°C: 1 – $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$; 2 – $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; содержание фосфата магния 28 мол.%

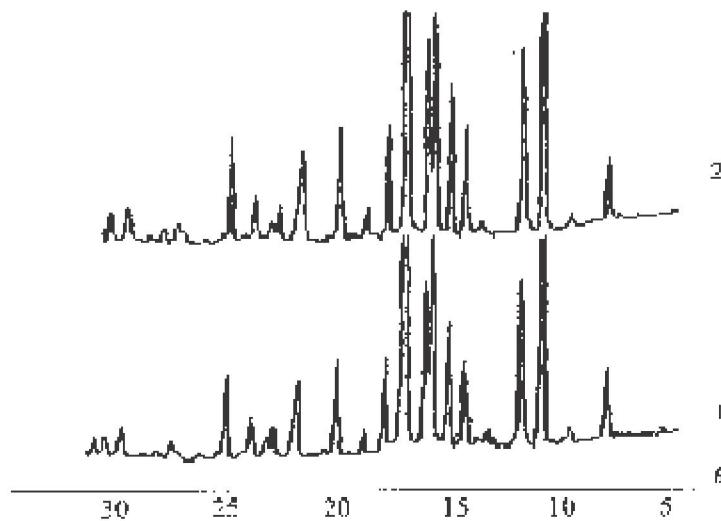
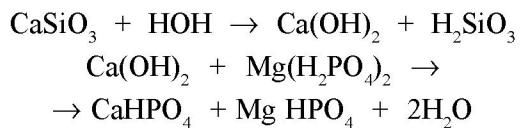


Рис. 6. Дифрактограммы образцов системы $\text{CaSiO}_3\text{-Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, термообработанных при 700°C.
Содержание фосфата магния мол. %: 1 – 53; 2 – 67

на основе обезвоженного силиката (рис. 2, кр. 2). Снижение пористости с увеличением содержания фосфата магния выше 50 мол.% обусловлено образованием двузамещенных фосфатов кальция и магния за счет взаимодействия исходного дигидрофосфата магния с продуктом гидролиза влажно-сыпучего силиката – гидроксидом кальция:



При конденсации образовавшихся в системе гидрофосфатов кальция и магния и не прореагировавшего дигидрофосфата магния получаются продукты, содержащие, помимо циклотетрафос-

Зависимость удельной поверхности и среднего размера радиуса пор от состава синтезированных продуктов

Содержание фосфата магния в образце, мол.%	Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер радиуса пор, нм
0,0	0,2010	210,0	18
18,4	0,2834	4,84	60
28,9	0,3214	4,82	66
53,1	0,8483	4,78	177
67,1	0,9660	4,44	218
76,2	0,3435	5,44	63
100,0	0,0250	1,124	53

фата, ди- и олигофосфаты кальция и магния. Поскольку происходит одновременная кристаллизация нескольких фаз, то структура конечного продукта характеризуется мелкокристалличностью и пористость его резко снижается (рис. 2, кр.2).

Высказанное предположение подтверждается и результатами рентгенофазового анализа (рис. 5-6). Анализ дифрактограмм образцов исходных компонентов (рис.5, кр.1-2) и силикополифосфата кальция-магния при содержании фосфата магния 28 мол.%, (рис.5, кр.3) свидетельствует, что продукт совместного осаждения хлорида кальция и жидкого стекла, прокаленный при 700°C, является рентгеноаморфным (рис. 5, кр.1), тогда как дигидрофосфат магния в процессе термообработки при 700°C превращается в циклотетрафосфат магния (рис.5, кр.2). Степень кристалличности силикополифосфата кальция-магния при содержании фосфата магния 28 мол.% ниже, чем циклотетрафосфата магния (рис.5, кр.3), о чем свидетельствует рост гало фоновой линии, т.е. ее отклонение от базовой нулевой линии. Также снижается интенсивность и наблюдается некоторое уширение основных пиков, отвечающих межплоскостным расстояниям, характерным для кристаллической решетки циклотетрафосфата (6,15; 4,58; 4,27; 3,52; 3,37; 3,22; 3,16 Å), что говорит об увеличении степени аморфности продукта. Увеличение содержания фосфата магния в продуктах повышает степень их кристалличности (рис. 6).

Представленная в таблице зависимость изменения удельной поверхности синтезированных сорбентов, определенная по сорбции метиленового голубого, отличается по характеру от рассмотренных выше кривых изменения суммарного объема пор в зависимости от состава об-

разцов, при этом наибольшей удельной поверхностью обладает прокаленный силикат кальция.

Средний радиус пор, рассчитанный из соотношения $r_{\text{эфф}} = 2V\Sigma/S_{\text{уд}}$, справедливого для корпускулярных структур [4], с повышением содержания фосфата магния в продукте возрастает и становится максимальным при 67,1 мол % фосфата магния. Дальнейшее увеличение фосфата магния в продукте снижает средний радиус пор до 60 нм.

Таким образом, проведенные исследования влияние состава на пористость и удельную поверхность силикополифосфатов кальция-магния показали, что характер полученных зависимостей определяется не только содержанием компонентов в системе, но и содержанием воды в исходном силикате. Варьируя содержание компонентов можно получать пористые вещества с различным размером радиуса пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л., 1983. 292 с.
2. Сыздықбаев М.И., Жакитова Г.У. Особенности взаимодействия осажденных силикатов кальция с дигидрофосфатом магния при их термической дегидратации // Химический журнал Казахстана. 2006. №4(13). С.150-153.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982. 168 с.
4. Курс физической химии / Под ред. Герасимова С.Я. М.: Госхимиздат, 1963. 514 с.

Резюме

Кальций-магний силикофосфаттардың қасиеттеріне құрамдастар қатынасының әсері зерттелініп, құрамдастардың құрамын өзгерту арқылы кеүекті материалдарды алуға болатыны көрсетілген.

АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектюрова»,
г.Алматы
Поступила 24.09.09 г.