

Г. У. ЖАКИТОВА

## СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

(Представлена академиком НАН РК К.Д. Пралиевым)

В условиях поликонденсации синтезированы аллюмофосфаты и аллюмосиликофосфаты кальция в системах « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » и « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ ». С использованием методов ИКС и РФА изучен фазовый и молекулярный состав полученных соединений. Установлено, что при замене одного из фосфатных компонентов системы на силикат натрия и с повышением температуры синтеза увеличивается степень кристалличности продуктов.

Полимерные фосфаты находят широкое применение в самых различных отраслях науки и техники. В процессе конденсации исходных мономерных фосфатов различной степени замещенности образуются разветвленные структуры, в которых при определенных условиях синтеза могут быть организованы поры с различными размерами частиц. В результате полимерные, в том числе модифицированные оксидами различных металлов фосфаты, являются весьма перспективными соединениями для получения синтетических сорбентов с регулируемым соотношением нано-, микро- и мезопор, а также селективностью к различным загрязнителям органического и неорганического происхождения.

Как следует из анализа научно-технической литературы в состав большинства неорганических сорбентов входят фосфаты, гидроксиды, силикаты либо силикофосфаты алюминия, а также кальция. В работах [1-3] было показано, что в

системе на основе силикополифосфатов натрия-кальция могут быть получены пористые материалы, которые обладают как ингибирующими, так и сорбционными свойствами. Однако данные продукты обладают достаточно высокой растворимостью в воде, что давало возможность применять их в качестве ингибиторов коррозии стали, но ограничивало область их применения в качестве сорбентов. Для снижения растворимости силикофосфатных соединений, очевидно, необходимо ввести в состав синтезируемых силикополифосфатов соединения, способствующие образованию труднорастворимых продуктов. Наиболее перспективными и доступными в этом плане являются соли алюминия. Силикополифосфатные материалы можно получать различными методами, в том числе и термической поликонденсацией гидратированных монофосфатов.

Способ получения кристаллических полифосфатов путем высокотемпературной конденсации

## Зависимость потери массы образцов от состава и температуры синтеза

Состав	Температура синтеза, °C			
	200	300	400	500
	Потеря массы, Δm, отн.%			
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,15	0,20	0,41	0,45
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =3:1	0,18	0,34	0,41	0,45
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =1:1	0,21	0,30	0,42	0,63
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =1:3	0,26	0,25	0,44	0,52
Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,34	0,37	0,59	0,49

монофосфатов в твердой фазе в настоящее время является наиболее распространенным как в препаративной химии, так и в промышленном производстве. В общем виде процесс термической поликонденсации можно представить следующим образом:



Известно [4-5], что конечным продуктом термического обезвоживания дигидромонофосфата кальция является полифосфат в различных модификациях –  $\gamma$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и  $\beta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Термическая поликонденсация дигидрофосфата алюминия Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> носит ступенчатый характер и приводит к смеси продуктов, состав которых определяется температурой процесса обезвоживания [6]. Так, в интервале температур 200-225°C образуется смесь продуктов, состоящая из кислых ди- и трифосфатов: Al<sub>8</sub>H<sub>12</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>9</sub> и H<sub>2</sub>(AlP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>). Повышение температуры до 450°C приводит к образованию полифосфата алюминия Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, который в температурном интервале 450-500°C переходит в циклогексаfosfat Al<sub>2</sub>P<sub>6</sub>O<sub>12</sub>. При 600°C Al<sub>2</sub>P<sub>6</sub>O<sub>12</sub> переходит в циклотетрафосфат алюминия Al<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>3</sub>.

Таким образом, известны конечные продукты дегидратации исходных индивидуальных дигидрофосфатов кальция и алюминия. Однако молекулярный состав и свойства продуктов термической поликонденсации в сложных многокомпонентных системах, содержащих фосфаты кальция, алюминия, а также водорастворимые силикаты, в литературе не описаны. В этой связи были синтезированы продукты в системах «Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>» и «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>» в диапазоне температур 400-600°C.

В процессе проведения экспериментов была определена потеря массы исходных образцов и их смесей при синтезе. Полученные результаты представлены в табл. и на рис. 1-3.

Как следует из приведенных данных (табл. 1, рис. 1), потеря воды при синтезе пористых кальцийалюмополифосфатных сорбентов в основном носит аддитивный характер, что свидетельствует об отсутствии заметных изменений скорости процесса дегидратации при изменении состава смеси, то есть экспериментальные данные по потере массы образцов практически совпадают

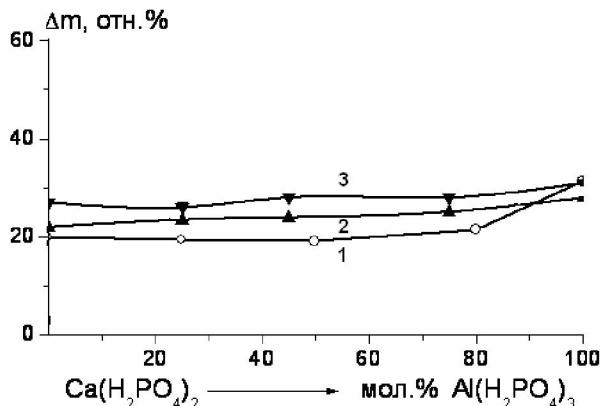


Рис. 1. Потеря массы при синтезе алюмофосфатов кальция в зависимости от состава и температуры, °C: 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600

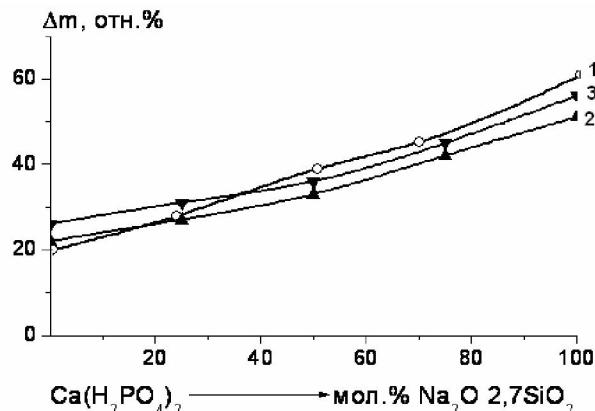


Рис. 2. Потеря массы при синтезе силикополифосфатов кальция-натрия в зависимости от состава и температуры, °C: 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600

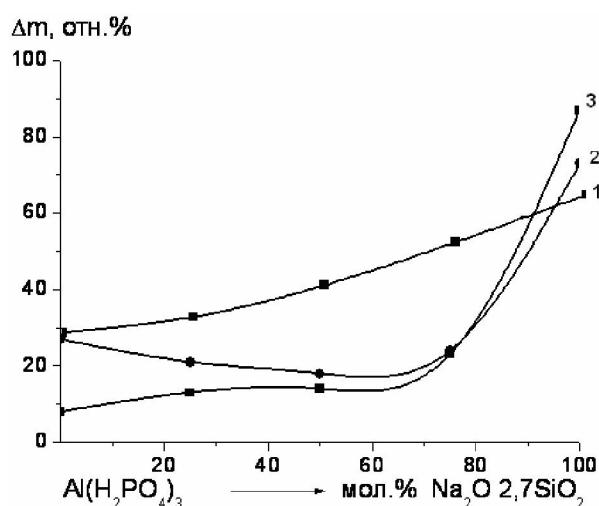


Рис. 3. Потеря массы при синтезе силикофосфатов алюминия-натрия в зависимости от состава и температуры, °C: 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600

с теоретически рассчитанными результатами.

Незначительные отклонения от аддитивности, то есть экспериментальных значений от теоретических, по всей видимости, связаны с погрешностями эксперимента и не могут однозначно свидетельствовать об изменении механизма процессов поликонденсации исходных дигидрофосфатов кальция и алюминия.

В присутствии добавок жидкого стекла кривые изменения потери массы для дигидрофосфата кальция (рис. 2) также практически не от-

клоняются от прямой линии во всем диапазоне температуры термообработки.

Кривые изменения потери массы для дигидрофосфата алюминия с повышением температуры термообработки (рис. 3, кр. 2,3) достаточно заметно отклоняются от прямой линии в области составов, содержащих 15–50 масс.-% жидкого стекла. Это свидетельствует о взаимодействии компонентов при синтезе и в дальнейшем может отразиться на свойствах продуктов дегидратации.

Таким образом, очевидно, что при температуре синтеза до 400°C в системе « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » образуется в основном смесь продуктов, состоящая из кислых ди-, три- и полифосфатов алюминия и кальция. А с ростом температуры термообработки и углублением процесса обезвоживания кислые линейные полифосфаты, как известно [6], переходят в средние соли и частично циклизуются.

Высказанное предположение подтверждается данными ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. Так, на ИК-спектрах продуктов, синтезированных в системе  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  при 400°C, наблюдаются полосы поглощения в области 530, 630, 777, 1054, 1240  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие кислому трифосфату алюминия  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ , а также полосы в области 458, 513, 736, 767, 1645  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для кислого дифосфата кальция  $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (рисунок 4, кривые 4,5).

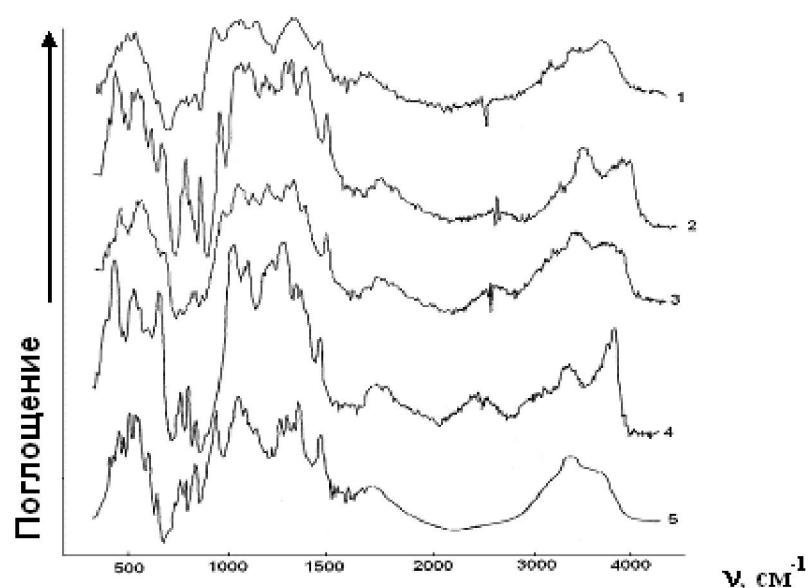


Рис. 4. ИК-спектры продуктов, синтезированных в системе  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  при 400°C

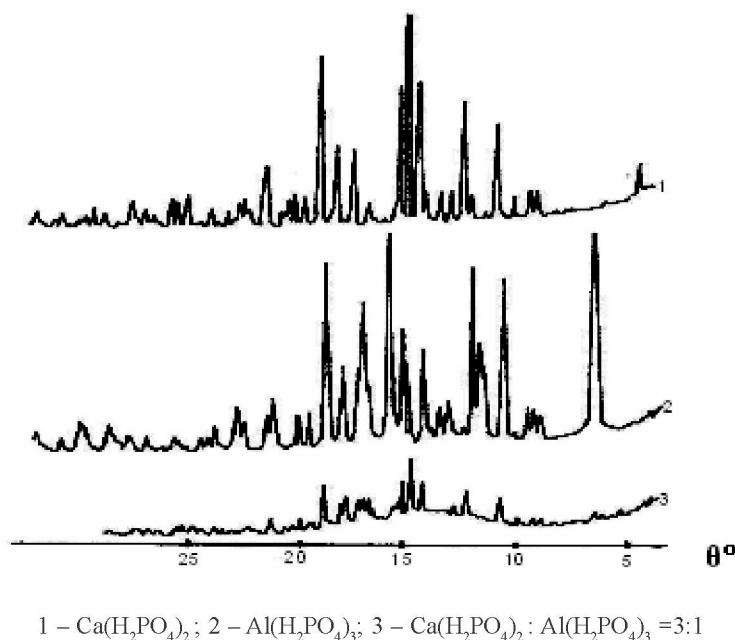


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных в системе « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » при температуре 400°C

Очевидно, что при термообработке происходит взаимодействие исходных компонентов с образованием смешанных фосфатов кальция-алюминия, что проявляется в смещении и изменении интенсивности основных полос поглощения продуктов термообработки исходных индивидуальных компонентов смеси (рис. 4, кр. 1-3).

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами рентгенофазового анализа продуктов термообработки в исследуемой системе (рис. 5).

Дифрактограммы образцов, полученных в системе « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » при соотношении  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2:\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 = 3:1$  и температуре 400°C также свидетельствуют о взаимодействии исходных компонентов шихты с образованием кислых фосфатов кальция-алюминия – часть рефлексов характеристичных для продуктов обезвоживания индивидуальных соединений отсутствует на дифрактограмме продуктов термообработки смеси (рис. 5, кр. 1), кроме того появляются новые рефлексы.

Следует также отметить, что продукты термообработки смеси более аморфны. С ростом температуры термообработки кислые фосфаты теряют свою структурно-связанную воду и переходят в средние. При замене же одного из фосфатных компонентов системы на жидкое стекло

с увеличением содержания в них силиката натрия и с повышением температуры синтеза было установлено, что увеличивается степень кристалличности продуктов поликонденсации в исследуемых системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жусупова Л.А., Тапалова А.С., Джусипбеков У.Ж., Фишбейн О.Ю. Синтез и свойства кристаллических силикополифосфатов кальция // Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров: сб.тр. междунар. научно-практ. конф. Шымкент, 2002. Т. 2. С.35-39.
2. Жусупова Л.А., Жакитова Г.У., Джусипбеков У.Ж. Переработка фосфорных шлаков на сорбенты для очистки производственных вод от нефтепродуктов // Сб. тез. докл. научно-практ. конф. по актуальным вопросам химизации сельского хозяйства. Ташикент, 2002. С.109.
3. Жусупова Л.А., Капталова В.И., Жакитова Г.У., Губайдуллина Г.М. Исследование ингибирующих свойств растворимых продуктов поликонденсации системы « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$ » // Изв. НТО «Кахак». 2003. № 2(9). С. 44-48.
4. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. Алма-Ата: Наука, 1979. 248 с.
5. Кузьменков М.И., Плыщевский С.В., Печковский В.В. и др. Разработка технологии производства метаfosfata aluminija // Химическая промышленность. 1982. № 10. С. 595-597.

6. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плыщевский С.В.

Химия и технология метафосфатов. – Минск: Университетское, 1985. – 192 с.

### Резюме

Поликонденсация жағдайында « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » және « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}\cdot2,7\text{SiO}_2$ » жүйелерінде кальцийдің алумофосфаттары мен алумо-силикофосфаттары синтезделді. ИКС және РФА әдістері қолданылып, алынған поликонденсация өнімдерінің фазалық және молекулалық құрамдары зерттелді. Жүйедегі фосфатты құрамдастың бірін сүйық шыныға ауыстырығанда және синтездеу температурасын жоғарылатқан жағдайда өнімдердің кристалдық дәрежесінің өсуі анықталған.

### Summary

In conditions of polycondensation in systems « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » and « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}\cdot2,7\text{SiO}_2$ » were synthesized the calcium aluminiphosphates and a silica-aluminiphosphates. With use of methods of the IR-spectroscopy and RPA was investigated the phase and molecular structure of products of polycondensation. It is established, that replacement of one phosphate component on liquid glass and with increase of temperature of synthesis increased the degree of crystallize products.

Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова,  
г. Алматы

Поступила 23.02.2010 г.