

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОКСИГИДРАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В.В. Авдин, И.В. Кривцов,
А.А. Лымарь, А.В. Батист*

В последнее время большое распространение получили модифицированные силикагели, в частности смешанные гели кремниевой кислоты с оксигидратами (и оксидами) редких и редкоземельных элементов. Особенности данных материалов, в отличие от индивидуальных гелей, являются: повышенная термическая и химическая стабильность, механической прочностью, каталитическая активность, сорбционная селективность [1–3]. В работе [4] исследованы сорбционные свойства индивидуальных и смешанных цирконо- и силикагелей, полученных при минимальных концентрациях реагентов, обеспечивающих гелеобразование. Показано, что синтезированные в данных условиях силикагели обладают сорбционными свойствами в несколько раз превышающими сорбционные свойства промышленных силикагелей марок КСМГ и КСКГ. Смешанные гели оксигидрата циркония и кремниевой кислоты обладают на порядок более высокой сорбционной ёмкостью, чем индивидуальные силикагели и цирконогели.

В данной работе представлено исследование термолитических характеристик индивидуальных и смешанных гелей оксигидратов циркония и кремниевой кислоты, полученных при разном порядке смешивания реагентов.

Эксперимент

Образцы получали гидролизом водных растворов метасиликата натрия и оксихлорида циркония по методике, описанной в работе [4]. На основе предварительно проведённых экспериментов выбрали минимальные значения концентраций реагентов, при которых образуется гель. Индивидуальные силикагели (обозначение на рисунках и в тексте «К») синтезировали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия до получения рН маточного раствора 6,0 и 7,0. Индивидуальные цирконогели (обозначение на рисунках и в тексте «Ц») синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор оксихлорида циркония при рН 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0. Смешанные гели получали двумя способами: 1) введением оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий метасиликат натрия (обозначение на рисунках и в тексте «КЦ»); 2) введением метасиликата натрия в маточный раствор, содержащий оксихлорид циркония (обозначение на рисунках и в тексте «ЦК»). Мольное соотношение Si/Zr во всех маточных растворах составляло 1/1. Термообработку гелей не проводили.

Сорбционная активность оксигидратных гелей определяется не только наличием, но и доступностью сорбционных центров – концевых ОН-групп, что в свою очередь, связано с размером частиц и их строением [5, 6]. Строение оксигидратной матрицы определяется распределением связанной воды по типам. В частности, это адсорбированная или неконституционная вода, вода, образующаяся при деструкции двух концевых или мостиковых ОН-групп, расположенных на небольшом расстоянии (на одном или соседних атомах матрицеобразующего элемента) и на значительном расстоянии (изолированные ОН-группы). Для исследования распределения связанной воды по типам в оксигидратах иттрия и циркония использовали синхронный термический анализ – термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Термолитические кривые записали на дериватографе «МоМ» Paulik-Paulik-Erdey 3434-C в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 °С/мин., в атмосфере собственных паров, интервал температур – от комнатной до 950 °С. Для каждого образца получили не менее 4 термограмм с массой навесок 70–72 мг. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) нормировали на массу навески 75 мг и усредняли. Кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили дифференцированием усреднённой кривой ТГ. Для разделения перекрывающихся термических эффектов аналогично авторам работ [7, 8] кривые ДТА и ДТГ аппроксимировали кривыми Гаусса.

Рентгенофазовый анализ проводили при помощи дифрактометра ДРОН-3М (CuK α).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены характерные термограммы индивидуальных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, а также смешанных гелей, полученных при разном порядке ввода реагентов в маточный раствор. Анализ термограмм смешанных гелей показывает, что распределение видов связанной воды существенно зависит от порядка введения реагентов в маточный раствор. На термограммах смешанных гелей КЦ, наблюдаются особенности, отмечаемые на термограммах индивидуальных гелей: дегидратация в основном заканчивается при температуре около 350 °С, количество структурной воды, отщепляющейся при температуре 500–600 °С, невелико. На термограммах смешанных гелей ЦК количество связанной воды, отщепляющейся при температуре 500–600 °С, намного больше; её удаление происходит с заметными эндотермическими эффектами. Вероятно, это вода, отщепляемая от мостиковых ОН-групп, расположенных внутри сополимерных гранул.

Экзоэффект на кривой ДТА, соответствующий переходу оксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое, сдвинут в высокотемпературную область: с 430 °С в гелях Ц до 850 °С в образцах КЦ и до 870 °С

в гелях ЦК, что объясняется трудностями кристаллизации микрогранул оксида циркония, которые образуются при термолизе между гранулами оксида кремния [4]. Экзоэффект, наблюдаемый на кривой ДТА силикагеля, по данным рентгенофазового анализа соответствует образованию кристаллита.

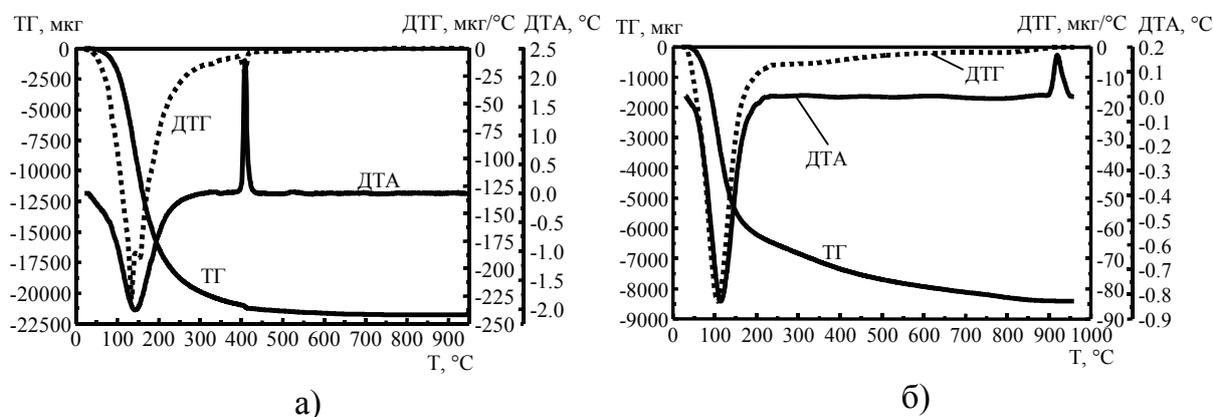


Рис. 1. Термограммы индивидуальных гелей Ц (а) и К (б)

Результаты аппроксимации показывают, что в исследованных оксигидратных гелях максимумы дегидратации наблюдаются в следующих температурных интервалах: 69–86, 104–117, 121–139, 142–170, 175–208, 230–290, 300–400, 520–760 °С. Интервал 69–86 °С, очевидно, соответствует удалению адсорбированной воды, в остальных интервалах отщепляется химически связанная вода [5, 6]. Сопоставление с данными, представленными в работе [4], показывает, что наибольшими сорбционными свойствами по отношению к ионам кальция и иттрия обладают гели, имеющие максимальное количество связанной воды, максимумы дегидратации которой лежат в интервалах 121–139 и 520–760 °С. На образцах, содержащих большое количество воды, удаляемой в интервалах 104–117 и 142–170 °С, ионы кальция и иттрия сорбируются незначительно.

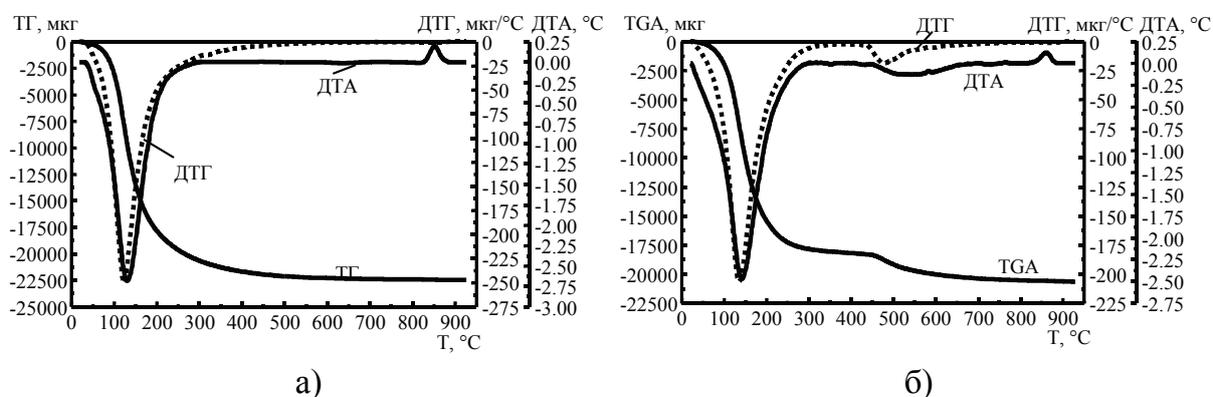


Рис. 2. Термограммы смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты КЦ (а) и ЦК (б)

Выводы

Анализ термолитических характеристик индивидуальных и смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты показывает, что распределение видов связанной воды существенно зависит от порядка введения реагентов в маточный раствор. Термограммы гелей, полученных введением оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий метасиликат натрия имеют те же основные особенности, что и термограммы индивидуальных силикагеля и цирконогеля. Термический анализ смешанных гелей, полученных введением силиката натрия в маточный раствор, содержащий оксихлорид циркония, показывает, что в данных образцах значительное количество связанной воды отщепляется в интервале температур 500–600 °С с заметным эндотермическим эффектом. В исследованных оксигидратных гелях максимумы дегидратации наблюдаются в следующих температурных интервалах: 69–86, 104–117, 121–139, 142–170, 175–208, 230–290, 300–400, 520–760 °С. Высокое содержание воды, максимумы дегидратации которой лежат в интервале 121–139 и 520–760 °С, соответствуют гелям с наибольшими сорбционными свойствами по отношению к ионам кальция и иттрия. Гели с невысокой сорбционной активностью имеют большое количество воды, максимумы дегидратации которой лежат в интервалах 104–117 и 142–170 °С.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 14.740.11.0718.

Библиографический список

1. Preparation of Catalysts / P. Courty, C. Marcilly, B. Delmon et al. – Amsterdam: Elsevier, 1976. – 119 p.
2. Bergna, H.E. Colloidal Silica. Fundamentals and Application / H.E. Bergna, W.O. Roberts. – Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. – 895 p.
3. El-Naggar, I.M. Sorption mechanism for Cs⁺, Co²⁺ and Eu³⁺ on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy et al. // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178. – P. 741–747.
4. Авдин, В.В. Сорбционные свойства смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешения реагентов / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Ю.В. Матвейчук // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 11 (187). – С. 66–71.
5. Amphlett, C.B. Inorganic Ion Exchangers / C.B. Amphlett. – Amsterdam: Elsevier, 1964. – P. 180.
6. Iler, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
7. Van Reeuwijk, L.P. The thermal dehydration of natural zeolites / L.P. Van Reeuwijk. – Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974. – 320 p.
8. Leitão, M.L.P. Study of polymorphism from DSC melting curves / M.L.P. Leitão, J. Canotilho, M.S.C. Cruz et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – Vol. 68. – P. 397–412.