

ТЕРМОЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПОРЯДКЕ СМЕШИВАНИЯ РЕАГЕНТОВ

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

Представлены результаты исследования термолитических характеристик индивидуальных и смешанных гелей оксигидратов циркония и кремниевой кислоты, полученных при минимальных концентрациях реагентов, обеспечивающих гелеобразование. Смешанные гели синтезированы при различном порядке ввода реагентов в маточный раствор. Установлено, что в оксигидратных материалах можно выделить восемь температурных интервалов, в которых наблюдаются максимумы дегидратации химически связанной воды. Сорбционная способность гелей по отношению к ионам кальция и иттрия возрастает с увеличением количества воды, максимумы дегидратации которой лежат в интервалах 121–139 и 520–760 °С, и снижается с повышением количества воды, максимумы термического отщепления которой находятся в интервалах 104–117 и 142–170 °С.

Ключевые слова: цирконогель, силикагель, смешанные гели, золь-гель метод, неорганические полимеры, процессы структурообразования, термический анализ.

Введение

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, механическая прочность, 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]. Структура 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-С 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.

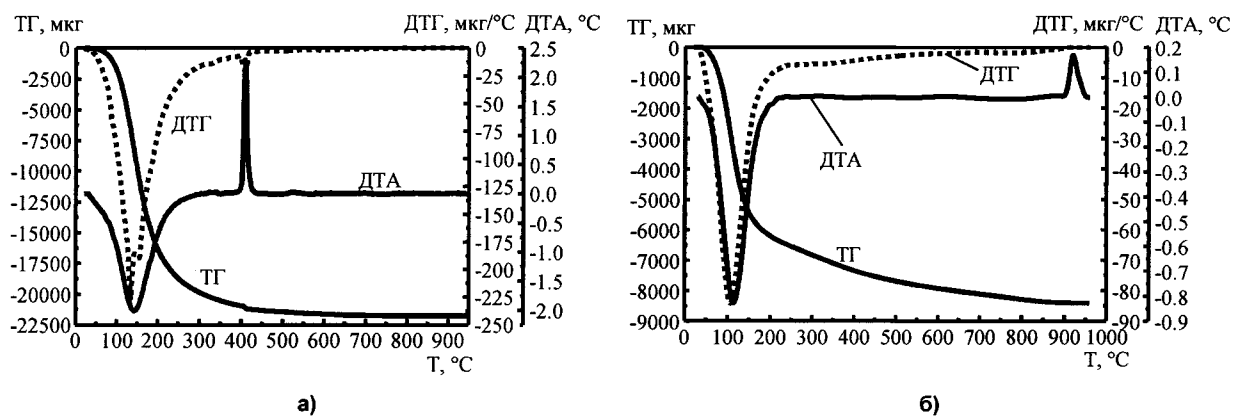


Рис. 1. Термограммы индивидуальных гелей Ц (а) и К (б)

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 кристаболита.

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.

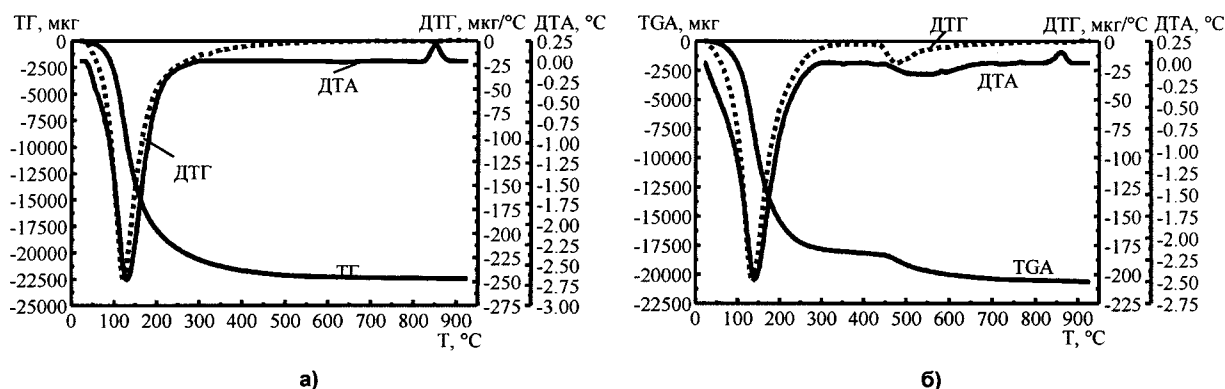


Рис. 2. Термограммы смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты КЦ (а) и ЦК (б)

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, соответствует 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 № 16.740.11.0332.

Литература

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. Sorption mechanism for Cs^+ , Co^{2+} and Eu^{3+} 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. 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.

Поступила в редакцию 24 сентября 2010 г.

THERMOLYTIC CHARACTERISTICS OF MIXED ZIRCONIUM OXYHYDRATE AND SILICA GELS PREPARED AT DIFFERENT ORDERS OF REAGENT MIXING

The results of thermolytic characteristics investigation of individual and mixed gels of zirconium oxyhydrates and silicic acid, prepared at minimal reagents concentrations, ensuring gel formation, have been shown. Mixed gels have been synthesized at different orders of reagent introduction into the mother liquid. It has been established that 8 types of temperature intervals can be determined for oxyhydrate materials, within which maximums of dehydration of chemically bonded water are observed. Sorption activity of gels in relation to calcium and yttrium ions increases with higher amount of water, for which maximums of dehydration are found in intervals: 121–139 and 520–760 °C; it decreases with higher amount of water, for which maximums of thermal removal are found in intervals: 104–117 and 142–170 °C.

Keywords: zirconogel, silicagel, mixed gels, sol-gel method, inorganic polymers, structure formation processes, thermal analysis.

Avdin Vyacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru

Krivtsov Igor Vladimirovich – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zapasoul@gmail.com

Batist Alexandra Vladimirovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of Laboratory of Thermal Analysis of Research and Education Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Батист Александра Владимировна – кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией термического анализа Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: wik22@inbox.ru

Lymar Andrey Anatolievich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Лымарь Андрей Анатольевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: andreylymar@susu.ru