

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ СИЛИКА-ЦИРКОНОГЕЛЕЙ

М.В. Илькаева, И.В. Кривцов, В.В. Авдин

Представлено исследование влияния термической обработки на сорбционную активность силика-цирконогелей по отношению к катионам двух- и трехвалентных металлов. Для исследуемых сорбционных материалов также получены результаты определения удельной поверхности. Установлено, что развитая удельная поверхность способствует сохранению высокой сорбционной активности даже после термической обработки при 200 °С.

Ключевые слова: композитные силика-цирконогели, сорбционные свойства, термическая стабильность, удельная поверхность.

Введение

Композитные материалы на основе оксидов кремния и циркония находят применение в различных областях промышленности [1–3]. Последние годы много внимания уделялось исследованию их как катализаторов разложения органических соединений [4]. Среди публикаций по данной тематике, большое количество посвящено исследованию сорбционных свойств силикатов циркония, находящихся как в аморфной, так и в кристаллической формах [5, 6]. Принимая во внимание, что неорганические сорбционные материалы зачастую применяются в условиях повышенного радиационного фона и температур, одно из часто выдвигаемых к ним требований является способность сохранять высокую сорбционную активность даже при высоких температурах. В данной работе представлено исследование влияния термической постсинтетической обработки композитных силика-цирконогелей на их сорбционные свойства по отношению к катионам металлов.

Экспериментальная часть

Синтез

Композитные и индивидуальные гели синтезированы по процедуре, описанной в работах [7, 8], двумя способами соосаждения: «основным» – введением оксихлорида циркония в раствор, содержащий метасиликат натрия (КЦ) и «кислотным» – введением раствора метасиликата натрия в раствор, содержащий оксихлорид циркония (ЦК). Исходные концентрации метасиликата натрия (Na_2SiO_3) и оксихлорида циркония (ZrOCl_2) составляли 0,1 моль/л. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ изменяли путём уменьшения концентрации соли циркония при постоянстве концентрации метасиликата натрия. Мольное отношение Si : Zr в реакционной смеси устанавливали равным: 1, 2, 3 и 4 (далее по тексту образцы обозначены $\text{K}_{50}\text{Ц}_{50}$, $\text{Ц}_{50}\text{K}_{50}$, $\text{K}_{67}\text{Ц}_{33}$, $\text{Ц}_{33}\text{K}_{67}$, $\text{K}_{75}\text{Ц}_{25}$, $\text{Ц}_{25}\text{K}_{75}$, $\text{K}_{80}\text{Ц}_{20}$, $\text{Ц}_{20}\text{K}_{80}$ соответственно). pH синтеза гелей выбрали на основании данных, приведённых в работах [32–34], равным 9 ед. pH для «основного» метода и 10 ед. pH для «кислотного». Корректировку pH маточного раствора проводили после введения солей циркония и кремния растворами NaOH и HCl с концентрацией 0,2 моль/л. Синтезы осуществляли при комнатной температуре (20 ± 2 °С). Квалификация всех использованных реактивов – не ниже «химически чистый». Концентрацию раствора оксихлорида циркония определяли гравиметрически. Концентрацию раствора метасиликата натрия определяли титриметрически при помощи стандартного раствора соляной кислоты и индикатора метилового оранжевого. Время синтеза составило 1,5 часа. Для каждого мольного соотношения гелеобразующих веществ и порядка их введения в реактор получено не менее 4 образцов.

После смешивания всех необходимых компонентов гель выдерживали в маточном растворе в течение суток, затем декантировали и восьмикратно отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. Полноту отмывки проверяли по отсутствию противоионов в промывных водах по стандартным методикам. Полученные гидрогели сушили на

воздухе при комнатной температуре до сыпучего состояния, затем досушивали под вакуумом (30 °С, 9 мм рт. ст.) в вакуумном сушильном шкафу в течение 3 недель и хранили в эксикаторе при комнатной температуре над безводным хлоридом кальция. Далее ксерогели подвергали термической обработке на воздухе при температурах 50, 100, 150, 200 °С в термостате в течение 72 часов. Исследовали термически обработанные и не обработанные ксерогели.

Методы исследования

Сорбционная ёмкость синтезированных ксерогелей по отношению к ионам Y^{3+} и Ca^{2+} определена в статических условиях. Навеску ксерогеля массой 0,1 г помещали в ёмкость с 10 мл сорбата, нитрата иттрия (III) или хлорида кальция (II), встряхивали в течение 2х часов, затем по истечении 24 часов декантировали сорбат, в котором определяли равновесную концентрацию ионов титрованием этилендиаминтетраацетатом натрия с соответствующим буферным раствором в присутствии индикаторов ксиленолового оранжевого (Ca^{2+}) или мурексида (Y^{3+}). Ионообменную ёмкость (Г) определяли по разнице равновесной и исходной концентраций сорбата.

Удельную поверхность рассчитывали по уравнению БЭТ, исходя из данных полученных в результате измерения низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Сорби-МС.

Исследования выполнены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Обсуждение результатов

Величина удельной поверхности сорбционного материала является одной из основных характеристик, обуславливающих ионообменную составляющую его сорбционной активности. На рис. 1

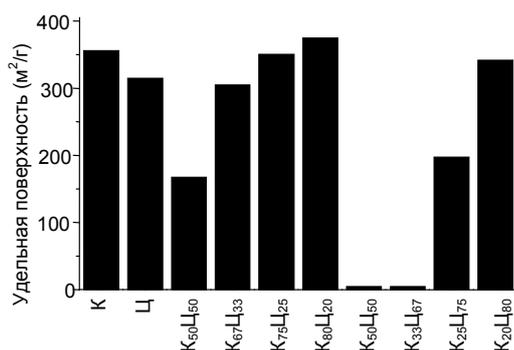


Рис. 1. Удельная поверхность образцов композитных силико-цирконогелей и индивидуальных гелей кремниевой кислоты и оксигидроксида циркония

представлены результаты измерения удельной поверхности образцов композитных и индивидуальных силика-цирконогелей. Гели ЦК, синтезированные «кислотным» методом, имеют менее развитую поверхность по сравнению с индивидуальными так и с композитными гелями КЦ.

В ходе исследования было обнаружено, что удельная поверхность композитных силика-цирконогелей существенно зависит от мольного соотношения и метода соосаждения (см. рис. 1). Образцы, полученные «основным» методом при эквимольном соотношении прекурсоров, имеют удельную поверхность в два раза меньшую по сравнению с индивидуальными силика- и цирконогелями. Уменьшение содержания циркония в композитных ксерогелях приводит к образованию образцов с более развитой поверхностью, величины которой достигают значений характерных для индивидуальных гелей.

Следует отметить, что наибольшая величина удельной поверхности (375 м²/г) наблюдалось для образца ксерогеля К₈₀Ц₂₀. Подобный эффект роста удельной поверхности при введении в кремниевую кислоту небольшого количества циркония (8–10 ат. %) наблюдалось рядом других исследователей [9, 10]. Однако объяснения данному наблюдению в проанализированной нами литературе представлено не было. Увеличение удельной поверхности с уменьшением содержания циркония в композите характерно и для образцов, полученных «кислотным» методом. Образцы Ц₅₀К₅₀ имеют удельную поверхность меньше чем 5 м²/г, что на два порядка меньше значений удельной поверхности для остальных образцов.

Для ксерогелей, полученных «основным» методом общей тенденцией является снижение сорбционной ёмкости с увеличением соотношения SiO₂/ZrO₂, однако оно незначительно и разница для образцов К₅₀Ц₅₀ и К₈₀Ц₂₀, не подвергавшихся термической обработке, составляет около 10 % по отношению к ионам кальция и около 25 % по отношению к ионам иттрия (рис. 2). Ксерогели КЦ при всех соотношения прекурсоров показали высокую термическую стабильность. Сорбционная ёмкость снижается, в среднем, на 20 % практически для всех соотношений SiO₂/ZrO₂, за исключением образца К₅₀Ц₅₀, ёмкость которого падает более чем на 50 % при максимальной температуре термической обработки.

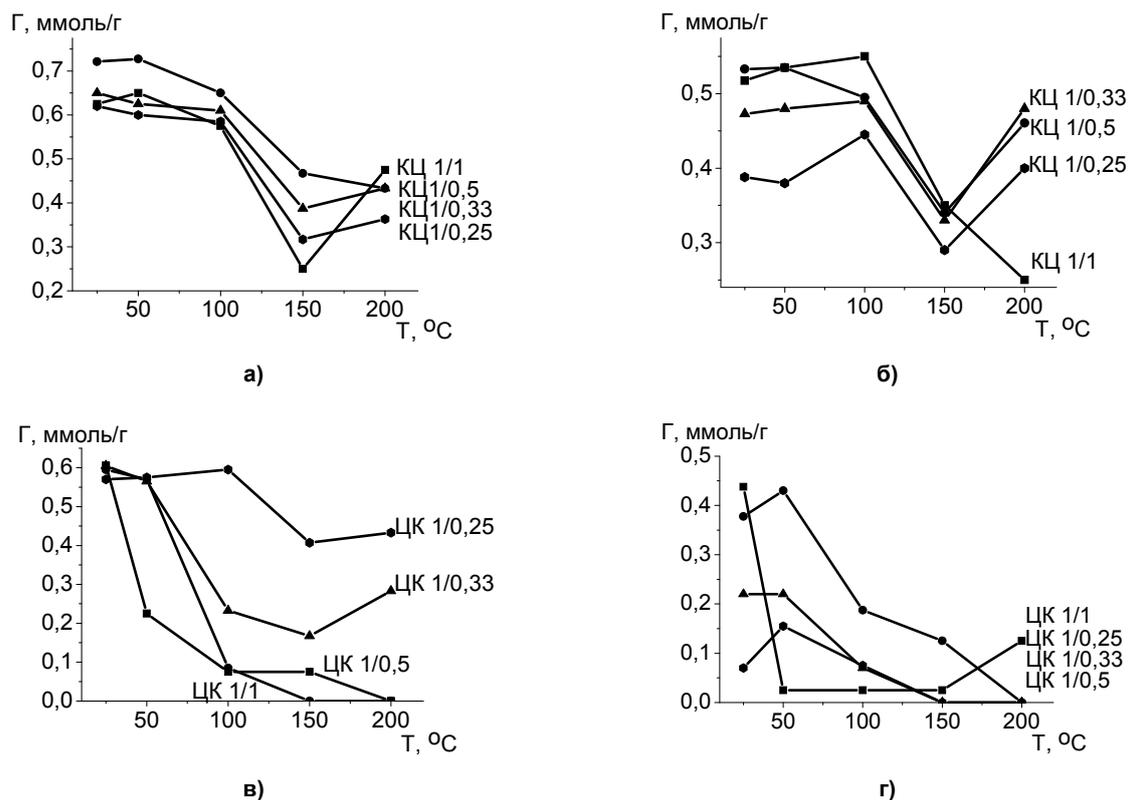


Рис. 2. Зависимость ионообменной ёмкости композитных ксерогелей оксигидроксида циркония и кремниевой кислоты по отношению к катионам иттрия (III) и кальция (II) от мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ и температуры обработки: а, в – ёмкость по отношению к ионам Ca^{2+} для геля КЦ; б, г – ёмкость по отношению к ионам Y^{3+} для геля ЦК

Сорбционная ёмкость гелей ЦК, полученных при эквимольном соотношении прекурсоров, резко снижается после сушки уже при температуре 50 °С. Учитывая низкую удельную поверхность ксерогелей ЦК, можно предположить, что образец, теряя большую часть химически связанной воды, утрачивает способность к комплексообразованию с катионами сорбата, а ионообменная составляющая адсорбции затруднена ввиду слабо развитой поверхности. Следует отметить, что ксерогели, полученные данным методом $\text{Ц}_{25}\text{K}_{75}$ и $\text{Ц}_{20}\text{K}_{80}$, после термической обработки сохраняют высокую активность по отношению к ионам кальция. Образец $\text{Ц}_{20}\text{K}_{80}$ является наиболее термически стабильным, что может объясняться его развитой поверхностью, его ёмкость по отношению к ионам кальция после термообработки при 100 °С не изменяется, а после 200 °С снижается всего на 20 % по сравнению с необработанным образцом. Сорбционная ёмкость данного образца, обработанного при 100 °С, по отношению к ионам иттрия, снижается в половину, а при после 200 °С – практически до нуля, что наблюдается и для всех остальных гелей ЦК.

Заключение

Метод синтеза композитных силика-цирконогелей и мольное соотношение матрицеобразующих элементов определяет сорбционную активность данных материалов по отношению к двух- и трехвалентным катионам металлов. Ксерогели, полученные «основным» методом обладают более высокой термической стабильностью и развитой удельной поверхностью по сравнению с образцами, полученным в результате «кислотного» метода.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013, г/к № 14.740.11.1184.

Литература

1. Nogami, M. Toughened Glass-Ceramic in the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System Prepared by the Sol-Gel Process / M. Nogami, K. Nagasaka // J. of Mat. Sc. – 1991. – Vol. 26. – P. 3665–3669.

2. Paul, A. Chemistry of glasses / A. Paul. – London: Chapman and Hall, 1982. – 139 p.
3. Active Planar Waveguides Based on Sol-Gel Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ for Photonic Applications: Morphological, Structural and Optical Properties / R.R. Goncalves, J.J. Guimarras, J.L. Ferrari et al. // J. of Non-Cryst. Sol. – 2008. – Vol. 354. – P. 4846–4851.
4. Zirconia / Silica Sol-Gel Catalysts: Effect of the Surface Heterogeneity on the Selectivity of 2-propanol Decomposition / R.N. Gomez, T. Lopez, F. Tzompantzi et al. // Langmuir/ – 1997. – Vol. 13. – P. 970–973.
5. Sorption mechanism for Cs^+ , Co^{2+} and Eu^{3+} on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy, Y.F. El-Aryan, M.F. Abd El-Wahed // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178. – P. 741–747.
6. Bortun, A.I. Hydrothermal Synthesis of Sodium Zirconium Silicates and Characterization of Their Properties / A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 1854–1864.
7. Структурообразование смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешения реагентов / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, А.А. Лымарь, Ю.В. Матвейчук // Журн. структ. хим. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 1208–1215.
8. Thermal Behavior of the Composite Xerogels of Zirconium Oxyhydroxide and Silicic Acid / V.V. Avdin, I.V. Krivtsov, V.V. Dyachuk, D.A. Zhrebtsov // J. of Therm. Anal. and Calorim. – 2012. – Vol. 109. – P. 1261–1265.
9. Preparation and Characterization of Amorphous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Composite Powders Processed by Sol-Gel Chemistry / J.A. Navio, F.J. Marchena, M. Macias et al. // J. Sol-Gel Sc. Tech. – 1997. – Vol. 10. – P. 165–175.
10. The Effect of Preparation Methods on the Properties of Zirconia/Silicas / M. Toba, F. Mizukami, Shu-ichi Niwa et al. // J. Mol. Cat. – 1994. – Vol. 94. – P. 85–96.

Поступила в редакцию 27 августа 2012 г.

THERMAL STABILITY OF ADSORBENTS BASED ON THE COMPOSITE SILICA-ZIRCONIA GELS

In the present study the investigation of influence of thermal treatment on sorption activity of the silica-zirconia gels in relation to di- and trivalent cations has been presented. Surface area of the sorption materials also has been measured. It has been established that the developed surface area of the samples it is the reason for high sorbtive activity retention after thermal treatment even at 200 °C

Key words: composite silica-zirconia gels, sorption properties, thermal stability, surface area.

Илькаева Марина Викторовна – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Илькаева Марина Викторовна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: mylegenda@gmail.com

Krivtsov Igor Vladimirovich – PhD (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: zapasoul@gmail.com

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

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: wik22@inbox.ru