

УДК 661.8+544.022.533

Е.А. Сорочкина, магістр,
Р.В. Смотраев, канд. техн. наук, доц.,
Укр. гос. хим.-технол. ун-т, г. Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

К.О. Сорочкина, Р.В. Смотраев. Дослідження характеристик пористої структури сорбентів на основі гідратованих оксидів цирконію та алюмінію. Досліджено вплив тривалості ведення процесу золеутворення у розчинах солей цирконію й алюмінію з різним вихідним співвідношенням солей на величину питомої поверхні та пористість сорбентів на основі гідратованих оксидів цирконію та алюмінію. Визначено, що збільшення тривалості гідролізу призводить до росту питомої поверхні сорбентів зі збереженням радіуса пор, що переважає. Отримані зразки $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ з величиною питомої поверхні 85...540 м²/г, об'ємом пор 0,113...0,284 см³/г і середнім діаметром пор 16...76 Å.

Ключові слова: питома поверхня, сорбент, гідратований оксид цирконію, гідратований оксид алюмінію, золь-гель.

Е.А. Сорочкина, Р.В. Смотраев. Исследование характеристик пористой структуры сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. Изучено влияние длительности ведения процесса золеобразования в растворах солей циркония и алюминия с разным исходным соотношением солей на величину удельной поверхности и пористость сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. Установлено, что увеличение времени гидролиза, ведет к увеличению удельной поверхности сорбентов с сохранением преобладающего радиуса пор. Получены образцы $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ с величиной удельной поверхности 85...540 м²/г, объемом пор 0,113...0,284 см³/г и средним диаметром пор 16...76 Å.

Ключевые слова: удельная поверхность, сорбент, гидратированный оксид циркония, гидратированный оксид алюминия, золь-гель.

К.О. Sorochkina, R.V. Smotravev. Investigation of porous structure characteristics of the sorbents based of hydrated zircon and aluminum oxides. Studied is the influence of duration of the sol formation process in zirconium and aluminum salt solutions with different original ratio of salts on the specific surface area and porosity of sorbents based on hydrated zircon and aluminum oxides. It is established that the hydrolysis time increase results in the increase of the specific surface of sorbents with the preservation of a prevailing pore radius. The obtained samples $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ have the specific surface 85...540 м²/g, pore volume 0,113...0,284 cm³/g and the average pore diameter of 16...76 Å.

Keywords: specific surface, sorbent, hydrated zircon oxide, hydrated aluminum oxide, sol gel.

Поглотительные свойства сорбентов во многом определяются размерами поверхности, доступной для молекул адсорбатов, и индивидуальными свойствами исходных веществ. С ростом удельной поверхности и соответственно с уменьшением среднего размера пор поглотительная способность сорбентов растет, поэтому при синтезе пористых материалов стремятся к увеличению удельной поверхности. Этого достигают различными методами: химической и термической обработкой, контролируемым синтезом, введением темплат и др. Одним из перспективных методов получения пористых материалов с заданной микроструктурой является золь-гель метод.

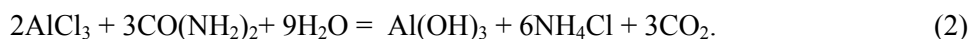
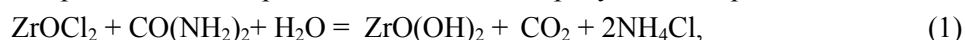
Использование золь-гель метода позволяет получить высокоразвитую наноструктурированную поверхность, обладающую высокой химической однородностью многокомпонентных

систем благодаря равномерному (на молекулярном уровне) распределению реагентов в исходном растворе. Формирование поверхности таких систем зависит от ряда факторов: температуры, времени проведения процесса, pH, концентрации исходных реагентов. Варьируя данными условиями можно получить не только продукт определенного химического состава, но и добиться различной степени кристалличности и структурирования материала, тем самым, задавая его основные сорбционные характеристики: удельную поверхность, пористость, концентрацию активных центров, удельный объем пор и др.

Целью данной работы является изучение влияния длительности ведения процесса золеобразования в растворах солей циркония и алюминия с разным исходным соотношением солей на величину удельной поверхности и пористость полученных сорбентов.

Исходные образцы на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия и их смесей получали в результате золь-гель процесса, протекающего при гомогенном гидролизе карбамида в водных растворах оксихлорида циркония (ОХЦ) и хлорида алюминия (ХА). При этом лимитирующей стадией гидролиза исходных солей является реакция гидролиза карбамида.

Брутто-реакции гидролиза солей циркония и алюминия в присутствии карбамида



Условия проведения гидролиза: температура 98...103 °С; продолжительность 80...420 мин; мольное соотношение компонентов: $n_{\text{Me}}:n_k=1:1,75$ (серия 1) и 1:3 (серия 2); $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Al}}=1:0$ (образцы 1-1 и 2-1), 2:1 (образцы 1-2 и 2-2), 1:1 (образцы 1-3 и 2-3), 1:2 (образцы 1-4 и 2-4), 0:1 (образцы 1-5 и 2-5). Полученные после гидролиза золи гидратированных оксидов циркония и алюминия гелировали с одновременным гранулированием. Гранулы сферической формы промывали водой и сушили при комнатной температуре.

Удельную поверхность изучаемых образцов вычисляли методом БЭТ по приращению массы образца при его насыщении водой в течение 7 сут. при комнатной температуре. Известно, что пары воды можно использовать как адсорбат, если поверхность пористого материала полностью гидроксильрована, т.е. поверхностная структура обрывается гидроксильными группами –ОН. Такая поверхность легко смачивается водой и водорастворимыми органическими молекулами, поэтому изотерму адсорбции воды можно использовать с достаточной точностью для определения удельной поверхности сорбентов [1]. Средний радиус пор рассчитывали по формуле

$$r = 2V_{\text{max}}/S_{\text{уд}}, \quad (3)$$

где V_{max} — максимальный объем пор;
 $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность.

Зависимость времени золеобразования изучаемых образцов от их состава для двух мольных соотношений $n_{\text{Me}}:n_k$ представлены на рис. 1.

При всех соотношениях концентрации исходных металлов время золеобразования для соотношения $n_{\text{Me}}:n_k=1:1,75$ в 1,75...2 раза превышает длительность гидролиза при соотношении $n_{\text{Me}}:n_k=1:3$, что совпадает с ранее полученными данными и в обоих случаях проходят через минимум при 50 % мольном содержании Al^{3+} в исходном растворе. Такое поведение могли вызвать следующие факторы: различные температуры кипения и pH растворов, влияющие на скорость реакции, разный выход гидроксидов циркония и алюминия.

Кривые зависимости удельной поверхности изучаемых образцов от их состава для двух мольных соотношений $n_{\text{Me}}:n_k$ представлены на рис. 2.

Для обоих соотношений $n_{\text{Me}}:n_k$ величина удельной поверхности образцов растет с увеличением мольной доли Al^{3+} . При этом удельная поверхность чистого ГОА меньше удельной поверхности чистого ГДЦ. Значительное увеличение удельной поверхности сорбентов при осаждении ГОА со вторым компонентом характерно при образовании гидроксида алюминия с малоразвитой поверхностью [2].

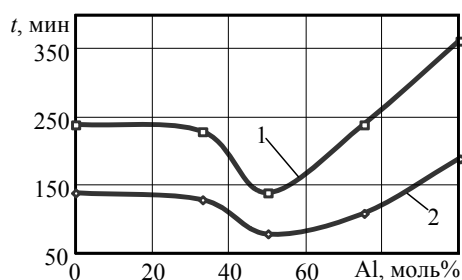


Рис. 1. Зависимость времени золеобразования ОХЦ и ХА при соотношении $n_{Me}:n_k=1:1,75$ (1) и $1:3$ (2)

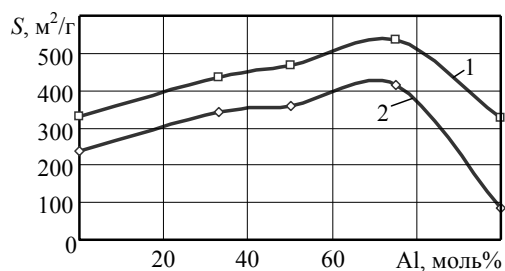


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности образцов на основе ГДЦ и ГОА при соотношении $n_{Me}:n_k=1:1,75$ (1) и $1:3$ (2)

Низкая удельная поверхность образцов из чистого ГДЦ или ГОА связана с образованием плотной упаковки частиц их золей внутри агрегатов в процессе сушки, поэтому поверхность ксерогелей, доступная для сорбата, будет определяться только внешней поверхностью. Увеличение удельной поверхности образцов при введении второго компонента может быть связано с так называемым “защитным эффектом” — уменьшением свободной энергии решетки ГДЦ или ГОА при введении второго компонента. В результате система становится менее стабильной — степень дисперсности и сопряженная с ней величина удельной поверхности возрастают [3]. В процессе золеобразования ионы алюминия сорбируются поверхностью зародышей ГДЦ, вследствие чего их рост замедляется, а образующиеся молекулы ГОА выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации. В результате образуется более разветвленная цепочка связей, а система становится более высокодисперсной.

Как видно из рисунка 2 снижение концентрации гидролизующего агента в 1,7 раза при прочих равных условиях приводит к увеличению удельной поверхности в среднем в 1,3 раза. По всей видимости, это связано с увеличением времени гидролиза при уменьшении концентрации карбамида: продолжительность гидролиза растворов при уменьшении соотношения с $n_{Me}:n_k$ с 1:3 до 1:2 (для исследуемых условий) увеличивается в 1,7...1,9 в зависимости от концентрации исходных растворов.

При малых скоростях гидролиза высока вероятность перестройки элементарных ячеек и связей в геле, что приводит к формированию надмолекулярной структуры, задаваемой размерами, формой и взаимным размещением элементов каркаса твердой фазы и промежутков — пор между ними, с развитой поверхностью [5]. Соответственно, чем дольше протекает процесс гидролиза, тем меньше образуется центров кристаллизации и тем они крупнее. При последующей коагуляции это обуславливает образование более структурированной и упорядоченной матрицы связей, тем самым приводя к росту удельной поверхности.

Используя изотермы капиллярной конденсации паров воды для исследования полученных образцов по методике [6], рассчитан удельный объем пор и построены интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам. По полученным кривым определялся преобладающий радиус пор для каждого синтезированного образца. Одновременно рассчитан средний радиус пор по формуле (1) (см. таблицу).

Основные показатели пористости образцов

№ образца	$V_{max} \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{г}$	$r_{преоб}, \text{ \AA}$	$r_{ср}, \text{ \AA}$
1-1	1,98	5,4	12,02
1-2	2,84	7,6	13,08
1-3	1,82	10,38	8,42
1-4	2,27	10,38	8,44
1-5	1,71	5,4	10,45
2-1	1,13	5,4	9,59
2-2	2,66	5,4	15,64
2-3	1,71	6,98	9,55
2-4	2,03	7,6	9,82
2-5	1,62	10,03	38,27

Из полученных результатов следует, что максимальный объем пор, соответствующий полному заполнению капилляров конденсатом (V_{max}), выше для образцов, полученных при мень-

шем соотношении $n_{Me}:n_k$, в среднем на 8 %. Средний расчетный радиус пор изменяется в пределах 8...38 Å, однако количество открытых пор значительно отличается, что следует из анализа значений объема пор, и тем самым существенно влияет на величину удельной поверхности, определенную адсорбционным методом. Для удельного объема пор и среднего радиуса не прослеживается описанная зависимость величины $S_{уд}$ от состава образцов.

Анализируя величины преобладающего радиуса пор для образцов различного состава и соотношения $n_{Me}:n_k$, можно сделать вывод, что в процессе гидролиза и последующей сушки сферогранулированных образцов образуется микропористый материал с преобладанием микропор радиусом 5...10 Å [7]. Близкие значения получены при расчете среднего радиуса пор (8...15, кроме образца 2-5), что свидетельствует о монодисперсности исходных золь ГДА и ГДЦ и образовании равномерно упорядоченной сетки связей с развитой поверхностью.

Таким образом, для получения сорбентов с высокой удельной поверхностью необходимо уменьшить количество гидролизующего агента, тем самым увеличивая время гидролиза. При этом преобладающий радиус пор для всех образцов остается неизменным, что свидетельствует о монодисперсности исследуемых образцов с увеличением количества открытых пор.

Полученные результаты показывают возможность изменения в широких пределах удельной поверхности (85...540 м²/г) сферогранулированных сорбентов на основе гидратированных диоксида циркония и оксида алюминия. Увеличение длительности гидролиза в 1,7 раза приводит к увеличению удельной поверхности примерно в 1,3 раза. Образующиеся сорбенты по международной классификации относятся к микропористым с преобладающим радиусом пор 5...10 Å.

Литература

1. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Ч. 2. — 712с.
2. Дзысько, В.А. Основные методы получения катализаторов / В.А. Дзысько. — Новосибирск: Наука, 1983. — 264 с.
3. Дзысько, В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзысько, А.П. Карнаухова, Д.В. Тарасова. — Новосибирск: Наука, 1978. — 384 с.
4. Особенности структурообразования оксигидратов тяжелых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымар, А.В. Батист и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — Т. 48, №4. — С. 796 — 801.
5. Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; под ред. Лаврова И.С. — М.: Высш. шк., 1983. — 216 с.
6. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1 // Colloid and Surface Chem. Pure Appl. Chem. — 1972. — V. 31. — P. 578.

References

1. Ayler, R. Khimiya kremnezema: Per. s angl. [Ralph K. Iler. The Chemistry of Silica: Trans. from Eng.]. — Moscow, 1982. — Pt. 2. — 712p.
2. Dzys'ko, V.A. Osnovnye metody polucheniya katalizatorov [The main methods of obtaining catalysts]. — Novosibirsk, 1983. — 264 p.
3. Dzys'ko, V.A. Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza okisnykh katalizatorov [Physicochemical principles of the synthesis of oxide catalysts] / V.A. Dzys'ko, A.P. Karnaukhov, D.V. Tarasova. — Novosibirsk, 1978. — 384 p.
4. Osobennosti strukturoobrazovaniya oksigidratov tyazhelykh metallov pri malykh skorostyakh formirovaniya geley [Structure formation peculiarities of oxyhydrates of heavy metals at low speed of gel formation] / V.V. Avdin, A.A. Lyamar, A.V. Batist and others // Zhurnal strukturnoy khimii [Journal of Structural Chemistry]. — 2007. — V. 48, #4. — pp. 796 — 801.
5. Praktikum po kolloidnoy khimii [Workshop on colloid chemistry] / V.I. Baranova, E.E. Bibik, N.M. Kozhevnikova and others; edited by I.S. Lavrov. — Moscow, 1983. — 216 p.
6. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1 // Colloid and Surface Chem. Pure Appl. Chem. — 1972. — V. 31. — p. 578.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Укр. гос. хим-технол. ун-та Пивоваров А.А.

Поступила в редакцию 9 октября 2013 г.