

УДК 661.183.7

О.І. КОСЕНКО, канд. хім. наук, доц., НАУ, Київ,
А.Д. КУСТОВСЬКА, канд. хім. наук, доц., НАУ, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУРИ ФЕРОСИЛІКАГЕЛІВ

Досліжено закономірності термічного та гідротермального модифікування пористої структури та фазового складу спільноосаджених феросилікагелів з різним співвідношенням $Fe_2O_3 : SiO_2$. Результати пояснені спільною дією процесів масопереносу і фазових перетворень, а також взаємним впливом компонентів на ці процеси.

Ключові слова: феросилікагель, пориста структура, гідротермальне модифікування, термообробка.

Исследовано закономірності термічного и гідротермального модифікування структури и фазового состава соосаждених феросилікагелів с різним соотношением $Fe_2O_3 : SiO_2$. Результаты объяснены совместным действием процессов массопереноса и фазовых превращений, а также взаимным влиянием компонентов на эти процессы.

Ключевые слова: феросилікагель, пористая структура, гідротермальное модифікування, термообработка.

Laws of thermal and hydrothermal modification of porous structure and phase composition of jointly precipitated iron-silica gels with various proportion of $Fe_2O_3 : SiO_2$ was investigated. The results were explained by combined action of mass transport and phase transformations and mutual influence of components on this processes.

Keywords: iron-silica gel, porous structure, hydrothermal modification, thermal processing.

1. Вступ

Створення неорганічних пористих високодисперсних матеріалів з заданими складом та властивостями є однією з важливих проблем адсорбції і каталізу, адже найбільш важливими факторами, які визначають природу синтезованих композицій при використанні їх в якості високоефективних і селективних сорбентів, іонообмінних матеріалів і носіїв каталітично-активних речовин, є параметри їх пористої структури, фазовий та хімічний склад.

Розмаїття каталітичних процесів в різних галузях хімічної технології вимагає великої кількості різних за пористою структурою та хімією поверхні каталізаторів і їх носіїв [1].

2. Аналіз досліджень та публікацій

Одним із найбільш поширених носіїв каталізаторів є силікагель завдяки його економічності, інертності і великим можливостям регулювання пористої структури. Крім створення заданої пористості носія, важливим є також надання його поверхні необхідних кислотно-основних властивостей. Цю задачу можна вирішити створенням бінарних оксидно-гідроксидних систем на основі силікагелю.

Синтезу бінарних кремнійвмісних пористих матеріалів присвячено чимало робіт, в яких розглянуто системи, до складу яких разом з оксидом кремнію входять оксиди алюмінію, заліза, титану, цирконію, олова, магнію, хрому та інших металів [2-4], але в цих роботах основна увага приділяється вирішенню якоїсь конкретної, вузької задачі - знаходженню умов синтезу, впливу складу на пористу структуру, зміні структури під впливом певних факторів.

Відомо, що пористу структуру сорбентів можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними методами обробки готового гідрогелю або ксерогелю, при чому другий підхід дає більш широкі можливості модифікування структури. Найбільш ефективними методами модифікування є гідротермальний та термічний [5]. Закономірності гідротермального формування структури повніше вивчені для силікагелю [6]. Головною особливістю оксидів металів, що відрізняє їх від кремнезему, є можливість перебігу процесів кристалізації при термічній або гідротермальній обробці, що призводить до специфічного характеру змін пористої структури. Цим пояснюється інтерес до комплексних досліджень впливу модифікування не тільки на пористість, але й на фазовий склад та дисперсність бінарних спільноосаджених систем, що відкривають шляхи до розуміння механізмів процесів перебудови каркаса пористого матеріалу і синтезу носіїв потрібної структури і кристалічності.

3. Постановка завдання

Метою роботи є розробка умов синтезу спільноосаджених феросилікагелів з різним співвідношенням Fe_2O_3 : SiO_2 та вивчення закономірностей їх гідротермального і термічного модифікування для створення алгоритму синтезу цих систем з наперед заданими параметрами пористої структури, фазовим та хімічним складом, а також ступенем дисперсності кристалічних фаз.

4. Експериментальні дані та їх обговорення

Вихідні зразки спільноосаджених феросилікагелів були отримані додаванням 1М розчину Na_2SiO_3 до 1М розчину FeCl_3 при інтенсивному перемішуванні до значення $\text{pH}=9$. Вибір pH визначався з урахуванням повноти осадження металу (у вигляді гідроксиду) та умовами осадження кремнезему (SiO_2) у вигляді щільного осаду. Для досягнення потрібного pH до розчину солі додавали розчин HCl , а до розчину силікату натрію – розчин NH_4OH . Отримані осадки промивали дистильованою водою до відсутності якісних реакцій на іон амонію (з реактивом Неслера) та хлорид-іон (з нітратом срібла). Осад віджимали на фільтрі і отримували вологу пасту (гідрогель), після сушки якого при кімнатній температурі отримували ксерогель. Хімічний склад зразків визначали методом вагового аналізу SiO_2 . За цією методикою були синтезовані зразки феросилікагелів з вмістом Fe_2O_3 8, 40, 60, 80 % мас.

Гідротермальну обробку (ГТО) зразків проводили в сталевих автоклавах з тефлоновими вкладишами при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин. В автоклав додавали дистильовану воду в кількості, необхідній для отримання тиску насичених парів при даній температурі (373 К – 1 атм, 473 К – 15 атм, 573 К – 85 атм, 673 К ~ 200 атм).

Параметри пористої структури зразків – питома поверхня (S), граничний сорбційний об'єм пор (V_S) і діаметр пор (d) - розраховувались із ізотерм адсорбції

метанолу за методом БЕТ, сумарний об'єм пор (V_{Σ}) визначався методом просочування [7,8].

Результати впливу ГТО на пористість гідрогелів та ксерогелів з різним співвідношенням $Fe_2O_3 : SiO_2$ представлені в таблиці 1.

Таблиця 1- Вплив умов ГТО на пористу структуру феросилікагелів

Fe_2O_3 , % мас.	Т, К	ГТО (ксерогель)				ГТО (гідрогель)			
		S, м ² /г	V_S , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	d, Å	S, м ² /г	V_S , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	d, Å
8	Вихідний	582	1,01	1,25	86	582	1,01	1,25	86
	373	456	0,82	1,33	117	469	1,08	1,46	125
	473	226	0,45	1,24	219	156	0,51	1,62	415
	573	70	0,14	0,36	206	89	0,40	1,38	620
	673	19	0,07	0,30	630	17	0,18	2,49	5860
40	Вихідний	366	0,34	0,72	79	366	0,34	0,72	79
	373	455	0,44	0,85	75	481	0,45	0,71	58
	473	358	0,42	0,90	101	428	0,44	0,65	61
	573	231	0,42	0,83	144	185	0,37	0,52	112
	673	102	0,41	0,82	322	78	0,21	2,12	1080
60	Вихідний	392	0,22	0,37	38	392	0,22	0,37	38
	373	433	0,29	0,45	42	427	0,45	0,49	46
	473	301	0,32	0,32	43	247	0,31	0,32	52
	573	177	0,33	0,32	72	119	0,40	1,82	612
	673	73	0,32	0,36	197	41	0,23	0,97	946
80	Вихідний	396	0,31	0,32	32	396	0,31	0,32	32
	373	393	0,31	0,34	35	390	0,35	0,36	37
	473	208	0,32	0,35	67	107	0,64	0,83	310
	573	77	0,37	0,33	171	68	0,33	1,25	736
	673	49	0,35	0,38	310	42	0,31	1,08	1020
100	Вихідний	290	0,22	0,22	30	290	0,22	0,22	30
	373	270	0,27	0,26	39	277	0,25	0,25	36
	473	23	0,17	0,18	313	64	0,19	0,19	119
	573	17	0,23	0,24	564	29	0,14	-	-
	673	24	0,22	0,22	364	44	0,11	-	-

Аналіз даних таблиці показує, що найбільшу величину питомої поверхні, граничного сорбційного і сумарного об'єму пор має вихідний феросилікагель з 8% Fe_2O_3 . Для вихідних зразків інших складів величина питомої поверхні приблизно однакова і лежить в межах 360 – 390 м²/г, суттєво меншими є величини сорбційного і сумарного об'єму пор, а також діаметра пор.

В результаті ГТО як ксерогелів, так і гідрогелів при збільшенні температури і тривалості обробки спостерігаються загальні тенденції до зменшення величини питомої поверхні та збільшення діаметра пор, незначних змін величини граничного сорбційного об'єму пор, і різний характер зміни сумарного об'єму пор: якщо для ксерогелю зміни V_{Σ} коливаються в невеликих межах, то при обробці гідрогелю сумарний об'єм пор збільшується в 2-3 рази і більш суттєво збільшується діаметр пор. Для зразка з невеликим вмістом заліза (8% Fe_2O_3) спостерігаються найбільші зміни параметрів пористої структури як при ГТО ксерогелю, так і гідрогелю.

Для більш повного з'ясування особливостей гідротермального модифікування феросилікагелів була проведена термічна обробка ксерогелів в аналогічних умовах: при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин. Результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2- Вплив умов ТО на пористу структуру феросилікагелів

Fe_2O_3 , % мас.	T, К	S, м ² /г	V_s , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	d, Å
8	Вихідний	582	1,01	1,25	86
	373	456	1,05	1,29	113
	473	361	0,94	0,98	109
	573	308	1,2	1,12	145
	673	250	0,83	0,90	144
40	Вихідний	366	0,34	0,72	79
	373	367	0,35	0,88	74
	473	286	0,30	0,60	84
	573	244	0,29	0,44	72
	673	226	0,26	0,53	94
60	Вихідний	392	0,22	0,37	38
	373	356	0,27	0,25	28
	473	258	0,22	0,24	37
	573	240	0,29	0,33	55
	673	202	0,20	0,24	48
80	Вихідний	396	0,31	0,32	32
	373	336	0,28	0,25	30
	473	254	0,28	0,24	38
	573	202	0,27	0,29	57
	673	191	0,26	0,27	57
100	Вихідний	290	0,22	0,22	30
	373	259	0,26	0,25	30
	473	198	0,26	0,25	51
	573	155	0,25	0,24	62
	673	45	0,20	0,20	178

Як видно з таблиці, зі збільшенням температури ТО для всіх зразків відбувається монотонне зменшення величини питомої поверхні, а також невелике

зменшення граничного сорбційного об'єму пор і сумарного об'єму пор, що супроводжується незначним збільшенням діаметра пор. Це свідчить про те, що в плані регулювання пористої структури феросилікагелів термообробка є менш ефективною, ніж гідротермальна: так, при ГТО величина питомої поверхні зменшується в 6-10 разів, а при ТО – в 1,5-2 рази.

Було досліджено також комбінацію методів ТО і ГТО на модифікування пористої структури феросилікагелів: в першій серії дослідів проводили спочатку ТО зразків при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин, а потім їх ГТО, а в другій серії – навпаки: гідротермально оброблені при різних температурах зразки проходили термічну обробку. Отримані результати свідчать, що домінуючим фактором, що визначає характер змін пористої структури феросилікагелів, є ГТО: загальні закономірності зміни текстури в умовах ГТО зберігаються і для попередньо термічно оброблених зразків - величина питомої поверхні зменшується, а середній діаметр пор збільшується приблизно на порядок, в той час як величини граничного сорбційного об'єму пор і сумарного об'єму пор змінюються незначно.

Для пояснення змін, які відбуваються при ГТО феросилікагелів, недостатньо враховувати лише процеси розчинення-осадження колоїдних часток та поверхневої дифузії, адже в гідротермальних умовах можуть відбуватися фазові перетворення як чистих компонентів, так і нових сполук, що утворюються при ГТО. Тому в роботі проведено дослідження фазового складу феросилікагелів з різним співвідношенням компонентів методом рентгено-фазового аналізу (РФА). Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням мідного $K\alpha$ випромінювання та Ni фільтра. Результати представлені в таблиці 3.

Таблиця 3- Вплив умов ГТО на фазовий склад феросилікагелів

T, K	Fe ₂ O ₃ 8 % мас.	Fe ₂ O ₃ , 40 % мас.	Fe ₂ O ₃ , 60 % мас.	Fe ₂ O ₃ , 80 % мас.
ГТО (ксерогель)				
Вихідний	аморфний	аморфний	аморфний	аморфний
373	аморфний	аморфний	аморфний	аморфний
473	аморфний	аморфний	аморфний	гематит
573	аморфний	аморфний	гематит	гематит
673	акміт + α - кристобаліт	гематит	гематит	гематит
ГТО (гідрогель)				
Вихідний	аморфний	аморфний	аморфний	аморфний
373	аморфний	аморфний	аморфний	аморфний
473	аморфний	аморфний	гематит	гематит
573	аморфний	гематит	гематит	гематит
673	акміт + α - кристобаліт	гематит + α - кристобаліт	гематит	гематит

Дані РФА показують, що всі вихідні зразки, а також термічно оброблені є рентгеноаморфними, в той час як ГТО і ксерогелів, і гідрогелів призводить до появи в них кристалічних фаз, при чому в аналогічних умовах ступінь кристалізації гідрогелів з 40–80 % мас. Fe_2O_3 вищий, ніж відповідних ксерогелів, а фазовий склад продуктів ГТО феросилікагелів залежить від співвідношення компонентів в системі: зразок з 8% Fe_2O_3 кристалізується в α -кристобаліт (SiO_2) і акміт ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$), при збільшенні вмісту заліза в зразках на дифрактограмах ідентифікується лише гематит (Fe_2O_3).

Дані РФА добре узгоджуються з результатами адсорбційно-структурних досліджень і свідчать про те, що фазові перетворення є одним з основних факторів, що визначають шляхи гідротермального модифікування феросилікагелів. На підставі проведених в роботі досліджень отримані результати можна пояснити як процесами масопереносу, що відбуваються в колоїдних системах при ГТО, так і процесами фазових перетворень.

При осадженні силікагелю з негативно зарядженими колоїдними частками і гідроксиду заліза з позитивним зарядом відбувається взаємна коагуляція часток силікагелю і гідроксиду заліза, які осаджуються одночасно, при цьому кремнезем проявляє захисну дію, адсорбуючись на поверхні часток гідроксиду заліза, що екранує їх одна від одної і перешкоджає росту кристалів [3]. Це пояснює утворення більш розвинутої пористої структури феросилікагелів порівняно з чистим ферогелем і їх більшу стійкість при ГТО і ТО (табл.1,2).

Ефект зростання величини питомої поверхні феросилікагелів при низьких температурах ГТО може бути пояснений тим, що в умовах ГТО пари води знижують вільну поверхневу енергію твердого тіла, в результаті чого зростає швидкість утворення зародків нової фази, що обумовлює збільшення дисперсності системи. Подальше зниження величини питомої поверхні зі збільшенням температури ГТО пов'язано з ростом кристалів і процесами розчинення-осадження, які при ГТО багатократно прискорюються порівняно з ТО завдяки не тільки високим температурам, але й наявності вологи. Результатом цих процесів є зростання первинних часток і, відповідно, зниження величини питомої поверхні.

5. Висновки

Досліджено закономірності гідротермального та термічного модифікування спільноосаджених феросилікагелів з різним співвідношенням $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ при різних умовах.

Показано, що ГТО дає більш широкі можливості регулювання їх пористої структури, ніж ТО. При комбінації методів ТО і ГТО на модифікування пористої структури феросилікагелів домінуючим фактором, що визначає характер змін, є ГТО, крім того гідротермально модифіковані феросилікагелі мають більшу термостабільність, що є важливим при їх використанні в високотемпературних каталітичних процесах.

Досліджено фазові перетворення в гідротермальних умовах, що сприяє кращому розумінню механізмів взаємного впливу компонентів в бінарних спільноосаджених системах.

Показано, що варіюванням умов гідротермального модифікування можна отримувати феросилікагелі з різним вмістом заліза з заданими значеннями величини питомої поверхні ($20-600 \text{ м}^2/\text{г}$), сорбційного об'єму пор ($0,1-1 \text{ см}^3/\text{г}$), сумарного об'єму пор ($0,3-2,5 \text{ см}^3/\text{г}$), діаметра пор ($30-5000 \text{ \AA}$), при чому отримувати сорбенти з різним фазовим складом, що в значному ступеню визначає можливість їх застосування.

Список літератури: 1. Нефедов, Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти [Текст] / Б. К. Нефедов, Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1992. – 266 с. 2. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов [Текст] / И. Е. Неймарк. – Киев : Наукова думка, 1982. – 104 с. 3. Ермоленко, Н. Ф. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов [Текст] / Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос. – Минск : Наука и техника, 1981. – 288 с. 4. Сидорчук, В. В. Влияние гидротермальной обработки на структуру бинарных адсорбентов $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ [Текст] / В. В. Сидорчук, В. А. Кагановский, В. М. Чертов // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1984. – С. 58 – 60. 5. Комаров, В. С. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов [Текст] / В. С. Комаров, И. Б. Дубницкая. – Минск : Наука и техника, 1981. – 336 с. 6. Чертов, В. М. Некоторые особенности гидротермального старения силикагеля [Текст] / В. М. Чертов, В. В. Цырина // Колл. журн. – 1985. – т. 47, в. 5. – С. 922 – 926. 7. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н. В. Кельцев. – М. Кельцев, Н. В. : Химия, 1984. – 592 с. 8. Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] : пер. с англ.–М. : Мир, 1970. – 407 с.

Поступила в редколлегию 07.06.2012

УДК 622.646.023.622.795:536.24

В.О. СКАЧКОВ, канд. техн. наук, доц., ЗДІА, Запоріжжя,
В.І. ІВАНОВ, ст. викл., ЗДІА, Запоріжжя,
С.А. ВОДЕННИКОВ, докт. техн. наук, проф., зав. каф., ЗДІА, Запоріжжя,
Ю.В. МОСЕЙКО, канд. пед. наук, доц., ЗДІА, Запоріжжя

ПРО КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Викладено підхід до вивчення кінетичних параметрів осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному термохімічному реакторі ізобарного типу.

Ключові слова: кристалічний бор, вуглецеве волокно, проточний реактор, кінетичні параметри

Изложен подход к изучению кинетических параметров осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон в проточном термохимическом реакторе изобарного типа.

Ключевые слова: кристаллический бор, углеродное волокно, проточный реактор, кинетические параметры

It is carried out approach to study of kinetic parameters for deposition of hard sediment as the crystalline boron on the surface of carbon fibres in the flowing thermochemical reactor of isobar type.

Keywords: crystalline boron, carbon fibre, flowing reactor, kinetic parameters