

УДК 543.57

Ю.В. МАТВЕЙЧУК, С.М. ВИШНЕВСКАЯ, Л.П. МАКСЕ,
В.В. ЯСИНЕЦКИЙ, А.В. ТОМОВ

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОЛИЗА ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА МЕТОДАМИ ТГ, ДТА, ДСК

Термолиз гидроксокарбоната, аморфного и кристаллического гидроксидов цинка исследован методами ТГ, ДТА, ДСК в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией. Определены минимальные температуры разложения, величины тепловых эффектов и последовательность химических превращений.

Введение

Оксид цинка находит применение в качестве катализатора, в керамике, косметической, шинной, лакокрасочной промышленности, электронике, оптике и др. Одним из основных способов получения оксида цинка является термолиз его оксалата, карбоната и гидроксокарбоната, что обуславливает интерес к условиям их термического разложения [1-3]. При выборе варианта регенерации цинка из отходов промышленных производств в качестве исходного соединения для получения оксида цинка может быть его гидроксокарбонат [4]. В то же время в литературе практически отсутствуют данные по термическому анализу аморфного и кристаллического гидроксидов цинка.

Опубликованные данные по температурам разложения гидроксо соединений неоднозначны [5-8], а для аморфного гидроксидов практически отсутствуют. В [5] сказано, что аморфный гидроксид цинка превращается в оксид при температуре красного каления. Для практики важно определение минимальных температур разложения гидроксо соединений, поскольку в ряде предлагаемых способов оксид цинка получают из гидроксосульфата при температурах 900–950°C. С целью снижения температуры обжига осадок гидроксосульфата обрабатывают раствором карбоната или гидрокарбоната аммония с получением гидроксокарбоната цинка, что позволяет снизить температуру обжига до 750°C [8]. Кроме того, практически отсутствуют данные о величинах тепловых эффектов при разложении аморфного и кристаллического гидроксидов. Известно только, что теплота реакции разложения гидроксокарбоната цинка $ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$ составляет 127,9 кДж/моль [9].

Целью настоящей работы было определение минимальных температур разложения, величин тепловых эффектов и описание кривых ТГ, ДТА, ДСК термического разложения гидроксо соединений цинка.

Методики эксперимента

Гидроксокарбонат, кристаллический и аморфный гидроксиды цинка синтезировали по методикам, приведенным в [5]. Синтезировали и исследовали по пять образцов каждого из трех соединений.

Синхронный термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА) исследуемых соединений проводили в динамическом режиме на дериватографе NETZSCH STA 409 EP. Диапазон измерений составил 20–1000°C. Условия анализов: скорость нагрева – 5°C/мин, масса навески – 40–80 мг, термопара – Pt10%Rh–Pt, атмосфера – воздух, материал тиглей – алунд. На рисунках 1, 4, 5 представлены кривые ТГ и ДТА для одного из пяти образцов каждого из исследуемых соединений, поскольку для всех пяти образцов как гидрокарбоната, так и аморфного и кристаллического гидроксидов цинка получены сходимые и воспроизводимые результаты.

Величины тепловых эффектов определяли методами ДТА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Определение величин тепловых эффектов методом ДТА проводили по методике [10]. Площадь пиков рассчитывали с помощью прикладной программы NETZSCH Proteus–Thermal Analysis–Version 4.8.1.

Определение величин тепловых эффектов методом ДСК проводили на калориметре METTLER STAR^e SW 9.01. Образцы массой 7–11 мг нагревали на воздухе с постоянной скоростью 5°C/мин. Диапазон измерений составил 30–500°C (предельная температура измерений калориметра – 500°C). На рисунке 3 представлены кривые ДСК в диапазоне температур от 30 до 300°C, поскольку при температуре более 300°C не наблюдается тепловых эффектов и кривые параллельны оси температур.

Проводилась статистическая обработка результатов измерений тепловых эффектов методами ДТА и ДСК с использованием критерия Стьюдента.

ИК-спектры исходных соединений, промежуточных и конечных продуктов их термолитической регистровались на Фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 2000–400 см⁻¹ и обрабатывались с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (SpectraLUM). Для записи ИК-спектров использовалась методика, описанная в [11].

Размер частиц оксида цинка (средний диаметр) определяли на лазерном дифрактометре LS – 100 Q методом динамического светорассеяния в потоке дистиллированной воды (показатель преломления воды $n=1,333$). Для предотвращения агрегации частиц использовали ультразвук. Источник света – лазер с длиной волны 780 нм. Воспроизводимость результатов измерений более 99%.

Результаты и их обсуждение

Из рисунка 1 (кривая 1) видно, что уменьшение массы гидрокарбоната цинка в интервале температур 50–200°C связано с частичным дегидроксилированием и практически полным удалением координационной воды, при этом потеря массы составляет около 5,5 (до 6,5%). В ИК-спектре исходного соединения не зарегистрировано полос, характерных для кристаллизационной воды; в интервале 1000–700 см⁻¹ обнаружены полосы, характерные для координационной воды и ОН-групп

(рис. 2, а) [7, 12]. В ИК-спектре гидрокарбоната цинка, выдержанного до постоянной массы при 180°C (рис. 2, б), исчезают полосы 735 , 884 , 907см^{-1} и становятся менее интенсивными полосы 745 , 955см^{-1} .

В интервале температур 200 – 250°C происходит разложение карбонатной (декарбонизация) и оставшейся гидроксидной составляющей (потеря массы 19 – 20%), завершающееся при температурах 300 – 560°C . В интервале температур от 250 до 300 – 560°C потеря массы составляет около $1,5\%$ (до $3,5\%$) (рис. 1, кривая 1). Общая потеря массы гидрокарбоната цинка составляет 27 – 29% .

После прокаливания гидрокарбоната при 300°C в его ИК-спектре (рис. 2, в) обнаружены слабые полосы 710 и 838см^{-1} , характерные как для координационной воды и ОН-групп [7, 12], так и согласно [1, 13] для CO_3 -групп.

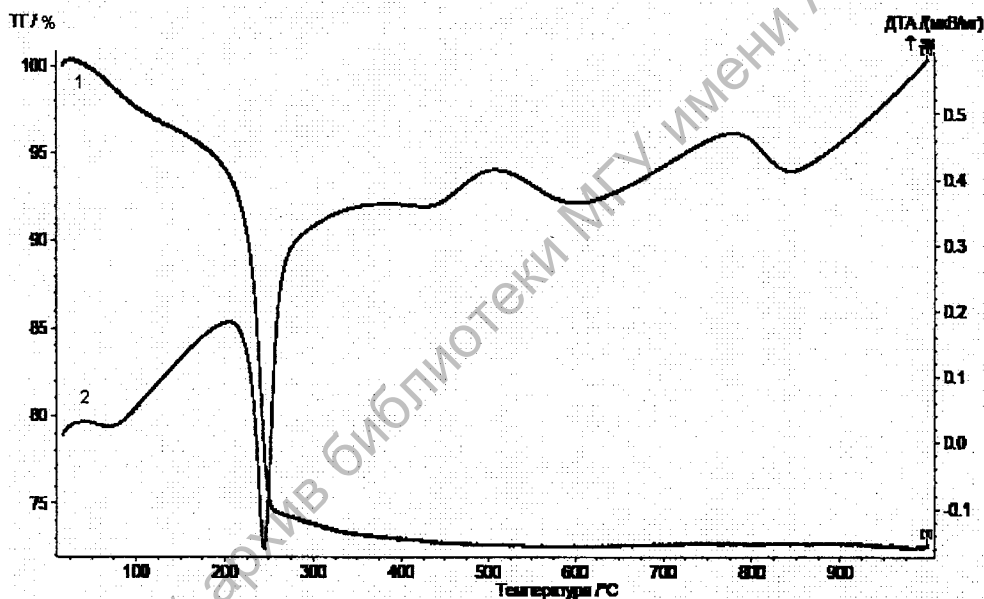


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) гидрокарбоната цинка

Разложение гидрокарбоната цинка сопровождается эндотермическими эффектами (рис. 1, кривая 2) с пиками при $67 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (очень слабый эффект) и $245 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и экзотермическими эффектами с пиками при $505 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и $780 \pm 10^{\circ}\text{C}$. На кривой ДСК (рис. 3, а) разложение гидрокарбоната цинка представляет собой одностадийный процесс и сопровождается эндоэффектом с пиком при $246 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты согласуются с данными [1], где интенсивное разложение гидрокарбоната состава $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ происходит при температуре более 200°C и завершается при 350°C . Общая потеря массы составила $25,88\%$. В [2] процесс термолитиза гидрокарбоната цинка представлен следующим образом: при 22 – 177°C происходит про-

цесс дегидратации (потеря массы 1,6%), при 177–245°C – дегидроксилирования и декарбонизации (22,5%), при 245–367 и 245–546°C – декарбонизации (1,7%).

Термолиз аморфного гидроксида цинка (рис. 4, кривая 1) протекает ступенчато при температурах 40–130°C, 130–180°C, 180–300°C. В интервале температур 300–700°C разложение вещества замедляется (потеря массы около 3–3,5%). Общая потеря массы составляет 30,5–32,5%. В ИК-спектре исходного аморфного гидроксида обнаружена слабая полоса 1645см⁻¹, характерная для кристаллизационной воды [7, 12] (рис. 2, г). В спектрах аморфного гидроксида, прокаленного при температуре 300°C, обнаружена широкая полоса 1700–1300см⁻¹, которая указывает на присутствие остаточных количеств гидроксида (рис. 2, д).

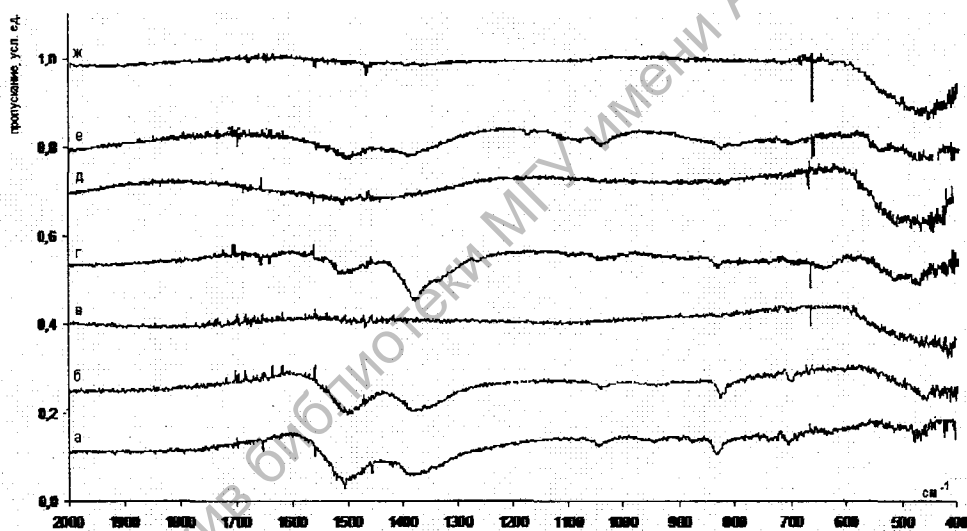


Рис. 2. ИК-спектры: а, г, е – исходных гидроксида, аморфного и кристаллического гидроксидов цинка соответственно; б – продукта термолиза гидроксида цинка при 180°C; в, д, ж – продуктов термолиза гидроксида, аморфного и кристаллического гидроксидов цинка, соответственно, при 300°C

Термолиз аморфного гидроксида цинка сопровождается эндотермическими эффектами (рис. 4, кривая 2) с пиками при температурах 76±1°C, 153±1,5°C, 224±1,5°C, 256±5°C. Зафиксирован экзотермический эффект с пиком при 820±12°C. Из кривой ДСК (рис. 3, б) видно, что разложение аморфного гидроксида цинка сопровождается эндоэффектами с пиками при температурах 154±1°C, 228±1°C, 259±1°C.

Разложение кристаллического гидроксида цинка (рис. 5, кривая 1) протекает ступенчато при температурах 50–135°C, 135–160°C, 160–250°C. При температуре 250°C потеря массы составляет 19–20%, а в диапазоне от 250°C до 400–480°C – около 1,5%. Общая потеря массы составляет 20,5–21,5%. При температурах 160–200°C наблюдалось замедление процесса разложения. В ИК-спектрах исходного гидроксида не обнаружено

полос, характерных для кристаллизационной воды (рис. 2, е). В ИК-спектрах кристаллического гидроксида цинка, прокаленного при 300°C , исчезают полосы, характерные для гидроксида цинка (рис. 2, ж).



Рис. 3. Кривые ДСК: а – гидроксокарбоната цинка, б – аморфного гидроксида цинка, в – кристаллического гидроксида цинка

Термолиз кристаллического гидроксида цинка сопровождается эндотермическими эффектами (рис. 5, кривая 2) с пиками при температурах $137\pm 2^{\circ}\text{C}$, $145\pm 2^{\circ}\text{C}$, $237\pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Экзотермические эффекты отсутствуют. На отсутствие кристаллизационной воды указывает то, что до 125°C на кривой ДТА отсутствуют тепловые эффекты. Из кривой ДСК (рис. 3, в) видно, что разложение кристаллического гидроксида цинка протекает в три стадии и сопровождается эндоэффектами с пиками при $137\pm 1^{\circ}\text{C}$, $149\pm 1^{\circ}\text{C}$, $242\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Однако согласно [7] процесс разложения свежееосажденного гидроксида цинка (ϵ -модификация) протекает в одну стадию и сопровождается эндотермическим эффектом с пиком при 228°C .

Величины тепловых эффектов, определенные методами ДТА и ДСК, приведены в таблице.

Вещество	Величина теплового эффекта, кДж/кг (ДСК)	Величина теплового эффекта, кДж/кг (ДТА)
Гидроксокарбонат цинка	441 ± 4	535 ± 21
Крист. $\text{Zn}(\text{OH})_2$	436 ± 4	446 ± 18
Аморфный $\text{Zn}(\text{OH})_2$	411 ± 4	421 ± 34

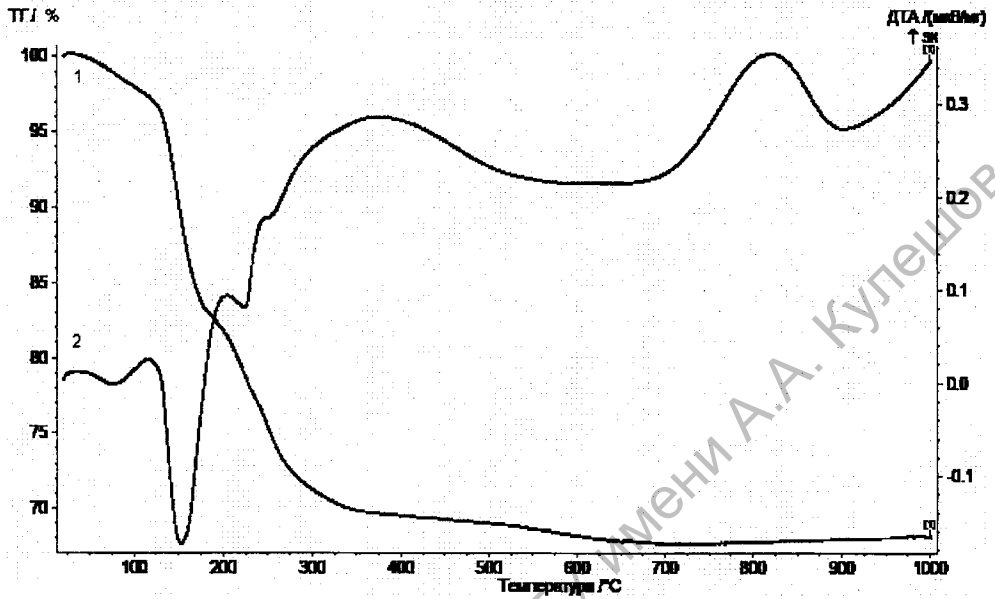


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) аморфного гидроксида цинка

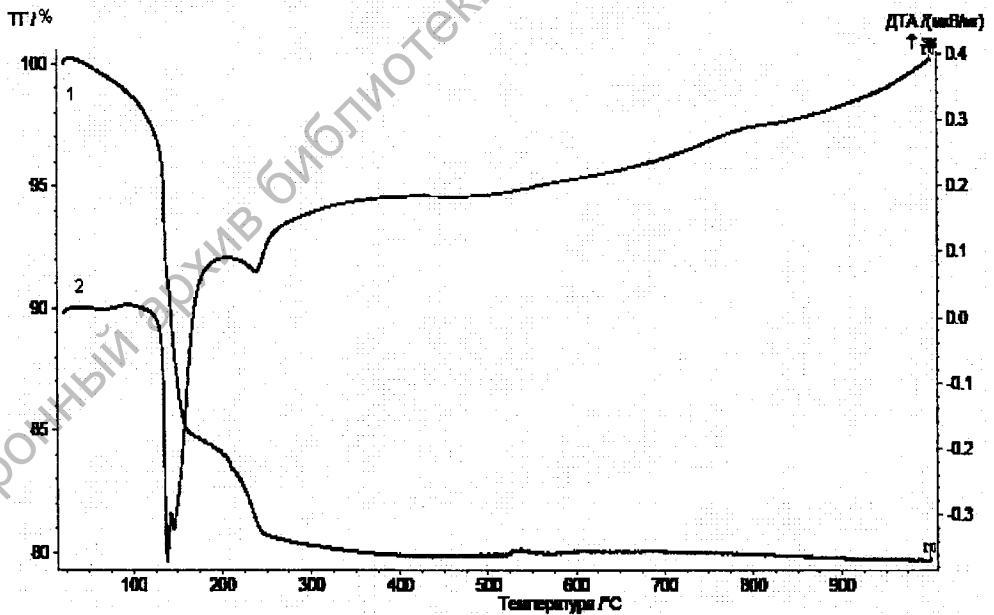


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) кристаллического гидроксида цинка

Наличие на кривых ДТА гидрокарбоната, аморфного гидроксида цинка экзоэффектов может быть связано с переходом оксида цинка из аморфного в кристаллическое состояние либо с укрупнением (спеканием) частиц [14]. Результаты исследования распределения частиц ок-

сида цинка по размерам показали, что при увеличении температуры обжига их размер уменьшается, поэтому объяснить появление экзоэффектов спеканием нельзя.

Заклучение

Гидрокарбонат и кристаллический гидроксид цинка предпочтительны для получения оксида цинка из-за относительно низких температур разложения (300, 400°C соответственно). Полученные температуры разложения существенно ниже, чем в способе [8].

Полученные методами ДТА и ДСК тепловые эффекты реакций разложения гидрокарбоната, в особенности кристаллического и аморфного гидроксидов цинка, достаточно хорошо коррелируют между собой. Описаны кривые ТГ, ДТА, ДСК разложения гидроксосоединений цинка и установлено, что разложение гидроксидов цинка представляет собой многостадийный процесс; зафиксированы эндо- и экзотермические эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide / N. Kanari [et al.] // *Thermochimica Acta* (410). – 2004. – P. 93-100.
2. Dynamic and Controlled Rate Thermal analysis of hydrozincite and smithsonite / Ray L. Frost [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 92. – № 3. – P. 911-916.
3. Особенности термолитиза гидратов гидрокарбонатов никеля (II), меди (II), цинка (II) / С.В. Добрыднєв [и др.] // *Химия и химическая технология*. – 2009. – Том 52. – Вып. 6. – С. 25-28.
4. **Матвейчук, Ю.В.** Технологические аспекты переработки цинксодержащих отходов промышленных производств / Ю.В. Матвейчук // *Экология России и сопредельных территорий: материалы XIV Международной экологической студенческой конференции* / Новосибирский гос. ун-т, Новосибирск, 2009 г. – С. 156-157.
5. **Карякин, Ю.В.** Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
6. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б.Н. Никольский (гл. ред.) [и др.]. – Л.: Химия, 1962 – 1967. – Т. 2. – 1168 с.
7. **Чалый, В.П.** Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства) / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 158 с.
8. **Воропанова, Л.А.** Разработка рационального способа обезвоживания осадка, полученного химической конденсацией цинка / Л.А. Воропанова, Л.Г. Баратов. // *Вестник Владикавказского научного центра*. – 2009. – Том 9. – № 3. – С. 59-63.
9. Investigation of the effect of intensive ball milling in a planetary ball mill on the thermal decomposition of cadmium carbonate and basic zinc carbonate / K. Książek [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series. XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids* (79). – 2007. – P. 1-6.
10. **Уэндландт, У.** Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

11. Способ проведения инфракрасной спектроскопии твердофазных и/или жидких и/или вязких и/или газообразных веществ: пат. ВУ (11) 11876 (13) С1 / Л.П. Максе; А.В. Томов; П.И. Марков; заявитель Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова. – № а20071435; заявл. 2007.11.26; опубл. 2009.04.30 // Афіцыйны бюлетэнь. – 2009. – № 2 (67). – С. 111.
12. **Полторак, О.М.** Физико-химические основы неорганической химии / О.М. Полторак, Л.М. Ковба. – М.: МГУ, 1984. – 288 с.
13. Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite / Ray, L. Frost [et al.] // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2008. – 70 (5). – P. 1120-1126.
14. Масс-спектрометрический и термический анализ солевых систем $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O - NaCl$ / П.С. Соколов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2007. – Том 52. – № 12. – С. 2080-2084.

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.