

been assumed from experimental data that the polymerization process begins and proceeds in the monomer droplets. The higher polymerization rate in emulsion as compared with that in bulk is conditioned not by an increase in the initiating rate but by the characteristics of the emulsion and by the influence of the latter upon the chain propagation and termination elementary acts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хомиковский П. М. — Усп. хим., 1959, т. 27, с. 1025.
2. Елизеева В. И. — Полимерные дисперсии. М.; Химия, 1980, с. 73.
3. Зуйков А. В., Грицкова И. А., Медведев С. С. — Колл. ж., 1972, т. 34, с. 203.
4. Иванчев С. С., Соломко Н. Н., Коноваленко В. В., Юрженко В. А. — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 593.
5. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1055.
6. Арутюнян Р. С., Пембеджян А. Л., Атанасян Е. Н., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 288.
7. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1050.
8. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. Е. — Межвуз. сб. науч. тр. (химия и хим. технология). Ереван, ЕГУ, 1982, с. 51.
9. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Атанасян Е. Н., Симонян Л. Х. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 560.
10. Арутюнян Р. С. — Уч. зап. ЕГУ (естествен. науки), 1978, № 3, с. 70.
11. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979.
12. Оудин Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 221, 268, 244.
13. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1475.

Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 15—22 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 : 546.264

ПОЛУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННО-ЕМКОГО МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН,
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и С. М. МОСИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1985

Определены оптимальные условия получения аморфного гидротетраметасиликата кальция с развитой поверхностью, пористостью и тонкодисперсным гранулометрическим составом ($S_{\text{покр.}} \approx 170 \div 200 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} \approx 0,8 \div 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$, зернение 5—20 мкм), который может быть использован для разработки на его основе адсорбента для тонкослойной хроматографии.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 15.

В работе [1] показано, что аморфный гидрометасиликат кальция определенного модифицирования может быть использован в тонкослойной хроматографии (ТСХ) в качестве специфического адсорбента.

Известен ряд способов получения гидрометасиликата кальция [2—4], но разработаны они для крупнотоннажных производств. В силу этого для обеспечения экономичности процессов отмывки и фильтрации получают в основном крупнозернистый порошкообразный материал с небольшими поверхностью и пористостью (в основном: $S=60 \div 100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} \approx 0,3-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$, зернение 2—70 мкм). Между тем адсорбенты для ТСХ должны иметь, прежде всего, однородный тонкодисперсный гранулометрический состав, развитую поверхность и большой объем пор (для наиболее качественных адсорбентов: $S \approx 200 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} \approx 0,8 + 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$, зернение 5 + 10, 10 + 20 мкм [5, 6]).

Цель настоящей работы—установить оптимальные условия получения аморфного гидрометасиликата кальция, отвечающего требованиям ТСХ.

Гидрометасиликат кальция получали взаимодействием эквимолекулярных количеств 2 М водных растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 или CaO при 80° и непрерывном перемешивании в течение 30—60 мин (например, к 300 мл 2 М раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ сразу приливали 300 мл 2 М раствора CaCl_2). Осадок, представляющий собой гидрометасиликат кальция, выдерживали в маточном растворе при 40° 24 ч (наиболее широко практикуемый режим синерезиса [5]), отмывали от солей натрия (или щелочи) и сушили. Для установления влияния исходной влажности на адсорбционно-структурные характеристики конечного продукта был получен ряд образцов с влажностью 15—80%, которые затем сушились при 150° (образцы с влажностью менее 50% были получены сушкой на воздухе при комнатной температуре). Кроме того, было изучено влияние отношения C/S (CaO/SiO_2) в CaSiO_3 на величины S и $V_{\text{ср}}$. Полученные образцы исследовались методами адсорбции, определение величины удельной поверхности— S , $\text{м}^2/\text{г}$, по БЭТ, из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона [7], с помощью электронной микроскопии [8]; гранулометрический состав порошкообразной системы определяли по [6], химический состав, в том числе и «свободной» CaO в CaSiO_3 —по [9, 10].

Результаты исследования, представленные графически на рис. 1, показывают, что с уменьшением исходной влажности материала перед высокотемпературной сушкой поверхность и объем пор возрастают. Рост S и $V_{\text{ср}}$ имеет линейный характер вплоть до $\sim 25\%$ влажности силикатного материала. Последующее уменьшение исходной влажности не оказывает существенного влияния на адсорбционно-структурные характеристики конечного продукта (точка перегиба и далее на рис. 1 а, б). Так, образцы метасиликата кальция, полученные на основе CaCl_2 (рис. 1а), с исходной влажностью ~ 65 и 30% имели после сушки при 150° (здесь и далее остаточная влажность высушенных образцов 5—7%) следующие показатели: $S = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{ср}} = 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ и $S = 165 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{ср}} = 0,73 \text{ см}^3/\text{г}$, а с влажностью 15—25%— $S = 180-200 \text{ м}^2/\text{г}$.

$V_{\text{ср}} = 0,8-1,0 \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичная зависимость отмечается и для образцов метасиликата кальция, полученных на основе CaO (рис. 16).

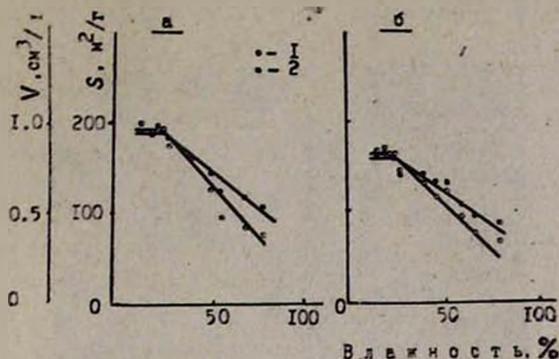


Рис. 1. Кривые зависимости S (1) и $V_{\text{ср}}$ (2) образцов метасиликата кальция, полученных на основе CaCl_2 (а) и CaO (б) и высушенных при 150° , от исходной влажности ($C/S=0,95$, $\text{Na}_2\text{O}=0,25$).

На рис. 2 а приведена микрофотография образца, в котором содержание влаги перед сушкой при 150° составляло $\sim 17\%$; метасиликат кальция имеет четко выраженное корпускулярное строение скелета ($D_{\text{корп}} \sim 100 - 200 \text{ \AA}$), характерное для аморфных силикатных материалов [8]. Примерно такая же структура наблюдается на рис. 2 б (исходная влажность 25%). Образец с исходной влажностью $\sim 50\%$ после сушки при 150° имеет более плотноупакованное строение скелета — отмечается «срастание» корпускул в агрегаты (рис. 2 в), и эта агрегация с образованием микрообластей непористой массы заметно увеличивается при повышении исходной влажности до $\sim 65\%$ и выше (рис. 2 г, 3 а, б).

Известно [11, 12], что сушка свежеприготовленных гелей сопровождается усадкой объема пор и поверхности (сжатие каркаса под действием поверхностного натяжения жидкости, находящейся на границе раздела фаз в твердом теле), и это сокращение, как видно из полученных результатов (рис. 1, 2), тем больше, чем выше увлажненность силикатного материала. В условиях же высокотемпературной сушки влажных силикатных материалов, в результате каталитического воздействия водяного пара на подвижность поверхностного слоя, переноса через паровую фазу микроскопических кластеров, состоящих из небольших силикатных группировок в слабополимеризованной форме, и осаждения их в зазорах между контактирующими корпускулами происходит сглаживание поверхности корпускул, их постепенное «срастание», заполнение более тонких пор и огрубление всего скелета [12]. Этот процесс, но при более высоких температурах, был показан на силикагелях, алюмогелях и алюмосиликатах в [13]. Однако, как видно из полученных данных, процесс термopарового спекания при сильной обводненности силикатного материала возможен уже при 150° . Интенсивность этого процесса находится в прямой зависимости как от температуры сушки, так и от степени обводненности материала. Процесс термopарового спекания прак-

тически приостанавливается при удалении основной массы воды (при 20—30°) и снижении исходной влажности до ~25%, что отвечает воздушно-сухому состоянию (малый объем пара в поровом пространстве силикатного материала).



Рис. 2. Электронномикроскопические снимки образцов метасиликата кальция с исходной влажностью перед сушкой при 150°: ~17 (а), ~20 (б), ~50 (в) и ~65% (г). Отношение $C/S=0,95$, содержание $Na_2O=0,25\%$, $CO_2=4\%$ (а, б) и $2,4\%$ (в, г).

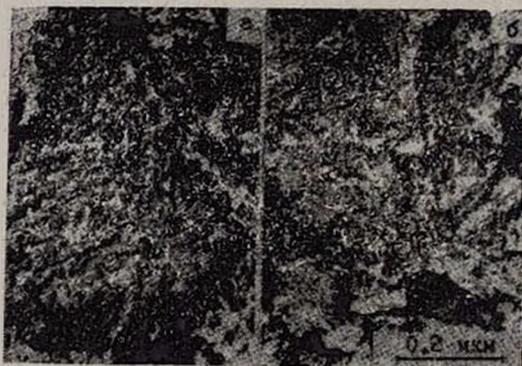


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки образцов метасиликата кальция с исходной влажностью перед сушкой при 150°; ~65 (а) и ~85% (б). Отношение $C/S=0,95$, содержание $Na_2O=0,25$, $CO_2=2,4\%$.

Высокотемпературная сушка сильноувлажненных образцов метасиликата кальция вызывает, как видно из рис. 3, образование кристаллической фазы—в виде тонких игольчатых, коротких призматических кристаллов (рис. 3а) и более крупных слоистых образований (рис. 3б). Эти кристаллические новообразования в виде локально сосредоточенных включений наблюдались редко, поэтому диагностировать их методом рентгенофазового анализа не удалось. Количество и вид кристаллической фазы зависят от степени обводненности материала (рис. 3 а, б). При сушке образцов с менее чем 50% влажностью образования кристаллической фазы не наблюдалось.

Как видно из таблицы, менее адсорбционно-емким образцам метасиликата кальция соответствует меньшая дисперсность порошкообразной системы, т. е. в условиях высокотемпературной сушки влажного материала имеет место и межчастичная агрегация (имеются ввиду частицы порошка, визуально наблюдается интенсивное комкование силикатного материала с ростом исходной влажности). Наиболее тонкодисперсными и более однородными по гранулометрическому составу являются образцы метасиликата кальция с $\leq 25\%$ исходной влажностью 42,5%—частицы с зернением 10—20 мкм и 37%—с зернением 5—10 мкм. При последующей водной или воздушной сепарации порошкообразного материала [6] можно выделить более узкие по зернению фракции. Следовательно, доведение материала до воздушно-сухого состояния перед высокотемпературной сушкой позволяет увеличить и выход продукта с тонкодисперсным фракционным составом ($\sim 80\%$ общей массы) без проведения дополнительных операций по тонкому измельчению, что, как правило, практикуется при получении адсорбентов для ТСХ [6].

Таблица

Влияние исходной влажности на фракционный состав метасиликата кальция ($t_{\text{сушки}} = 150^\circ$)

Исходная влажность, %	Количество частиц, %, с размером, мкм					
	80—60	<60—40	<40—20	<20—10	<10—5	>2<
65	6,5	13,5	54,0	18,5	4,5	2,0
50	2,0	10,0	30,5	34,5	8,0	4,0
25	—	2,5	13,5	42,5	37,0	3,5

Сопоставление основных структурных характеристик с данными химического анализа—C/S, многочисленных образцов, полученных в процессе исследования показывает, что между ними имеется определенная взаимосвязь (рис. 4). Чем больше C/S, тем меньше поверхность и особенно объем пор метасиликата кальция (на аналогичную зависимость S от C/S в CSH было указано в [14]).

Отношение C/S в CSH-гелях способно изменяться в пределах 0,8—1,75 (строго для CaSiO_3 отношение $C/S=0,94$). При этом образуются слабоизвестковые ($C/S < 1$) или высокоизвестковые ($C/S > 1$).

гели [14, 15]. Поскольку по данным химического анализа в образцах с $C/S > 0,94$ «свободный» CaO не обнаружен [3], то можно предположить, что «избыточное» количество CaO входит в полимерную структуру гидрометасиликата кальция по механизму, рассмотренному в [15]. По этому механизму рост соотношения C/S в CSH сопровождается уменьшением длины полимерного аниона в результате обрыва метасиликатной цепочки в местах внедрения Ca-катиона, потери целых цепей или замены их группами гидроксила. Возрастающая степень деполимеризации CSH-геля с ростом $C/S > 0,94$ способствует образованию более упорядоченных, плотноупакованных структур с меньшей толщиной слоев, что приводит к гидрометасиликатам кальция с меньшими значениями поверхности и объема пор. И наоборот, в низкоизвестковых гелях ($C/S < 0,94$ до 0,8) при некотором «избытке» SiO_2 рост поверхности

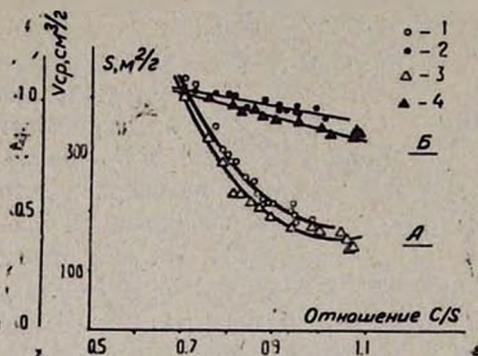


Рис. 4. Кривые зависимости S (А) и $V_{\text{ср}}$ (Б) от соотношения C/S в метасиликате кальция, полученном на основе CaCl_2 (1, 2) и CaO (3, 4).

Полученные образцы метасиликата кальция с $C/S > 0,94$ имели рН от 10,5 до 11,0. $C/S < 0,94$ показатель рН, постепенно уменьшаясь, достигал значения 8,5—8,7 при $C/S = 0,72$. Такая зависимость рН от C/S в метасиликате кальция находится в хорошем соответствии с вышеизложенными представлениями.

Таким образом, стабильность воспроизведения адсорбционно-структурных характеристик метасиликата кальция зависит и от соотношения C/S . В целом для получения силикатного материала с $S \sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{ср}} \sim 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ необходимо обеспечить соотношение C/S в CaSiO_3 в пределах 0,9—1,0 (рис. 4). Такие образцы метасиликата кальция будут характеризоваться и наиболее однородным состоянием химии поверхности. Кроме того, как показала практика, при синтезе метасиликата кальция необходимо исходить из «чистых» растворов Na_2SiO_3 (содержание Na_2CO_3 не более 5%), т. к., например, образцы, полученные на основе растворов, содержащих—1,2; 5,1; 11,3 и 25% Na_2CO_3 (карбонизация атмосферным CO_2), имели $S = 206, 180, 155$ и $50 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Карбонат кальция, образующийся в процессе синтеза в объеме

и объема пор можно объяснить образованием все более «рыхлых», неупорядоченных структур с высокой степенью аморфности (увеличение протяженности кремнекислородного полимерного аниона, его наращивание в различных направлениях и, как следствие этого, образование неопределенного по структуре пространственного полимерного каркаса, в котором можно выделить микрообласти более кислых силикатов кальция или «свободной» SiO_2 при $C/S < 0,8$ SiO_2 и в виде отдельной фазы [14, 15]).

метасиликата кальция, является балластным включением, снижающим поверхность силикатного материала (поверхность CaCO_3 равна 2—10 $\text{м}^2/\text{г}$).

Анализ полученных результатов показывает, что для стабильного получения метасиликата кальция с развитыми общей поверхностью, пористостью, тонкодисперсным гранулометрическим составом и, по возможности, однородной химической поверхности (что отвечает основным требованиям ТСХ [6, 15]) необходимо при синтезе проводить операцию синерезиса, на высокотемпературную сушку направлять материал с исходной влажностью не более 25% (для этого проводить предварительную сушку на воздухе при 20—30°), обеспечить соотношение C/S в пределах 0,9—1,0 и при синтезе исходить из «чистых» растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (содержание Na_2CO_3 не более 5%).

ԱԿՏՈՐՐՅՈՒՆ-ԾԱՎԱԼՈՒՆ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՆՐԱՍՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՀԱՄԱՐ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Շ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Ժ. Վ. ԳԱՐՐԻԵԼՅԱՆ և Ս. Մ. ՄՈՍՍԻԿՅԱՆ

Մշակված են զարգացած մակերևութով, ծակոտկենությունով և մանրագիսպերս հատիկալից բաղադրությամբ ($S \approx 170-200 \text{ մ}^2/\text{գ}$, $V_{\text{por}} \approx 0,8 \div 1,0 \text{ սմ}^3/\text{գ}$, հատիկայնությունը՝ 5—20 մկմ) ամորֆ կայցիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված նյութը կարող է հիմք հանդիսանալ նրբաշերտ թրոմատոգրաֆիայում օգտագործվող ադսորբենտի ստացման համար:

PREPARATION OF ADSORPTIVE-VOLUMINOUS CALCIUM
METASILICATE FOR THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

E. B. HOVHANNISSIAN, G. Sh. HOVSEPIAN, K. B. HOVHANNISSIAN,
Zh. V. GABRIELIAN and S. M. MOSSIKIAN

Optimal conditions for the preparation of calcium hydrometasilicate with developed surface, porosity and finely dispersed granulometric composition ($S \approx 170-200 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{por}} \approx 0.8-1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$, granulation = 5—20 μ microns) have been determined.

This amorphous calcium hydrometasilicate can be used for the preparation on its basis of an adsorbent for thin-layer chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1159884 (1985). СССР/Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакунци В. В. — Бюлл. изобр. 1985, № 21.
2. Авт. свид. 281438 (1970), СССР/Григорян Г. О., Манвелян М. Г., Қиракосян Р. М., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр. 1970, № 29.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Гукасян Д. Ж. М. — Тез. докл. Всесоюз. семинара «Гидрометасиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 87.
4. Авт. свид. 903296 (1982), СССР/Сафарян М. А., Мартиросян Г. Г., Манучарян М. С., Овсепян Э. Б. — Бюлл. изобр. 1982, № 5.

5. Лурье А. А. — Справочник. Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, с. 31, 14.
6. Оглоблина И. П., Мокеев В. Я., Сакодинский К. И., Баранник И. Д. — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., Наука, 1978, с. 159.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии./Под ред. Киселева А. В., М., МГУ, 1973, с. 198.
8. Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Госпарян М. С. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 5, с. 377.
9. Пономарев И. — Методы химического анализа карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, с. 32, 108.
10. Бутт Ю. М. — Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. М., Строймат, 1953, с. 82.
11. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. — Силкагель, его получение, свойства и применение. Киев, Наукова думка, 1973, с. 45.
12. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир., 1982, т. 2, с. 728.
13. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Порай-Кошиц Е. А. — Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., АН СССР, 1958, с. 161.
14. Тейлор Х. Ф. В. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 159.
15. Брунауэр, Гринберг С. А. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 123.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 22—27 (1987 г.)

УДК: 661.241 : 546.185'81.5—44

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВАНАДИЙФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

В. В. КОСТЮЧЕНКО, К. К. ТАГМАЗЯН, С. В. ЛИПОЧКИН, А. Ю. БРОВКИН
и Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва

Поступило 12 VI 1986

Исследована каталитическая активность ряда ванадийфосфорных соединений в процессе окисления $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Установлено, что при введении в состав катализатора фосфатов в виде индивидуальных соединений (V^{5+}) обеспечивается эффект промотирования катализатора при низких температурах. Найден оптимальный состав катализатора, при котором обеспечивается максимальная степень окисления $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ при сравнительно низких температурах.

Табл. 2, библиограф. ссылок 15.

Одним из способов повышения качества (каталитической активности при низких температурах и механической прочности) ванадиевых серноокислотных катализаторов является метод дополнительного промотирования фосфором (ДФП) пиросульфованадатного активного компонента ванадиевого катализатора для окисления диоксида серы [1—3]. Имеются сведения об эффективных промышленных фосфорпромотированных (ФП) катализаторах марки БАВФ и СВБ [1, 4]. Однако до настоящего времени химизм процесса формирования и фазовый состав активного компонента ФП-катализаторов в сравнении с традиционными ванадиевыми катализаторами, промотированными соединениями калия,