

ВЛИЯНИЕ ТОНКОГО ПОМОЛА НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

В. К. МНАЦАКАНЯН, С. М. МАЛЫШЕНКО, С. Г. БАБАЯН,
Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Ереванский государственный университет
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

Исследовано влияние тонкого струевого измельчения на поверхностно-пористые и структурные характеристики силикагеля Арисорб СИ—10 проведением сравнительных измерений на исходном, измельченном и узкофракционированных образцах сорбента. Установлено, что диспергирование приводит к уменьшению количества крупных пор и некоторому увеличению удельной поверхности. Механическая активация в процессе диспергирования силикагеля приводит к образованию новых устойчивых кремнекислородных строений и, вместе с тем, к энергетически более однородной поверхности. Относительное количество структурной воды уменьшается с увеличением дисперсности. Процесс воздушного фракционирования не влияет на поверхностно-пористые характеристики силикагеля.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылки 14.

Силикагель имеет весьма сложную структуру. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время, несмотря на множество обстоятельных исследований в области текстуры, поверхностно-пористых параметров и состояния гидроксильного покрова, имеется весьма небольшое количество работ, освещающих изменение вышеуказанных свойств силикагеля при его механической активации в процессе тонкого диспергирования. В работе [1] исследовано влияние дробления на строение крупнопористого силикагеля. Резкое уменьшение удельной поверхности авторы объясняют полным разрушением пористой структуры и даже первичных глобул силикагеля. Такое уменьшение удельной поверхности объясняется в работе [2] наличием процесса спекания под влиянием высоких температур, образующихся при помоле.

Строение поверхности кремнезема исследовалось в работах [3, 4], где методом ИК спектроскопии указывается наличие, по крайней мере, двух типов кремнекислородных радикалов: $[\text{SiO}_2]_n^{\bullet}$ — трехмерная сетка и $[\text{Si}_6\text{O}_7]_{\infty}^{10}$ — ленты ксенолитового типа. Однако в литературе отсутствуют данные об относительном содержании вышеуказанных радикалов в зависимости от способа получения кремнезема. Авторами работы [5] отмечается, что степень гидратации поверхности зависит от дисперсности силикагеля, причем более грубые частицы гидратированы в большей степени, чем мелкие. Однако в указанной работе не рассматривалась зависимость количества структурной воды от общего содержания влаги при различной дисперсности образцов.

Настоящая работа посвящена выявлению изменений поверхностных свойств, пористых и структурных характеристик тонкодисперсного

порошка силикагеля в зависимости от степени его измельчения. Измерения проводились на узких фракциях.

В качестве исходного сырья был выбран силикагель Армсорб СИ-10, полученный в АФ ИРЕА «Реахром». Тонкое измельчение сорбента проходило на противоточной струйной мельнице «МСП-50» при давлении воздуха 5 атм. Фракционирование измельченного силикагеля проводилось на лабораторном воздушно-центробежном сепараторе «Альпине-100 MZR» (ФРГ). Гранулометрические составы образцов определены на фотоседиментографе «Анализетте-20» фирмы «Фритч» (ФРГ).

Удельные поверхности ($S_{уд.}$), согласно данным работ [6, 7] и распределению объемов пор по эквивалентным цилиндрическим радиусам [8, 9], определялись на основе изотерм адсорбции бензола. Суммарные объемы сорбционных пор (V_s) определялись отдельно эксикаторным методом по бензолу.

Дифференциальные теплоты адсорбции измерялись на микрокалориметре «ДАК-1-1» типа Кальве по методике [10].

ИК спектры поглощения были получены на спектрофотометре «Спекорд 75 JP» в интервале 1400—400 $см^{-1}$. Образцы готовились в виде суспензий в вазелиновом масле.

Термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе «Q-1000» системы Паулик, Паулик и Эрдей в температурном интервале 293—1273 К в динамическом режиме со скоростью нагрева 10°/мин.

Исходный силикагелевый порошок с размерами частиц 0—200 мкм (образец № 1) в результате измельчения был превращен в тонкодисперсный порошок с размерами частиц 0—25 мкм (№ 2). С помощью сепаратора образец № 2 расфракционировался на ряд узких фракций. Для проведения исследований были выбраны фракции со средними ориентировочными размерами частиц 3—5 (№ 3), 8—10 (№ 4) и 15—20 мкм (№ 5).

На рис. 1 приведены кривые массового дифференциального распределения частиц по размерам измельченного и фракционированных образцов исследуемого силикагеля. Величины узости фракций (коэффициенты вариаций) образцов 3—5 составляли 0,243, 0,125 и 0,128, соответственно [11].

Изотермы адсорбции и рассчитанные на их основе распределения объемов пор по эквивалентным цилиндрическим радиусам приведены на рис. 2 и 3. Основные величины, характеризующие пористую структуру силикагелевых образцов, обобщены в таблице, где R_1 —средний радиус пор, рассчитанный на основе $S_{уд.}$ и V_s ; R_2 —среднеарифметический радиус на кривой распределения объемов пор; R_3 —размер пор, соответствующий максимуму на той же кривой.

Как видно из рис. 3 и таблицы, тонкое диспергирование силикагеля приводит к некоторому увеличению удельной поверхности и уменьшению суммарного объема пор, причем уменьшение последней величины относится к содержанию крупных пор. Величина радиуса, соответствующая максимуму распределения (R_3), остается постоян-

ной для всех образцов. Однако анализ приведенных данных показывает, что образец № 3 по своим поверхностно-пористым характеристикам имеет сходство с исходным образцом № 1, что, вероятно, связано с тем, что размер частиц порошка № 3 находится ниже границы измельчаемости материала и его частицы не претерпевают процесса дробления. Механическая прочность порошка растет с уменьшением размеров частиц, что соответствует представлениям физико-химической механики материалов [14].

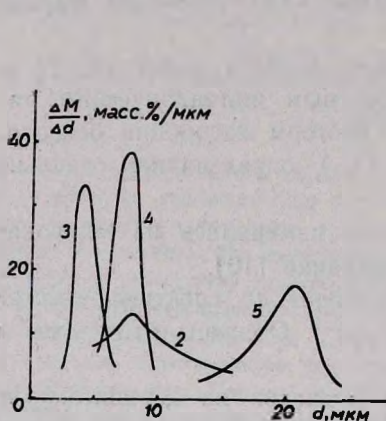


Рис. 1. Кривые массовых дифференциальных распределений частиц тонкодисперсных образцов силикагеля. (Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам образцов, см. в тексте).

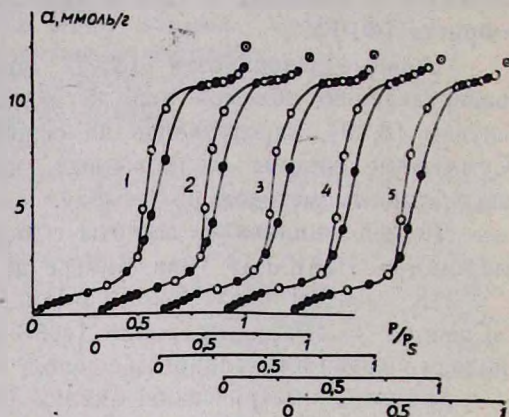


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на силикагелевых образцах. ● — адсорбция; ○ — десорбция; ⊙ — адсорбция сорбционного объема пор (V_s).

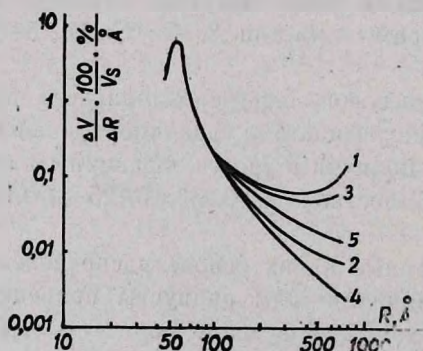


Рис. 3. Распределения объемов пор по радиусам силикагелевых образцов.

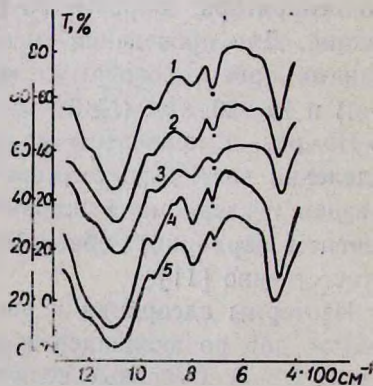


Рис. 4. ИК спектры силикагелевых образцов. ● — соответствует полосе поглощения вазелинового масла.

Сравнивая содержание крупных пор образцов № 1 и № 3, можно отметить, что при синтезе силикагеля процесс формирования сопровождается некоторым увеличением концентрации крупных пор. Сравнение распределений объемов пор образцов № 1 и № 3 с образцами № 2, 4, 5 позволяет сделать вывод о том, что в процессе дисперги-

рования. помимо уменьшения количества крупных пор, вследствие выхода их на поверхность частицы, происходит уменьшение диаметра крупных пор внутри частицы, вследствие заполнения их окружающими глобулами в результате механической активации.

Таблица

Величины, характеризующие пористую структуру
силикагельных образцов

№ образца	$S_{уд}$	V_p	R_1	R_2	R_3	$K \cdot 10^{17}$
1	317	1.10	67.5	65.8	55	2.2
2	384	1.05	61.0	60.6	56	4.5
3	324	1.07	65.5	65.0	56	2.8
4	347	1.05	60.5	60.3	56	3.1
5	236	1.05	62.5	61.1	55	3.5

* Объяснение см. в тексте.

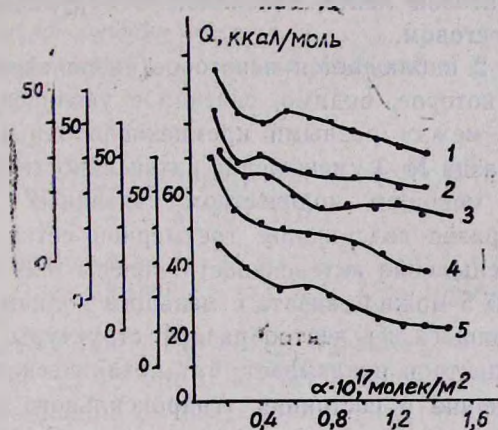


Рис. 5. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции воды от степени заполнения поверхности силикагельных образцов.

Дифференциальные теплоты адсорбции ($Q_{адс}$) определены для частично дегидроксилированных образцов (откачка 773 К) при низких степенях заполнения в интервале $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ монослоя (рис. 4). Выбор такого интервала обусловлен тем, что наблюдаемое изменение поверхностно-пористых характеристик вследствие механической активации должно отражаться на адсорбционных характеристиках при низких степенях заполнения, когда поверхность свободна (частично) от гидратного покрова. $Q_{адс}$ на всех образцах с увеличением степени заполнения убывает, что указывает на энергетическую неоднородность поверхности. Вместе с тем, указанная величина во всех случаях имеет высокие значения, что обусловлено протеканием процесса хемосорбции, вероятно, по механизму разрыва некоторых напряженных силоксановых мостиков с образованием гидроксильных групп и стабилизированием некоторых участков поверхности. Анализ кривых $Q_{адс}$ по-

казывает, что механическая активация в процессе тонкого диспергирования приводит к энергетически более однородной поверхности.

В ИК спектрах поглощения исследуемых силикагелевых образцов в области валентных колебаний связей Si—O-групп Si—O—Si наблюдаются некоторые видоизменения контуров полос с появлением на них новых разрешенных максимумов (рис. 5).

Интерпретация полос поглощения SiO₂ подробно дана в [12, 13]. Если основываться на выводах, сделанных авторами [3, 4] о существовании в кремнеземе двух типов кремнекислородных радикалов, и наблюдаемые нами полосы 1200, 968, 928 и 892 см⁻¹ образца № 1 приписать тем же колебаниям, что и в работах [3, 4], можно утверждать, что указанный образец также состоит из разных кремнекислородных радикалов.

Сложность контура полосы 974—962 см⁻¹, вероятно, связана с валентным колебанием двух разных Si—O-групп. С одной стороны, она связана с колебанием Si—ОН-групп, лежащих на поверхности трехмерной сетки, с другой стороны, как отмечено в работах [3, 4], с колебанием таких же групп, существующих на поверхности структуры, подобной ксенолитовой ленте, связанной ОН-группами с близлежащим трехмерным остовом.

В образце № 2 наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы 968 см⁻¹, которое, видимо, связано с увеличением числа связанных ОН-групп между разными кремнекислородными радикалами.

В спектре образца № 3 уменьшение интенсивности полосы 968 см⁻¹ можно связать с меньшим количеством связанных ОН-групп из-за уменьшения в образце содержания трехмерной сетки.

Ощутимое уменьшение интенсивности полосы 928 см⁻¹ в спектрах образцов № 4 и № 5 можно связать с меньшим количеством в образце кремнезема, состоящего из лентообразной структуры.

Анализ ИК спектров показывает, что механическая активация находит свое отражение в состоянии гидроксильного покрова поверхности тонкодисперсных порошков силикагеля. С целью получения количественной информации о содержании структурной воды в исследуемых образцах нами было предпринято проведение термогравиметрического анализа (ТГ) порошков. Кривая ТГ, начиная с 473 К, для всех 5-ти образцов резко меняет угол наклона, указывая, что при этом удаляется основная часть сорбированной воды. Указанное значение температуры нами было принято в качестве границы раздела между процессами удаления химически не связанной и структурной воды. Из-за того, что потеря веса выше 473 К зависела от общего содержания воды, в качестве величины, характеризующей содержание структурной воды, брали относительную потерю веса K , которая определялась выражением:

$$K = \frac{\Delta P}{P \cdot M \cdot S_{уд}}$$

где P и ΔP —потери веса в интервалах температур 293—1273 и 473—1273 К, соответственно; M —исходное количество порошка в г.

Из приведенных результатов (табл.) видно, что механическая активация приводит к резкому увеличению относительного удельного содержания структурной воды, но это увеличение распределяется по фракциям частиц, причем с увеличением степени дисперсности количество структурной воды уменьшается.

ՆՈՒՐՔ ԼԵՆՐԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ԿԱՌՈՒՅՑԻ ՎՐԱ

Վ. Զ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱԼԻՇԵՆԿՈ, Ս. Գ. ԲԱՅԱՅԱՆ,
Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Օ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Համեմատական չափումներով ուսումնասիրվել է նուրբ շիթային մանրացման ազդեցությունը Արմսորբ СИ—10 սիլիկագելի մակերեսա-ծակոտկենային և կառուցվածքային բնութագրերի վրա: Ցույց է տրված, որ մանրացումը բերում է մեծ ծակոտկենների քանակի որոշ քչացմանը և տեսակարար մակերեսի մեծացմանը: Սիլիկագելի մանրացման պրոցեսում մեխանիկական ակտիվացումը բերում է նոր կայուն սիլիցիումթթվածնային միացությունների առաջացմանը և միաժամանակ մակերեսի էներգետիկային համասեռությունը: Մանրացվածություն աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց կառուցվածքային ջրի հարարերական քանակը նվազում է:

Օդային ֆրակցիոնացումը չի ազդում սիլիկագելի մակերեսա-ծակոտկենային բնութագրերի վրա:

THE INFLUENCE OF FINE GRINDING ON THE SILICA STRUCTURE

V. K. MNATSAKANYAN, S. M. MALYSHENKO, S. G. BA'YAN,
G. G. GRIGORIAN and N. O. ZOULUMIAN

The influence of fine jet-grinding on surface and structural characteristics of Armsorb SI-10 silica has been studied by carrying out the comparative measurements of initial ground and fine-fractionated samples of sorbent. It has been shown that the dispergation decreases a number of large pores and leads to some increase of specific surface. The mechanical activation during the grinding process leads to the formation of new stable silica-oxygen structures, and in the mean time leads to energetically more homogeneous surface. The relative amount of structural water decreases with the increase of the degree of dispersity. It has been shown, that the process of air fractionation does not influence on surface and porous properties of silica.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Александрова Г. И., Киселев В. Ф., Майорова М. П. — Колл. ж., 1962, т. 24, с. 3.
2. Айлер Р. К. — Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., ИЛ, 1959, 240 с.
3. Чукин Г. Д., Малевич В. И. — ЖСХ, 1977, т. 18, № 1, с. 97.
4. Чукин Г. Д., Малевич В. И. — ЖПС, 1977, т. 26, вып. 2, с. 294.
5. Киселев В. Ф. — Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., Наука, 1970, с. 154.
6. Добычин Д. П., Целинская Т. Ф. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 1, с. 204.

7. Рубинштейн А. М., Афанасьев В. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, № 6, с. 1294.
8. Дубинин М. М. — ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1652.
9. Дубинин М. М., Катаева Л. И., Улин В. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 1, с. 38.
10. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции α -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИКС, калориметрии и квантохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1981, 154 с.
11. Градус Л. Я. — Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М., Химия, 1979, с. 87.
12. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968.
13. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. — Колебательные спектры сложных окислов. Л., Наука, 1975.
14. Шукин Е. Д. — Кия. и кат., 1965, т. 6, № 4, с. 641.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 442—447 (1990 г.)

УДК 542.61+546.766+543.3+666.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА РОДАМИНОМ С В ПРОМСТОКАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Ж. М. АРСТАМЯН и Р. С. ҚАРИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1989

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем родамином С в сернокислой среде. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, избирательность экстракции и т. д. Метод применен для определения хрома в промстоках гальванического производства, в почве и горохе.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Современная служба контроля предъявляет высокие требования к методам определения содержания токсичных элементов и веществ в объектах окружающей среды. Хром—необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене, однако в повышенных количествах, особенно хром (VI), токсичен [1]. Для решения проблем анализа объектов окружающей среды в настоящее время привлекается большое число физических и физико-химических методов. Литературные данные по определению микроколичеств хрома немногочисленны.

Так, для определения хрома в почвах применяется рентгенфлуоресцентный метод. При содержании хрома 50 мг/кг относительное стандартное отклонение (Sr) составляет $\pm 0,2$ [2]. Наиболее перспективным является нейтронно-активационный анализ не только для определения хрома, но и для комплексного исследования химического состава почв и растений [3]. Предел обнаружения (ПрО) хрома составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$ [4]. Для проведения одновременного многокомпонентного анализа микроэлементов рекомендуется атомно-эмиссионный