

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 612.128 + 577.15.072

**МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ И НОСИТЕЛИ
С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

С. С. АЙРАПЕТЯН, Г. А. АВЕТИСЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-10) 570663, E-mail: gold@ysu.am

Поступило 9 IX 2008

Рассмотрено влияние дисперсных магнитных материалов (феррита кобальта и магнетита), введённых в состав силикагеля при получении магнитных сорбентов, на распределение пор по размерам (РПР). РПР микросферических пористых материалов с магнитными свойствами изучено методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Микросферические частицы получены на основе коллоидного кремнезема с размером частиц 8 нм эмульгированием суспензии магнитных материалов в силиказоле с последующим гелированием, старением гидрогеля, сушкой и прокалкой. В качестве магнитных материалов были использованы феррит кобальта(II) и магнетит. В качестве эмульгирующего агента использовали моностеарат сорбитана (Span-60). Микросферические пористые материалы получены также с использованием в качестве гелирующего агента смеси солей железа(II) и кобальта(II).

Рис. 5, библи. ссылок 13.

Сорбенты и носители с магнитными свойствами имеют свои оригинальные применения. Для выделения широкого круга объектов от белков до клеток включительно, а также для иммобилизации ферментов, применение сорбентов и носителей с магнитными свойствами в ряде случаев открывает большие практические возможности.

Такие материалы нашли применение в специфических процессах разделения, выделения и очистки большого числа различных биологически активных веществ [1, 2]. Наличие магнитных материалов в таких системах делает возможным управление их физическим поведением при помощи искусственно создаваемого магнитного поля. При этом с достаточной легкостью обеспечивается эффективное перемешивание, бесцентрифужное осаждение, удержание частиц магнитных сорбентов и носителей в любом месте реакционного сосуда

(реактора), в котором проводится тот или иной процесс. Упомянутые системы применяются, в частности, в биотехнологии, когда использование обычных колоночных методов выделения и очистки не представляется возможным (в случае высоковязкого гомогената биологически активных веществ).

Перспективными магнитными материалами при получении сорбентов и носителей с магнитными свойствами могут стать высокодисперсные порошки ферритов. Магнитные характеристики ферритов разнообразны, и их можно целенаправленно контролировать в процессе их синтеза [3, 4].

Обычно при получении сорбентов и носителей с магнитными свойствами дисперсные магнитные материалы инкапсулируют в различные высокомолекулярные соединения [1, 5].

Весьма перспективными при получении магнитных сорбентов и носителей могут быть материалы на неорганической основе [3, 6-8].

Особенности гелеобразования стабилизированного силиказоля с помощью ионов двухвалентных металлов обсуждены в монографии Айлера [9]. Характерной особенностью двухзарядных катионов является то, что при их адсорбции на поверхности аморфного кремнезема, по крайней мере, на первом этапе происходит нейтрализация лишь одного отрицательно заряда. При pH 9.0 двухзарядный ион адсорбируется и проявляет себя подобно положительно заряженному центру на поверхности. Коагуляция происходит задолго до того, как поверхность кремнезема полностью насыщается двухзарядными катионами, поскольку они могут действовать подобно мостикам, благодаря реакции с двумя частицами кремнезема в точках их контакта. Многоосновные катионы металлов вызывают коагуляцию и осаждение коллоидных частиц кремнезема при значениях pH, намного меньших, чем то, при котором происходит осаждение исходного оксида или гидроксида металла. Если значение pH выше подобной критической точки, зависящей от характера самого иона металла, то коллоидный кремнезем будет коагулировать наряду с гидроксидом металла.

Целью настоящей работы является получение новых микросферических кремнеземных сорбентов и носителей с магнитными свойствами.

Экспериментальная часть

Получение микросферических кремнеземных сорбентов и носителей с магнитными свойствами осуществляли двумя способами: гелированием эмульгированного силиказоля с помощью смеси солей железа(II) и кобальта(II) в мольном соотношении 2:1; гелированием эмульгированной системы силиказоль – магнитный материал с помощью 50% уксусной кислоты с последующим старением, сушкой и прокалкой. В качестве источника коллоидного кремнезема использовали силиказоль с размером коллоидных частиц 8 нм.

Получение дисперсных магнитных материалов

Дисперсный феррит кобальта. Растворы солей кобальта и трёхвалентного железа добавляли к раствору едкого натра при $\text{pH} \geq 12$, постоянном перемешивании и нагревании системы до температуры кипения. Промывку порошка феррита кобальта осуществляли дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Магнетит. Дисперсный порошок магнетита получали согласно методике [10].

Нанесение кремнеземного слоя на поверхность магнитных дисперсий. Осаждение кремнеземного слоя на поверхности дисперсных частиц феррита кобальта(II) осуществляли добавлением к суспензии феррита разбавленного натриевого жидкого стекла (2.0% масс. по SiO_2 , $M \geq 3.0$). После введения всего расчетного количества раствора жидкого стекла нагревание прекращали, суспензию охлаждали до комнатной температуры. Более грубодисперсные образцы промывали на фильтре дистиллированной водой. Полученный порошок высушивали в сушильном шкафу при 150°C . Высокодисперсные образцы феррита кобальта(II) после нанесения кремнеземного слоя многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, отделяя порошки декантированием.

Получение силиказоля. Осуществление роста коллоидных частиц SiO_2 заключается в добавлении свежеприготовленной поликремневой кислоты (ПКК) при перемешивании к начальному щелочному водному раствору [11, 12]. Процесс осуществляют на вакуум-выпарной установке при $80\text{--}85^\circ\text{C}$. ПКК вводят со скоростью, равной скорости испарения из среды, причем в течение всего периода роста частиц объем среды оставляют неизменным. Использовали ПКК с содержанием SiO_2 3–4 масс. %, полученные по методу Берда [13]. Такая схема получения силиказоля позволяет получать силиказоли размером коллоидных частиц от 8 до 25 нм. Нами был использован силиказоль с коллоидными частицами размером 10 нм (определено по методу Сирса [10]) и концентрацией 20 масс. % по SiO_2 .

Получение микросферических пористых систем. Получение микросферических частиц осуществляли согласно следующей схеме: 1) получение обратной эмульсии системы силиказоль – магнитный порошок в толуоле в присутствии эмульгатора – моностеарата сорбитана (Span-60); 2) гелирование эмульсии и старение геля; 3) промывка и сушка полученных порошков; 4) прокалка при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Гелирование осуществляли, используя: 3.0 моль/л раствор нитрата аммония, 20% раствор уксусной кислоты, смесь солей железа(II) и кобальта(II) в мольном отношении 2:1. В последнем случае перед добавлением смеси солей двухвалентных металлов в силиказоль вводили силикат калия в количестве 10 масс. % по SiO_2 и диэтаноламин в количестве 15 масс. %.

Сорбционный объем полученных пористых материалов определяли по методу капиллярной конденсации паров бензола. Пористые характеристики полученных материалов определяли методом БЭТ на приборе "Accusorb 2300A (Micromeritics, USA)".

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом силикагеле (МС), полученном на основе вышеуказанного силиказоля, и его распределение пор по размерам (РПР). Из рис. 1 следует, что полученный МС характеризуется довольно узким РПР. Это обстоятельство косвенно свидетельствует о том, что частицы применяемого силиказоля однородны по размерам.

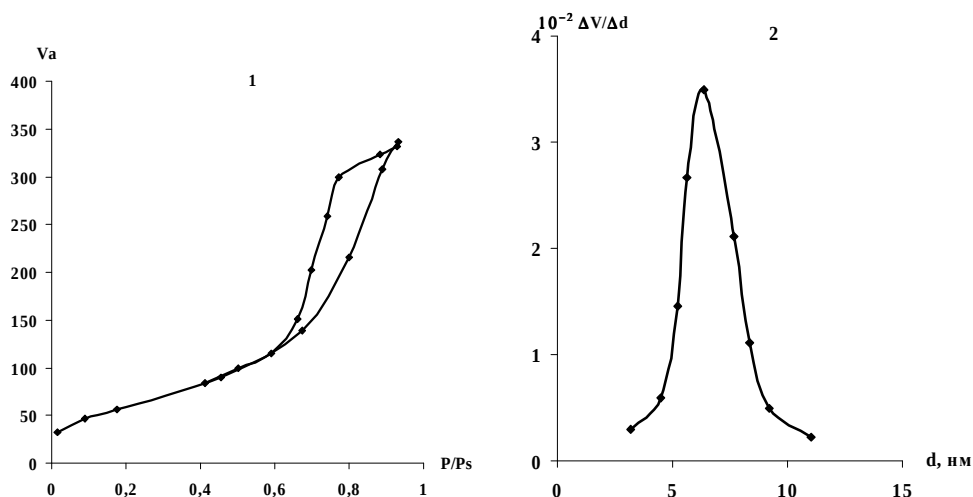


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на микросферическом силикагеле, полученном на основе силиказоля и его РПР.

На рис. 2-4. представлены изотермы адсорбции азота на микросферических магнитных пористых материалах, полученных на основе того же силиказоля (согласно схеме, описанной в экспериментальной части) и их РПР. В качестве магнитных дисперсных материалов были использованы феррит кобальта (рис. 2.2); феррит кобальта, предварительно покрытый кремнеземным слоем (рис. 3); магнетит (рис. 4).

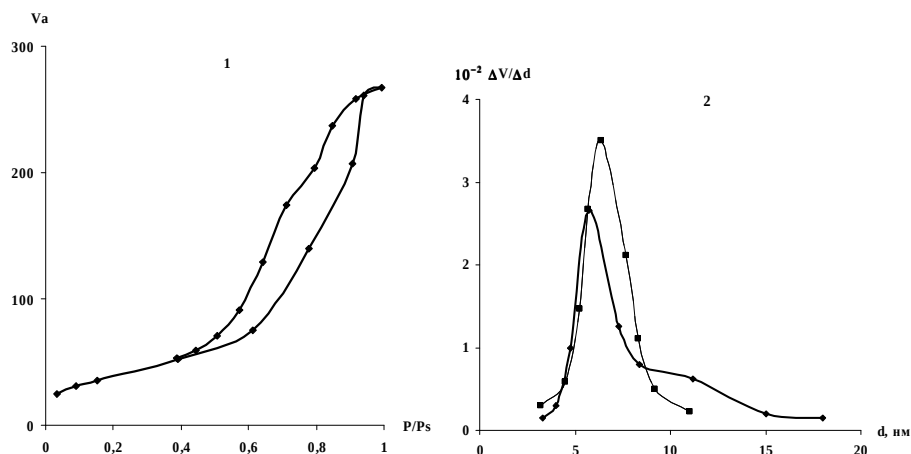


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и феррита кобальта, и его РПП (кр. 2).

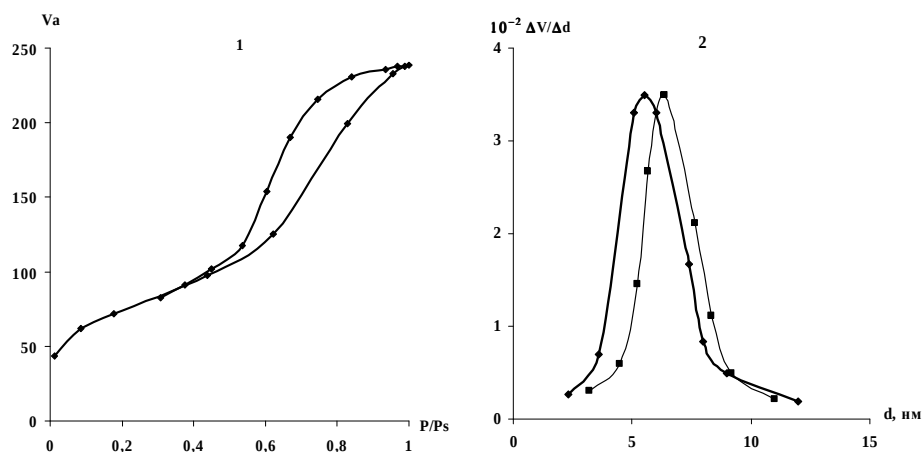


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и феррита кобальта, покрытого SiO_2 , и его РПП (кр. 2).

Из рис. 2 следует, что введение в состав геля порошка феррита кобальта(II) приводит к уширению РПП. При этом наблюдается также некоторое структурирование в области пор с размерами 12-18 нм. Это свидетельствует о том, что в составе вводимого в гидрогель феррита кобальта(II) наличествуют также высокодисперсные коллоидные частицы, которые образуют наряду с основными структурообразующими коллоидными частицами кремнезема свою собственную пористую структуру. При сравнении рис. 2 и 3 видно, что в последнем случае наблюдается некоторое упорядочение структуры. Конечно, РПП полученной системы более

широкое, чем РПР исходного МС (рис. 1), однако по сравнению с РПР, представленными на рис. 2, оно более гомогенно. Можно предположить, что при нанесении кремнеземного слоя на поверхности порошка феррита кобальта, по-видимому, частицы коллоидного размера объединяются в более крупные агломераты, которые впоследствии не влияют на РПР полученной пористой системы. Естественно, для того, чтобы частицы порошка феррита кобальта(II) могли повлиять на РПР пористой системы, необходимо, чтобы они были соизмеримы по размерам с основными структурообразующими частицами коллоидного кремнезема.

На рис. 4. представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном сорбенте, полученном на основе вышеуказанного силиказоля и магнетита, а также его РПР. Наблюдается некоторое уширение РПР в сторону больших пор по сравнению с исходным МС (рис. 4, нежирная кривая). По-видимому, часть частиц магнетита соизмерима по размерам с коллоидными частицами силиказоля, и они также вносят свой вклад в структурообразование системы.

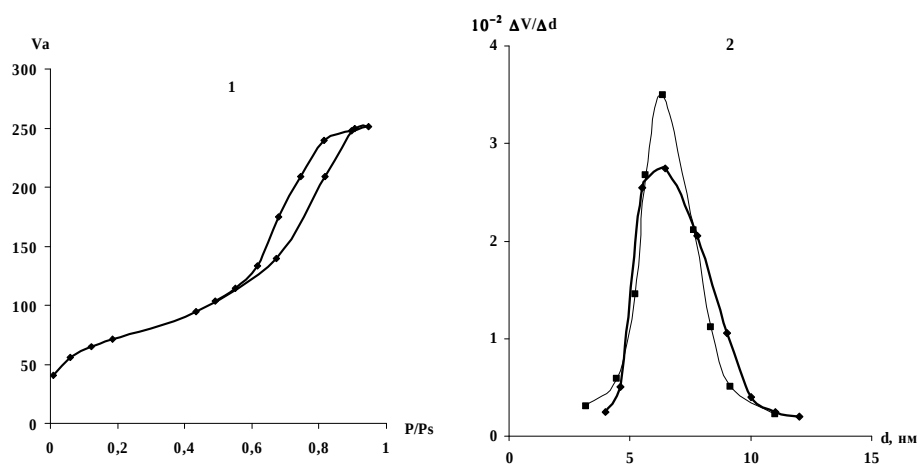


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и магнетита, и его РПР (кр. 2).

Ранее нами было показано [4], что при нанесении кремнеземного слоя на поверхности феррита кобальта(II) образуется фаза силиката кобальта, что подтверждает наличие ковалентной связи с ферритовой подложкой.

Преимущество используемого метода получения микросферического магнитного пористого материала состоит в том, что магнитные характеристики в процессе синтеза не меняются, поскольку применяются материалы с фиксированными магнитными характеристиками. Магнитные характеристики полученных материалов зависят только от количества вводимого магнитного материала, а пористые характеристики обусловлены силиказолем, ответственным за структурообразование системы.

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном сорбенте, полученном на основе вышеуказанного силиказоля, гелирование которого проводили смесью солей железа(II) и кобальта(II). Предварительное введение силиката калия и диэтаноламина в состав силиказоля перед его эмульгированием и гелированием обеспечивает хорошие предпосылки не только для быстрого гелирования силиказоля, но и для осаждения гидроксидов указанных металлов, количество которых определяет магнитные свойства полученных микросферических пористых систем. Полученный материал имеет бипористую структуру. По всей видимости, гидроксиды указанных металлов образуют собственную структуру. Образование бипористой структуры и уширение РПП – результат не только введения магнитной составляющей в виде гидроксидов, но также и агрегационной коагуляции силиказоля. При этом скорее происходит осаждение кремнезема, нежели гомогенное гелирование, поскольку система довольно щелочная, и количество электролита (гелирующего агента) намного превышает критическую концентрацию коагуляции.

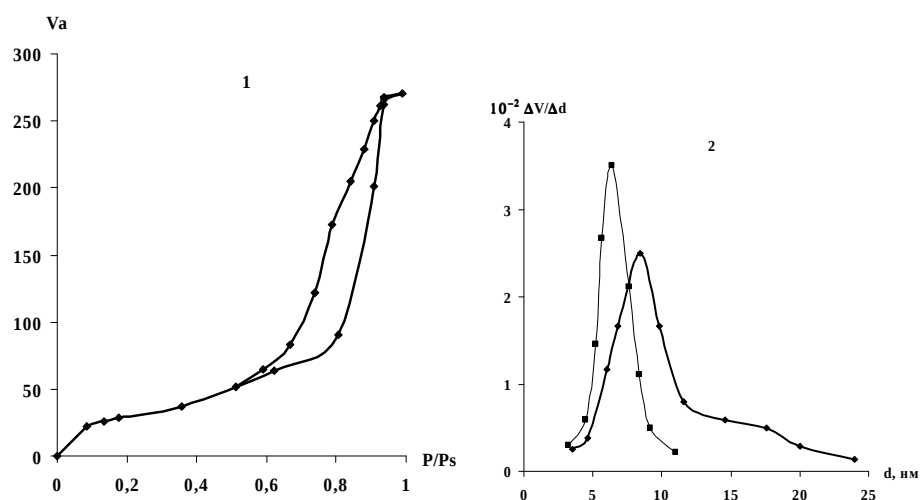


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля, гелирование которого проведено с помощью смеси солей железа(II) и кобальта(II), и его РПП (кр. 2).

Еще одно преимущество этого метода получения микросферического магнитного сорбента заключается в том, что получаются более однородные с точки зрения равномерного распределения магнитной составляющей по всему объёму пористые системы. Однако варьировать магнитные характеристики в широком диапазоне за счёт увеличения содержания магнитной составляющей не удастся. Введение большого количества солей в состав эмульгированного золя и их удержание в составе геля весьма затруднительно. Кроме того, поверхность таких систем нуждается в дополнительном экранировании, поскольку на поверхность кремнеземной составляющей как бы наносится ферритовый слой.

Показано, что путем совмещения структурообразующих свойств коллоидного кремнезема с магнитными свойствами добавок синтезированы системы с варьируемыми в широких пределах пористыми и магнитными характеристиками. Установлено, что магнитные добавки, которые образуют свою собственную структуру в составе силикагеля, не становятся причиной появления мелкопористости.

ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՄԻԿՐՈԳՆԱՅԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ ԵՎ ԿՐԻՉՆԵՐ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մագնիսական սորբենտների ստացման ժամանակ սիլիկաժելի կազմի մեջ մտցված դիսպերս մագնիսական նյութերի (կոբալտի ֆերիտ, մագնետիտ) ազդեցությունը նրանց ծակոտիների ըստ չափերի բաշխման վրա (ՄՉԲ): ՄՉԲ-ն ուսումնասիրվել է ԲԵԹ (Բրանաուերի-Էմմետի-Թելլերի) եղանակով: Միկրոգնդային մասնիկները ստացվել են 8 նմ չափի մասնիկներով սիլիկազոլի հիման վրա, պատրաստելով վերջինիս էմուլսիան վերոհիշյալ մագնիսական նյութերի ներկայությամբ, որից հետո իրականացվել է ստացված էմուլսիայի ժելացում, ժելի ծերացում, լվացում, չորացում և թրծում: Որպես էմուլսարար կիրառվել է սորբիտանի մոնոստեարատը (Span-60): Առանձին դեպքերում որպես ժելացնող ագենտ կիրառվել են երկարժեք երկաթի և կոբալտի աղերի խառնուրդների լուծույթներ:

Ցույց է տրվել, որ համատեղելով սիլիկազոլի կառուցվածքագոյացնող և հավելանյութերի մագնիսական հատկությունները, կարելի է կարգավորել ստացվող սորբենտների և կրիչների թե՛ ծակոտկեն և թե՛ մագնիսական հատկությունները:

MICROSPHERIC SORBENTS AND CARRIERS WITH MAGNETIC PROPERTIES

S. S. HAYRAPETYAN, G. A. AVETISYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukian Str., 0049, Yerevan, Armenia.
Phone/Fax: (374 – 10) 570663, E – mail: gold@ysu.am

An influence of the dispersed magnetic materials (cobalt ferrite and magnetite) introduced to the silica gel content during obtaining of the magnetic sorbents on the pore size distribution (PSD) has been considered. Microspheric porous materials' PSD has been studied by means of the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. Microspheric particles have been prepared on the basis of colloid silica with 8 nm particles by means of emulsification of the magnetic materials suspension in silica sol with subsequent gelling, hydrogel ageing, drying and calcination. Cobalt(II) ferrite and magnetite have been used as magnetic materials and sorbitan monostearate (Span-60) has been applied as emulsifying agent. Microspheric porous materials have been prepared using iron(II) and cobalt(II) salts mixture as gelling agents as well.

It has been shown that it is possible to regulate within wide range both porous and magnetic characteristics of the obtaining sorbents and carriers combining the structure-forming properties of the silica sol and magnetic properties of the additives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Туркин С.И., Марквичева Е.А., Лукин Ю.В., Зубов В.П., Подойницын С.Н. //Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986, вып. 135 "Биотехнология и промышленная экология", с.41.
- [2] Айрапетян С.С., Балаян Г.Г., Хачатрян А.Г. // Журнал прикладной химии, 2001, т.74, №3, с.507.
- [3] Айрапетян С.С., Балаян Г.Г., Хачатрян А.Г. // Журнал прикладной химии, 2004, т.77, № 1, с.13.
- [4] Naugapetyan S.S., Khachatryan H.G. // Microporous and Mesoporous Mater., 2004, v.72, issues 1-3, p.105.
- [5] Остерман Л. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., Наука,1985, 536с.
- [6] Da Silva J.B., Mohallem N.D.S. // J. Magn. Magn. Mater., 2001, v.226-230, p.1393.
- [7] Li Guang-She, Li Li-Ping, et al. // J. Mol. Struct., 2001, v.560, p.87.
- [8] Xue J.M., Zhou Z.H., Wang J. // Mater. Chem. Phys., 2002, v.75, issues 1-3, p.81.
- [9] Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч.1, 426 с.; ч. 2, 1147 с.
- [10] Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград, Изд. ЛГУ, 1981, 182 с.
- [11] Айрапетян С.С., Мартиросян Ж.Г., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. // Авт. свид. СССР 1258017, МКИ СО1 В 33/16, ДСП, 1986.
- [12] Айрапетян С.С., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. // Авт. свид. СССР 1443248, МКИ СО1 В 33/16, ДСП, 1988.
- [13] Bird P. // USA Patent №2.244.325, National Class 252-313, 1941.