

Химия

УДК 541.18+128.183

О. А. КАМАЛЯН

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАРБОНИЗИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Получен сорбент на основе среднепористого промышленного кремнезема с нанесением на его поверхность карбонизатов сахарозы. Показано, что полученные сорбенты сильно отличаются от исходных как пористостью структуры, так и гидрофильностью поверхности.

Выяснено, что при помощи обработки этого сорбента газообразными продуктами химической транспортной реакции ZnO/H_2O_2 можно регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс его поверхности.

Введение. Адсорбенты – кремнеземы различного происхождения, алюмосиликаты, активные угли и др. – имеют широкое применение в различных областях для разделения смесей, очистки веществ, для глубокого обезвоживания различных газов и жидкостей, а также в качестве носителей активной фазы гетерогенных катализаторов [1–4].

В зависимости от области применения к сорбентам предъявляются различные требования: высокая удельная поверхность, механическая и химическая устойчивость, энергетическая однородность активных центров поверхности, возможность многократной регенерации и др. Этим основным требованиям в наибольшей степени удовлетворяют кремнеземные сорбенты. В последние 10–15 лет, в связи с бурным развитием хроматографии как наиболее простого и эффективного способа разделения смесей, широкое распространение приобрели химически модифицированные кремнеземы, имеющие химически связанные с поверхностью различные органические фрагменты. К ним относятся и карбонизированные кремнеземы, спрос на которые сильно вырос особенно в последние годы [5]. Это в основном объясняется тем, что они обладают преимуществами как кремнеземных, так и углеродных сорбентов.

В представленной работе приведены результаты исследований по получению и изучению адсорбционных свойств кремнеземного сорбента, карбонизированного с использованием сахарозы. Изучены его текстурные характеристики, а также возможность изменения гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности при помощи химической транспортной реакции (ХТР) ZnO/H_2O_2 .

Экспериментальная часть. Адсорбционные свойства как исходного, так и карбонизированного кремнеземного сорбента были изучены с использованием вакуумной установки с весами Мак-Бена, принципиальная схема

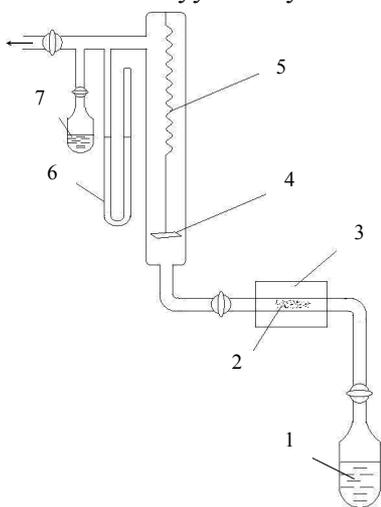


Рис. 1. Схема вакуумно-проточной установки: 1 – узел подачи паров H_2O_2 , 2 – реактор с таблетированным ZnO , 3 – термостат, 4 – таблетированный силикагель, 5 – кварцевая спираль, 6 – масляный манометр, 7 – ампула с адсорбтивом.

которой приведена на рис. 1. Она позволяет не только измерять изотермы адсорбции различных газов и паров на поверхности сорбентов, но и осуществлять термовакуумную и химическую обработку сорбента без его удаления из системы, что необходимо как для существенного уменьшения времени экспериментов, так и для предотвращения побочных влияний, связанных с соприкосновением сорбента с воздухом.

Образцы кремнезема с нанесенными на их поверхность продуктами карбонизации сахарозы были приготовлены следующим образом. Навеску предварительно термовакуумированного при $900^{\circ}C$ кремнезема выдерживали в водных растворах сахарозы (25 мл) различной концентрации в течение 10 часов, после чего непоглощенную часть раствора удаляли декантированием. Затем образцы были высушены на воздухе при $150^{\circ}C$ и термовакуумированы при соответствующих температурах в течение двух часов. Относительные количества сахарозы, нанесенные на кремнезем, были вычислены по приросту масс исходных образцов кремнезема после сушки при $150^{\circ}C$.

Образец кремнезема (рис. 1, 4), предварительно пропитанного необходимым количеством сахарозы с последующей карбонизацией в вакууме при различных температурах, подвешивался к тонкой кварцевой спирали (5) с чувствительностью $4,35 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1}$. Таблетки сорбентов массой $\sim 0,1 \text{ г}$ и с размерами $1 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ были приготовлены прессованием измельченного образца без связующего под давлением $1500 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$. Удельная поверхность препарированного исходного образца (SiO_2 , ГОСТ 9428–73) по азоту составляла $320 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельный объем пор – $0,790 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. После термовакуумной обработки в соответствующих условиях ($500\text{--}1000^{\circ}C$, давление 10^{-4} тор , около 2 часов) и приведения образца к комнатной температуре строили изотермы адсорбции азота. Обработка сорбентов газообразными продуктами ХТР ZnO/H_2O_2 , что подробно описано в [7], осуществлялась с использованием этой же установки.

Для измерения водопоглощающей способности образцов в ампулу (7) наливалась вода, в насыщенных парах которой выдерживался образец до прекращения растяжения кварцевой спирали (5).

Обсуждение результатов. На рис. 2 представлены изотерма адсорбции азота на исходном кремнеземе (а) при $-196^{\circ}C$ и рассчитанная по ней кривая распределения пор по размерам (б). По этой изотерме с помощью уравнения

полимолекулярной адсорбции БЭТ [6] были определены удельная поверхность и удельный объем пор, которые составили $320 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$ и $0,790 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.

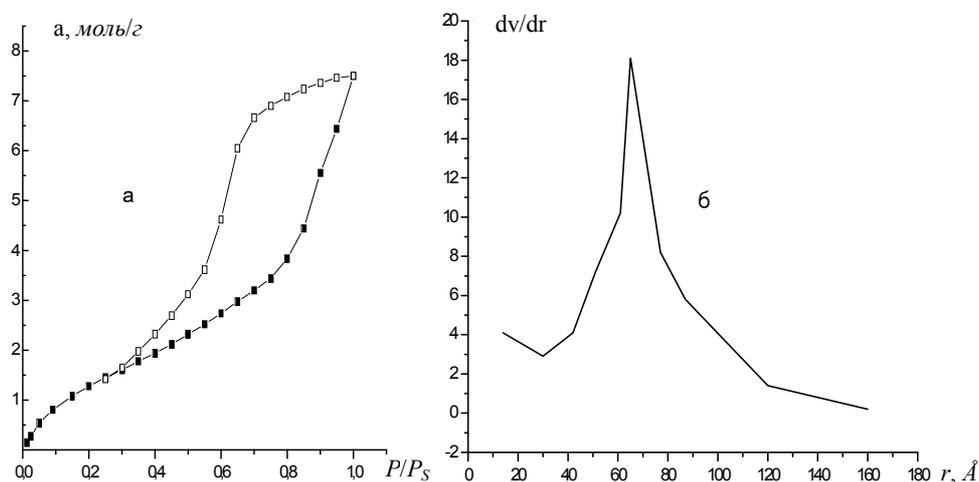


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для исходного кремнезема, предварительно термоваккумированного при 900°C в течение двух часов.

Как свидетельствуют приведенные кривые, исходный кремнезем характеризуется средней пористостью и достаточно широким распределением пор по размерам.

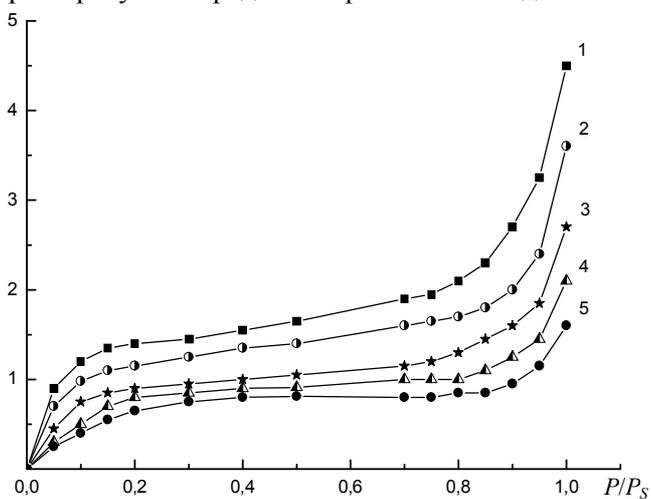


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на поверхности карбонизированного кремнезема после термоваккумирования при 900°C в течение двух часов. Содержание сахарозы (% от массы исходного кремнезема): 1 – 0,70; 2 – 2,08; 3 – 4,87; 4 – 6,32; 5 – 10,52.

Карбонизация сорбента приводит к существенным изменениям текстуры его поверхности, о чем легко судить по изотермам адсорбции азота на этих образцах (рис. 3). Отсутствие петли гистерезиса на изотермах свидетельствует об изменении пористой структуры. Кроме того, наблюдается заметное уменьшение удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$) по сравнению с исходным, независимо от содержания углерода (рис. 4). Так, если удельная поверхность исходного кремнезема, термоваккумированного при 900°C , составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$, то для образца с нанесенной на поверхность сахарозой – 2,08% от массы кремнезема с последующей обработкой в тех же условиях – она составляет $265 \text{ м}^2/\text{г}$, а при 10,52% – всего $180 \text{ м}^2/\text{г}$. На величину удельной поверхности

исходного кремнезема, термоваккумированного при 900°C , составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$, то для образца с нанесенной на поверхность сахарозой – 2,08% от массы кремнезема с последующей обработкой в тех же условиях – она составляет $265 \text{ м}^2/\text{г}$, а при 10,52% – всего $180 \text{ м}^2/\text{г}$. На величину удельной поверхности

существенное влияние оказывает также температура карбонизации – при повышении температуры она заметно уменьшается. Это, по-видимому, можно объяснить спеканием кремнеземной матрицы, что существенно увеличивается под влиянием продуктов карбонизации, находящихся на поверхности кремнезема. Так, если при повышении температуры термовакуумирования исходного кремнезема с 500 до 1000⁰С уменьшение удельной поверхности составляет всего 40 м²/г, то для образца с содержанием 10,5% карбонизата в том же температурном интервале оно составляет около 90 м²/г.

Карбонизация поверхности кремнезема сильно влияет и на его водопоглощающую способность. Как показали результаты измерений, с повышением температуры карбонизации водопоглощающая способность сильно уменьшается. Например, если для исходного кремнезема, термовакуумированного при 600⁰С, она составляет 34% от его массы, то для карбонизированного образца она не превышает 2,5%. Следовательно, выбирая оптимальные условия карбонизации поверхности кремнезема, можно получить сорбенты с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, что очень важно при их использовании в различных областях.

Ранее на основании проведенных исследований по изучению закономерностей разложения газообразных продуктов ХТР ZnO/H₂O₂ на поверхности кремнезема нами показано [7], что в этом процессе существенную роль играют не только текстурные параметры, но и химическая природа поверхности. В частности показано, что если разложение газообразных продуктов ХТР ZnO/H₂O₂ на поверхности кремнезема сопровождается уменьшением его удельной поверхности, то в случае активных углей наблюдается обратная картина, т.е. удельная поверхность увеличивается.

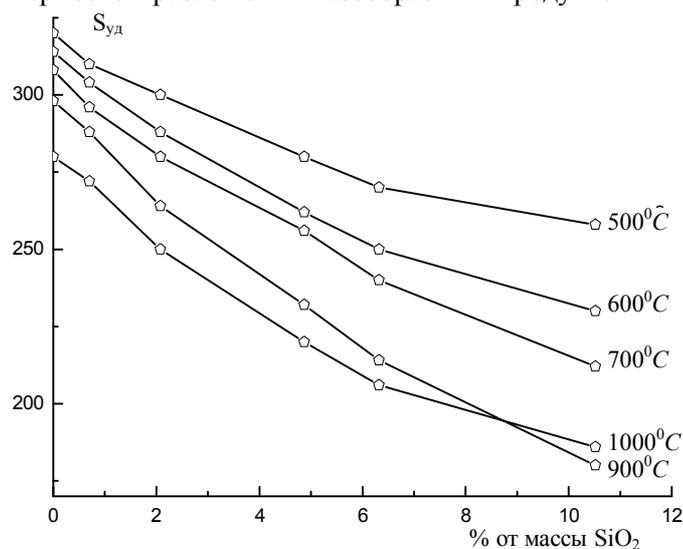


Рис. 4. Изменение удельной поверхности кремнезема в зависимости от содержания сахарозы после карбонизации при различных температурах.

на, т.е. удельная поверхность увеличивается.

При использовании в качестве твердого контакта для разложения газообразных продуктов ХТР ZnO/H₂O₂ полученных нами карбонизированных кремнезёмов выяснилось, что в этом случае, как и при активных углях, наблюдается увеличение удельной поверхности. Однако, в отличие от активных углей, в этом случае происходит также сильное увеличение гидрофильности поверхности (рис. 5), что можно объяснить образованием на ней гидрофильных сорбционных центров как за счет ZnO, образовавшегося при разложении

поверхности кремнезема нами показано [7], что в этом процессе существенную роль играют не только текстурные параметры, но и химическая природа поверхности. В частности показано, что если разложение газообразных продуктов ХТР ZnO/H₂O₂ на поверхности кремнезема сопровождается уменьшением его удельной поверхности, то в случае активных углей наблюдается обратная картина, т.е. удельная поверхность увеличивается.

промежуточного газообразного комплекса ХТР ZnO/H₂O₂, так и за счет активирования карбонизированной поверхности парами пероксида водорода.

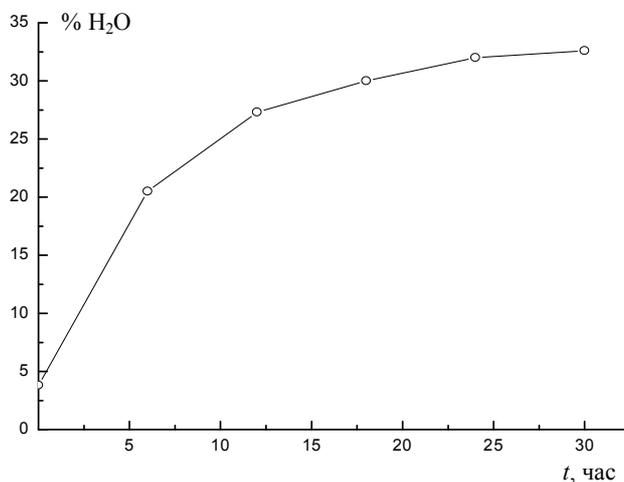


Рис. 5. Зависимость количества (%) поглощенной воды от времени обработки карбонизированного сорбента газообразными продуктами ХТР ZnO/H₂O₂.

и водопоглощающей способности сорбента, что связано с образованием на поверхности новой гидрофильной текстуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ, Проект А-629.

Кафедра химической физики

Поступила 05.09.2006,
после доработки – 17.01.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия привитых поверхностных соединений. Под. ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003, 592с.
2. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976, 192 с.
3. Долматов В.Ю. – Усп. хим., 2001, т. 70, вып. 7, с. 678–707.
4. Алексковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990, 284 с.
5. Алексенко Н.Н. и др. – ЖФХ, 2004, т. 78, № 12, с. 2246–2253.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельн. поверхность, пористость. М.: Мир, 1970, 408 с.
7. Григорян Г.Л. и др. – ЖФХ, 2005, т. 79, № 10, с. 1908–1910.

Օ. Ա. ՔԱՍԱԼՅԱՆ

ԿԱՐԲՈՆԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԿՈՂԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ԱԴՍՈՐԲՅԻՈՆ
ՀՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Արդյունաբերական սիլիկահողի հիման վրա ստացված են նոր սորբենտներ նրա մակերևույթին սախարոզի կարբոնիզատների մատեցման եղա-

նակով և ուսումնասիրված են նրանց ադսորբցիոն հատկությունները: Ցույց է տրված, որ ստացված սորբենտները ելային սորբենտներից խիստ տարբերվում են ինչպես ծակոտկեն կառուցվածքով, այնպես էլ մակերևույթի հիդրոֆիլությամբ:

Պարզված է, որ ZnO/H_2O_2 քիմիական տրանսպորտային ռեակցիայի գազային արգասիքներով այդ ադսորբենտների մշակումով կարելի է կարգավորել նրանց մակերևույթի հիդրոֆիլ-հիդրոֆոբ հաշվեկշիռը:

O. A. KAMALYAN

OBTAINING OF CARBONISATION SILICA AND INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES

Summary

A sorbent based on medioporous industrial silica by precipitated carbonate of saccharose on it's surface was obtained. It was shown, that obtained sorbents differ from the initial sorbents in structure of porosity, and in hydrophilicity of the surface.

It has been found out, that hydrophile-hydrophob balance of its surface can be regulated by treatment of this sorbent with gas products of chemical transport reaction (CTR) ZnO/H_2O_2 .