

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА КАЛЬЦИЯ Ca^{45} . II.

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована перекристаллизация твердой фазы в процессе стабилизации. Показано, что твердая фаза подвергается перекристаллизации в течение первых 40 часов стабилизации.

Исследована кинетика адсорбции кальция из насыщенных растворов Na_2SiO_3 на поверхности твердой фазы при 14, 25 и 35°C. Показано, что кинетика адсорбции хорошо описывается уравнением кинетики изотопного поверхностного обмена. Возможность описания кинетики адсорбции этим уравнением, свидетельствует о близости механизмов этих процессов.

Природа микровключений различных элементов в структуре силикатов до настоящего времени окончательно не выяснена. Это объясняется, в частности, тем, что силикаты составляют класс соединений, в силу ряда особенностей (сложность структуры, плохая растворимость в воде и органических растворителях, высокая температура плавления и т. д.) с трудом поддающихся количественной обработке.

Интерес к силикатным материалам, возросший за последние годы, приводит к необходимости количественного исследования механизма распределения микровключений в структуре силикатов. Помимо теоретического интереса, исследуемый вопрос имеет большое практическое значение, т. к. позволяет решить проблему получения чистых силикатных материалов.

Исследование адсорбции элемента включения из растворов на поверхности стабилизированных кристаллов носителя, является частью общей проблемы и наиболее простым и доступным случаем распределения.

Экспериментальная часть

Как указывалось ранее [1], при исследовании изотопного и ионного обмена между поверхностью твердой фазы и раствором, первостепенное значение имеет постоянство обменивающейся поверхности в течение эксперимента.

Опыты по исследованию перекристаллизации кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в процессе стабилизации проводились нами по методике, описанной в первом сообщении [2]. Стабилизация твердой фазы осуществлялась при 14°C в течение 53 часов. По мере стабилизации кристаллов, через определенные интервалы времени, пробоотборником отбира-

лись пробы твердой фазы и маточного раствора. Отобранные пробы тщательно фильтровались в вакууме для возможно полного удаления маточного раствора и осторожно сушились на фильтровальной бумаге при комнатной температуре в течение 3—4 часов. В течение 53 часов было отобрано 6 проб. Гранулометрический состав твердой фазы исследовался микроскопическим методом. Определялись число кристаллов N , объем V см³, поверхность S см², масса m г. Результаты микроскопических измерений показаны на рисунках 1 и 2.

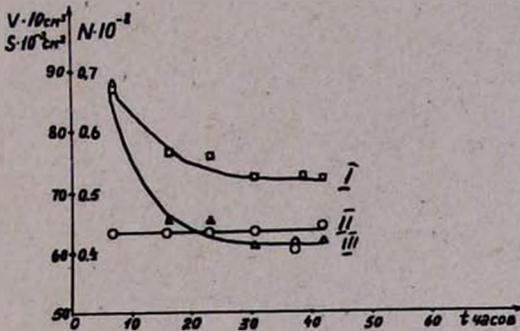


Рис. 1. Изменение объема, поверхности и числа кристаллов осадков в зависимости от времени стабилизации (I — S см², II — V см³, III — N).

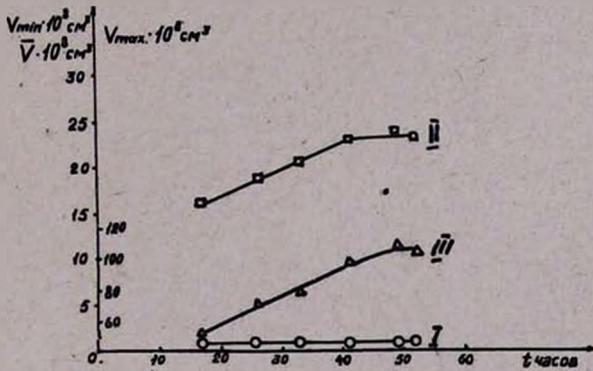


Рис. 2. Изменение минимального, среднего и максимального объемов кристаллов в процессе стабилизации твердой фазы (I — V_{\min} , II — \bar{V} , III — V_{\max}).

Исследование кинетики адсорбции

Кинетика адсорбции кальция на стабильной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ исследовалась с помощью радиоактивного изотопа кальция Ca^{45} , при температурах 14, 25 и 35°. Исследование велось по методике, описанной нами ранее [2]. Готовились пересыщенные при температурах 14, 25 и 35° растворы метасиликата натрия концентраций 275, 322 и 392 г/л. Пересыщение рассчитывалось таким образом, чтобы количество твердой фазы, выпавшей в осадок, при всех температурах равнялось 32,6 г.

Твердая фаза стабилизировалась в течение 40 часов, после чего из реакционного сосуда отбиралось 30 мл насыщенного раствора, в который переносилось 0,2 мл активного раствора $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$. При внесении активного раствора мгновенно образуется осадок метасиликата кальция CaSiO_3 . Поскольку концентрация кальция в растворе равна $9,5 \cdot 10^{-7}$ мг/мл и произведение растворимости CaSiO_3 не достигается, то при нагревании 30 мл активного раствора Na_2SiO_3 до $45-50^\circ$ осадок быстро растворяется. Активный гомогенный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 30 минут, после чего при интенсивном перемешивании переносился в реакционный сосуд. Для определения активности раствора в начальный момент времени, по истечении 15 секунд отбиралась первая проба. Далее через установленные промежутки времени отбирались еще 16 проб.

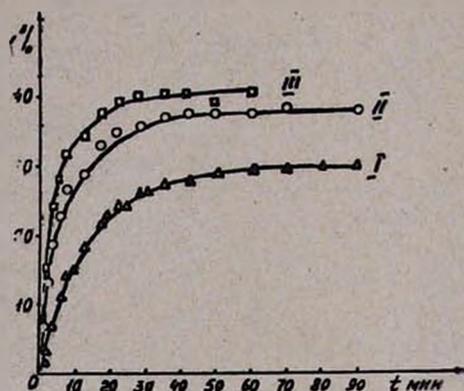


Рис. 3. Зависимость количества адсорбированной примеси от времени ($1 - t = 14^\circ$, $II - t = 25^\circ$, $III - t = 35^\circ$).

Дальнейшую обработку проб и измерение активности производили по ранее описанной методике [2]. Результаты измерений показаны на рисунке 3.

Обсуждение результатов

При исследовании гетерогенных процессов способность твердой фазы подвергаться многократной перекристаллизации имеет принципиальное значение, т. к. способствует установлению стабильной поверхности кристаллов [3].

После полного снятия пересыщения гранулометрический состав твердой фазы чрезвычайно сложный (рис. 4). Наличие в пересыщенном растворе кристаллов минимального V_{\min} , среднего \bar{V} и максимального V_{\max} объемов позволяет предположить, что по мере стабилизации твердая фаза должна подвергнуться интенсивной оствальдовой перекристаллизации. При этом с уменьшением числа кристаллов N_{\min} минимальный объем будет расти за счет некоторой части кристаллов, которые ранее входили в состав среднего объема. Действительно резуль-

таты микроскопических измерений (рис. 1 и 2) свидетельствуют, что твердая фаза в течение первых 40 часов стабилизации интенсивно подвергается перекристаллизации. Существенно изменяются число кристаллов N , поверхность S . Средний и максимальный объемы кристаллов увеличиваются почти вдвое. Укрупнение кристаллов сопровождается сдвигом максимума распределения кристаллов твердой фазы по объемам в сторону кристаллов максимального объема (рис. 4). Примечателен факт отсутствия укрупнения кристаллов минимального объема, что противоречит теории перекристаллизации. В продолжении всего процесса минимальный объем кристаллов не изменяется, а число их равно в среднем $0,025 \cdot 10^3$.

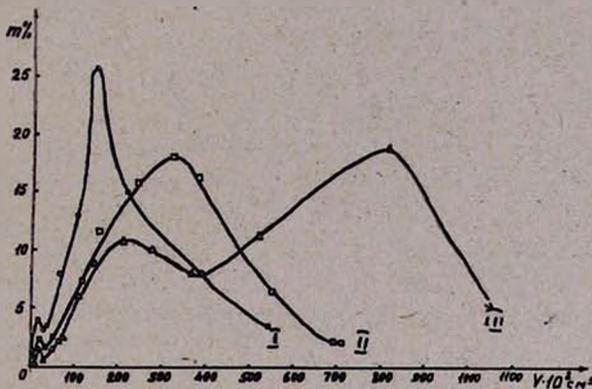


Рис. 4. Гранулометрический состав твердой фазы при полном снятии пересыщения (время стабилизации: I — 17,1 ч.; II — 26,0 ч.; III — 51,8 ч.).

Анализ экспериментальных данных позволяет однозначно разрешить это противоречие. Действительно, интенсивной перекристаллизации подвергаются кристаллы, которые обладают неравновесной формой, а следовательно, значительной поверхностной энергией. Кристаллы минимального объема V_{\min} , имеющие равновесную форму, могут бесконечно долго (при данных условиях) сосуществовать с кристаллами среднего и максимального объемов, не подвергаясь растворению или росту. Интенсивная перекристаллизация идет в основном за счет некоторой части кристаллов среднего объема, имеющих неравновесную форму. Свидетельством этого является смещение максимума распределения кристаллов по объемам (рис. 4).

Приведенный выше анализ согласуется с данными Кнаппа [4], который, исследуя растворимость кристаллов в зависимости от объема, показал, что кристаллы минимального объема, имеющие равновесную форму, могут бесконечно долго сосуществовать в растворе с кристаллами, имеющими объем больше $r_{кр}$ ($r_{кр}$ — критический размер).

По истечении 40 часов стабилизации твердая фаза имеет практически стабильную поверхность. На отсутствие перекристаллизации указыва-

ет симбатное изменение V_{\min} , \bar{V} и V_{\max} (рис. 1 и 2). Число кристаллов N и поверхность S постоянны.

При интерпретации экспериментальных данных по кинетике адсорбции кальция на стабилизированной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ появляется необходимость качественной оценки режима процесса. Предварительными опытами было показано, что кинетика адсорбции радиоактивного кальция не зависит от интенсивности перемешивания [5—6]. Кривая, представленная на рисунке 3 (I кривая), является результатом нескольких последовательных опытов, выполненных при разных скоростях перемешивания.

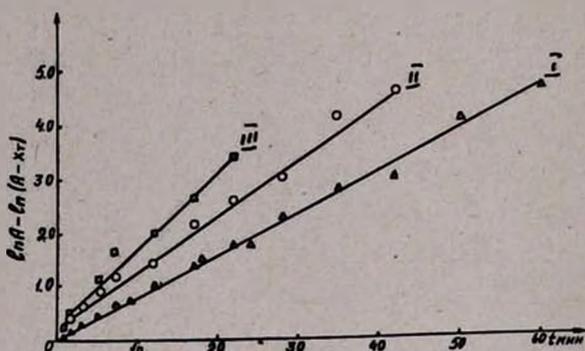


Рис. 5. На рисунке I — $t = 14^\circ$, II — $t = 25^\circ$, III — $t = 35^\circ$.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании адсорбции кальция на стабилизированной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, были обработаны с помощью уравнения:

$$X_t = \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} [1 - e^{-(K_1 + K_2)t}], \quad (1)$$

где X_t — концентрация кальция на поверхности твердой фазы в момент времени t в %; X_0 — концентрация кальция при $t = 0$; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Как видно из рисунка 5, в пределах ошибки опыта, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением.

Уравнение (1) выведено нами для описания кинетики изотопного поверхностного обмена [2]. Возможность описания кинетики адсорбции с помощью уравнения (1), в первом приближении, свидетельствует о близости механизмов изотопного поверхностного обмена и адсорбции.

При установлении динамического равновесия:

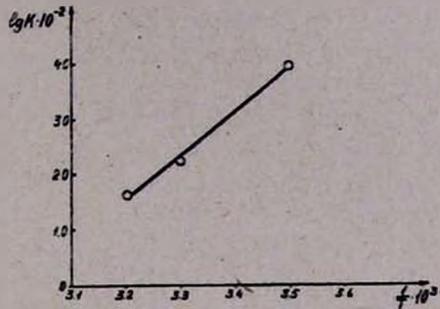
$$X_{\text{т.р.}} = \frac{K X_0}{1 + K}, \quad (2)$$

где $X_{\text{т.р.}}$ — концентрация кальция на поверхности твердой фазы в момент равновесия в %; K — константа равновесия ($K = K_1/K_2$).

С помощью уравнений (1) и (2) можно рассчитать такие важные характеристики процесса, как константы K , K' , K_1 и K_2 (таблица 1).

Таблица 1

const	t °C		
	14°	25°	35°
K	0,408	0,595	0,681
K_1	0,057	0,098	0,142
K_2	0,023	0,059	0,096
K'	0,080	0,157	0,238

Рис. 6. Зависимость логарифма константы равновесия от $1/T$.

Воспользовавшись уравнением Аррениуса (рис. 6), по известным значениям K , легко подсчитать энергию активации E . Величина E оказалась равной 9,1 ккал/моль. Такое значение энергии активации характерно для реакций хемосорбции и изотопного обмена [7]. На основании этого факта можно сделать предположение о сходстве процессов адсорбции и изотопного обмена. Справедливость этого предположения можно оценить путем выявления механизма адсорбции и определения активной поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, участвующей в реакции.

Для силикатов характерно изоморфное замещение в ряду K , Na , Ca , Mg и т. д. [8]. Из энергетических соображений, замещение Na на Ca должно идти по схеме:



С помощью данных по микроскопическому исследованию кристаллов твердой фазы можно рассчитать степень заполнения поверхности $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ионами Ca^{2+} , а также отношение ионов Na^+ и Ca^{2+} на поверхности. Количество Ca^{2+} перешедшего на поверхность твердой фазы равно:

$$X_1 = X_p \cdot C/100, \quad (3)$$

где X_p — количество кальция, перешедшего на поверхность твердой фазы в равновесный момент времени в %; C — общее количество стабильного и радиоактивного кальция, имеющегося в системе при $t = 0$.

Число ионов кальция на поверхности 1 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ равно:

$$N_{\text{Ca}} = X_T \cdot N/a, \quad (4)$$

где N — число Авагадро, a — атомный вес кальция.

Для расчета числа ионов натрия на поверхности одного грамма осадка были использованы значения $S_{\text{полн.}}$, полученные с помощью микроскопических измерений:

$$N_{\text{Na}} = \frac{S_{\text{пол.}}}{S_{\text{эф.}}}, \quad (5)$$

где $S_{\text{эф.}}$ — эффективная поверхность молекулы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($S_{\text{эф.}} = 35,0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$). Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$\lambda \cdot 10^3, \text{z}$	$S \cdot 10^{-2}, \text{см}^2$	$N_{\text{Na}} \cdot 10^{-17}$	$N_{\text{Ca}} \cdot 10^{-17}$
14	29,0	0,55	12,0	3,4	2,5
25	37,3	0,71	10,7	3,0	3,3
35	40,5	0,77	7,9	2,3	3,6

Как видно из таблицы 2, число ионов натрия N_{Na} и кальция N_{Ca} на поверхности стабилизированной твердой фазы практически равно, что в первом приближении, может служить доказательством участия всей поверхности в процессе адсорбции. Однако, вывод о полном замещении ионов натрия на поверхности ионами кальция не представляется возможным. Действительно, из энергетических соображений для полного замещения ионов натрия ионами кальция, количество последнего должно быть в два раза меньше. Близость величин N_{Na} и N_{Ca} свидетельствует, что в процессе обмена участвуют ионы натрия, расположенные в более глубоких слоях. Подтверждением этого служит постоянство поверхности в течение всего эксперимента (рис. 1).

Аналогичные результаты были получены нами при исследовании изотопного поверхностного обмена натрия— Na^{22} со стабильной поверхностью кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [2]. В первом приближении это явление можно объяснить наличием кристаллизационной воды в структуре девятиводного метасиликата натрия. Дальнейшее исследование даст возможность подтвердить правильность этого предположения.

Ереванский научно-исследовательский институт химии:

Поступило 22 XI 1966

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ՖՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՄՆԵՐԻ ՎՐԱ
ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԱՆՍՈՐԲՅՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ
 Ca^{45} ՌԱԴԻՈԱԿՏԻՎ ԻԶՈՏՈՊԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է պինդ ֆազայի վերաբյուրեղացումը կալունացման ընթացքում: Ցույց է տրված, որ պինդ ֆազան ինտենսիվ վերաբյուրեղացման է ենթարկվում կալունացման առաջին 40 ժամվա ընթացքում:

Հետազոտված է կալցիումի ադսորբցիայի կինետիկան Na_2SiO_3 -ի հազեցած լուծույթներից պինդ ֆազայի մակերեսի վրա 14,25 և 35°C: Ցույց է արված, որ ադսորբցիայի կինետիկան բնութագրվում է իզոտոպային մակերեսային մոխարկման կինետիկայի հավասարումով: Ադսորբցիայի կինետիկայի նկարագրման հնարավորությունը այդ հավասարումով ցույց է տալիս այդ պրոցեսների մեխանիզմների մոտիվությունը:

Հաշված է ադսորբցման պրոցեսի ակտիվացման էներգիան 19,1 կկալ/մոլ: Այդ մեծության աննշան լինելը ցույց է տալիս ադսորբցման պրոցեսի հնարավոր խեմոսորբցիոն բնույթը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Валь, Н. Боннер. Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИЛ, Москва, 1954, стр. 36.
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян и М. Г. Манвелян. Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
3. H. Freundlich, Colloid an Capillary Chem. Naturen, Leipzig, 295, 1926.
4. L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc., 17, 457 (1922).
5. В. Т. Левич. Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, Москва, 1959, стр. 95.
6. R. Marc, Z. phys. Chem., 79, 71 (1912).
7. Б. Треппнер. Хемосорбция, ИЛ, Москва, стр. 68.
8. В. А. Франк-Каменецкий. Природа структурных примесей в минералах, ЛГУ, Ленинград, стр. 47, 1964.