

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.33

АДСОРБЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАТРИЕВЫХ
 ЕРЕВАНИТОВ С УМЕНЬШЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ СОДЫ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН и М. С. ГАСПАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1973

Проведено адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование структуры натриевого ереванита-25. Показано, что его скелет имеет бидисперсное строение—сочетание кристаллической структуры Na_2CO_3 с корпускулярной структурой кремнезема, покрытой содовой оболочкой. Уменьшение содержания соды в ереваните-25 (промывка водой) приводит к увеличению удельной поверхности (S) от 1,4 до 340 $\text{мг}^2/\text{г}$, полное удаление соды путем кислотной обработки повышает ее до 437 $\text{мг}^2/\text{г}$. Для подтверждения справедливости предложенного механизма формирования структуры натриевого ереванита-25 исследован ряд модельных образцов, полученных путем мокрого и сухого смещения кремнезема с содой.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылки 12.

Одним из продуктов комплексной переработки нефелиновых сиенитов по способу [1,2] является натриевый ереванит, представляющий собой смесь аморфного кремнезема с содой [1,5].

В настоящей работе проводится адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование структуры натриевых ереванитов с различным содержанием соды. В качестве исходного образца был взят ереванит-25 опытно-заводского производства, последовательной промывкой которого производилось изменение соотношения кремнезема и соды. Снижение содержания Na_2CO_3 до 10% происходило достаточно легко и быстро, дальнейшее удаление соды требовало многократной промывки при длительной выдержке в воде. Таким путем было снижено содержание соды в ереванитах от 25 до 4,2%. Образец с меньшим содержанием соды удалось получить лишь после кислотной обработки (степень чистоты $10^{-3}\%$ в пересчете на Na_2O). Все образцы после соответствующей подготовки [6] просматривались в электронном микроскопе. Величина S рассчитывалась из изотермы адсорбции криптона [7].

В таблице и на рис. 1 приведены характеристики исследуемых образцов и кривая зависимости S от процентного содержания соды.

Таблица

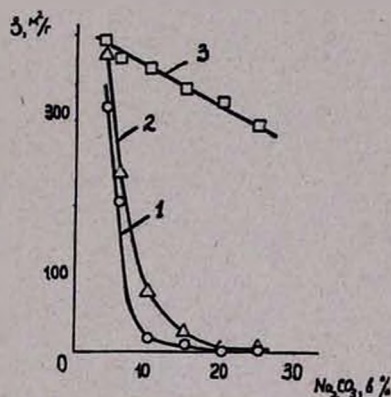
Характеристики исследуемых образцов

Образцы	Зависимость S (μ^2/g) от содержания соды (%)						
	25	20	15	10	6	4,2	10^{-3}
Натриевый ереванит	1,4	1,8	9,4	17,6	206	340	437
Смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „мокрая” модель	3,1	4,4	25,4	81,3	245	413	—
Смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „сухая” модель	316,7	348	366	395,4	407,8	431	—

* При величине посадочной площадки молекулы криптона в плотном монослое $\omega_{Kr} = 21,5 \text{ \AA}^2$ [7].

Как видно из таблицы и рис. 1 (кр. 1), уменьшение содержания соды в ереваните-25 приводит к росту S тем большему, чем выше степень отмывки.

Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности S от содержания соды в натриевых ереванитах (%): 1 — натриевый ереванит; 2 — смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „мокрая модель”; 3 — смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „сухая модель”.



Электронно-микроколическое исследование показывает, что ереванит-25 имеет бидисперсное строение скелета—сочетание кристаллической структуры, локально сосредоточенной в форме «друз», с корпускулярной структурой (рис. 2а). Форма корпускул, образующих губчатый скелет, деформирована, размер частиц $\sim 500\text{--}1000 \text{ \AA}$, размер кристаллов $2000\text{--}4000 \text{ \AA}$. Такую же структуру имеет ереванит-20 (рис. 2а). Для ереванита-15 характерно отсутствие кристаллических скоплений (рис. 2в); губчатая структура образца как бы прошита плотными образованиями в форме дендритов. На снимке просматривается более мелкозернистая структура, из которой состоят крупные, сросшиеся агрегаты—элементы, образующие губчатую структуру. Снижение содержания соды до 10% приводит к изменению морфологии исходного образца (рис. 2а и 2г): кристаллические образования отсутствуют, образец имеет не губчатое, а глобулярное строение скелета. Мелкодисперсная глобулярная структура как бы покрыта пленкой, сквозь которую просматриваются силуэты плотносросшихся частиц с $D_{\text{н.м.}} \sim 100 \text{ \AA}$, размер агре-

гированных частиц примерно 1000 Å. При дальнейшей отмывке образца агрегация глобул заметно уменьшается (6% Na_2CO_3 рис. 2д) и, наконец, образец, содержащий 4,2% соды, имеет однородное глобулярное строение скелета с $D_{\text{с.к.}} \sim 100-70$ Å (рис. 2е). Такое же строение скелета, характерное для всех высокодисперсных силикагелей [8,9], имел кремнезем с 10^{-3} % общей чистоты.

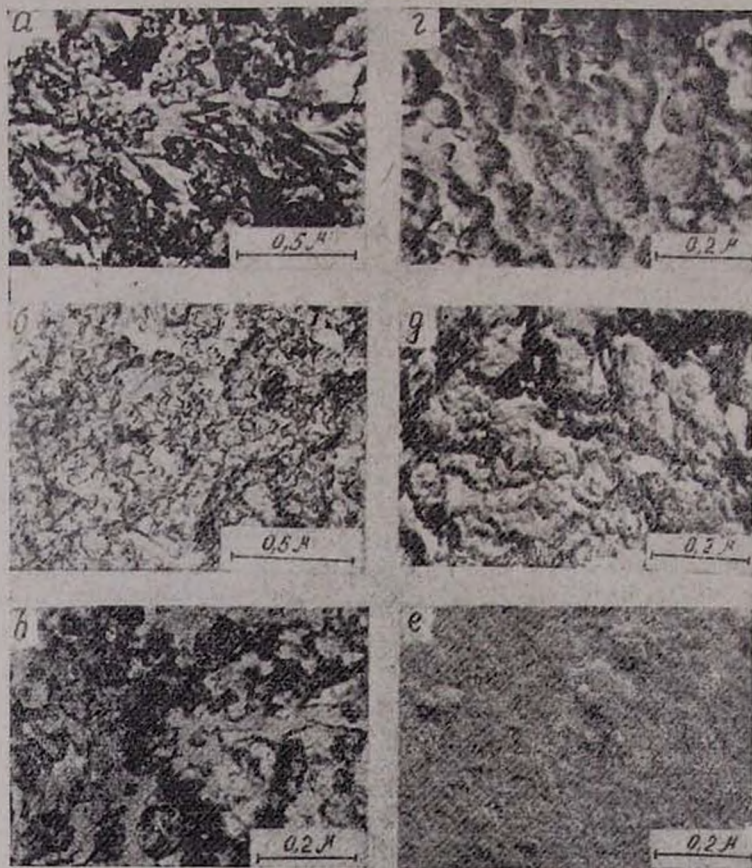


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик натриевых ереванитов, содержащих соду (%): а — 25, б — 20, в — 15, г — 10, д — 6, е — 4,2 (а также кремнезем 10^{-3} % общей чистоты).

Полученные результаты дают возможность представить структуру натриевого ереванита-25 и те изменения в ней, которыми сопровождается процесс отмывки.

Видимые на снимке (рис. 2а) кристаллические скопления являются кристаллами Na_2CO_3 , выросшими в форме «друз». Однако, исходя из величины поверхности образца $S = 1,4 \text{ м}^2/\text{г}$, это не единственная форма нахождения соды в ереваните-25. При значениях S чистого SiO_2 и тон-

кодисперсного порошка Na_2CO_3 , равных 437 и $0,44 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, замена в 1 г кремнезема 0,25 г содой не может привести к столь резкому снижению поверхности (если даже принять, что S соды равна нулю, то и тогда S 0,75 г чистого SiO_2 должна составить $330 \text{ м}^2/\text{г}$). Такое значение S ереванита-25 возможно в том случае, если представить, что вся поверхность глобулярного скелета кремнезема покрыта содовой оболочкой (блокировка высокоразвитой поверхности кремнезема содой). По сути дела величина $S = 1,4 \text{ м}^2/\text{г}$ является поверхностью содовой оболочки с рельефом, наблюдаемым на рис. 2а, б. По технологии получения [1,2] ереванит-25 выделяется в содовом растворе и содержит 42—43% влаги, поэтому сода в общей массе влажного продукта находится в виде раствора, который равномерно покрывает поверхность каждой глобулы кремнезема, заполняя объем пор. Сушка ереванита-25 приводит к постепенному пересыщению содового раствора, в результате чего в объем крупных транспортных пор выпадают мелкие кристаллы Na_2CO_3 , а на поверхности глобул и в объеме мелких пор (зазоры между контактирующими глобулами [10]) при полном удалении воды образуется твердая содовая оболочка, склеивающая множество мелких глобул в крупные агрегаты. Такое равномерное покрытие каждой индивидуальной глобулы, а потому и всего скелета кремнезема приводит к получению однородной смеси, имеющей столь малое значение S . При отмывке ереванита-25 до 15% содержания соды в первую очередь растворяются и вымываются скопления кристаллов Na_2CO_3 , не связанных непосредственно с частицами кремнезема. Содовая оболочка при этом, по-видимому, не нарушается, т. к. губчатая структура сохраняется; величина S изменяется незначительно. Дальнейшая отмывка образца (15% и ниже Na_2CO_3) приводит к постепенному растворению—утончению и, наконец, полному разрушению содовой оболочки. На снимках по мере отмывки образца все заметнее просматривается мелкодисперсная глобулярная структура кремнезема: губчатая структура переходит в глобулярную. Резкий рост поверхности от 9,4 до $340 \text{ м}^2/\text{г}$ можно объяснить началом и концом процесса растворения содового покрова. Начиная с ереванита-6, натрий в образце находится в связанном, по-видимому, хемосорбированном состоянии (>Si—ONa) [11, 12]. Этим можно объяснить трудность удаления Na_2CO_3 при отмывке ереванитов с низким содержанием соды (длительная водная и кислотные обработки).

образце находится в связанном, по-видимому, хемосорбированном состоянии. Для подтверждения справедливости изложенного механизма структурообразования натриевых ереванитов было проведено исследование на модельных образцах, полученных смешением чистого кремнезема и тонкодисперсного порошка соды (дисперсность компонентов $< 10 \text{ мк}$). Изучались образцы «мокрой» модели, полученные пропиткой кремнезема раствором соды нужной концентрации, и «сухой» модели—растиранием кремнезема с содой в атмосфере азота (SiO_2 и Na_2CO_3 предварительно высушивались при 200° , контакт с воздухом исключался).

На рис. 3а видно, что «сухая» модель ереванита-25 имеет неоднородное строение; в глобулярном скелете кремнезема сода находится в виде массивных осколков. Такое же распределение соды в SiO_2 наблюдается и у модели с 10% содержанием Na_2CO_3 (рис. 3в). Величина S образцов «сухой» модели, по мере увеличения содержания соды, уменьшается (табл.), но незначительно, и имеет, как и следовало ожидать, линейный характер (рис. 1, кр. 3). Добавка к кремнезему 25 и 10% соды приводит к снижению S до 316 и 395 $\text{м}^2/\text{г}$.



Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик модельных образцов, содержащих соду (%): а — 25; б — 10 (образцы «сухой» модели); в — 25; г — 10 (образцы «мокрой» модели).

Пропитка кремнезема раствором соды («мокрая» модель 25% соды) приводит к агрегации мелких сферических частиц (рис. 3а) в крупные агрегаты. В общем виде морфология этого образца подобна ереваниту-25, однако распределение кристаллов Na_2CO_3 менее однородно. Даже при самом тщательном перемешивании и пропитке кремнезема содовым раствором не удается получить той степени гомогенности, которая наблюдается у ереванитов и неоднородность распределения увеличивается при уменьшении содержания соды в смеси (ср. рис 2а-в, 3а, б). На это указывают и значения S . При одинаковом ходе кривых зависимости S от процентного содержания соды для ереванитов и модельных образцов (рис. 1, кр. 1,2) поверхность последних несколько больше и эта разность увеличивается с уменьшением содержания соды.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предложенный механизм структурообразования натриевых ереванитов. Основным фактором, определяющим высокую степень гомогенности смеси SiO_2 и

Na_2CO_3 в ереванитах, является среда—содовый раствор, из которого выделяется продукт. Так как однородность распределения компонентов по сравнению с искусственно приготовленными смесями значительно выше, применение ереванитов в производстве стекол более предпочтительно как в технологическом, так и в технико-экономическом отношении (ликвидируется ряд трудоемких операций приготовления шихты, ускорение варки шихты, улучшение качества стекол).

**ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԱՂՍՈՐԲՑԻՈՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԴԻՏ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ**

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼԻԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ և Մ. Ս. ԳԱՍՊԱՐԻԱՆ

Կատարված է նատրիումական երևանիտի կառուցվածքի ադսորբցիոն և էլեկտրոնա-մանրադիտակային հետազոտություն, ինչպես նաև տարբեր բանականությամբ աղայի յուսումնասիրություն տարբեր երևանիտների կմախքի կառուցվածքի վրա պարունակության փոփոխության ազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ նատրիումական երևանիտ-25-ը, իրենից ներկայացնելով սիլիկահողի և աղայի խառնուրդ, ունի կմախքի բիդիսպերս կառուցվածք, որտեղ Na_2CO_3 -ի խոշոր բյուրեղները լուրջ ձևով տեղավորված են սիլիկահողի կորպուսկուլար կառուցվածքի մեջ:

Աղայի լրիվ հեռացումը թթվային մշակման ճանապարհով նպաստում է տեսակարար մակերեսը 1,4-ից մինչև 440 մ²/գ մեծանալուն, որը, հավանաբար, կապված է խեմոսորբված նատրիումի հեռացման հետ:

ADSORPTION AND ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES OF YEREVANITE

M. G. MANVELIAN, E. B. HOVHANNISSIAN, K. B. HOVHANNISSIAN
and M. S. GASPARIAN

The adsorption and electron-microscopic studies of yerevanite has been performed. The influence of changes of carbonate content on the structural characteristics and on the skeleton formation of different yerevanites has been studied. It has been shown that yerevanite-25 which is a mixture of Na_2CO_3 and SiO_2 is a bidispersed skeleton formed by locally dispersed crystalline structures of Na_2CO_3 in silica structures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25, 111 (1948).
2. М. Г. Манвелян, Сб. Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюз. совещания, Ереван, 1964.
3. О. Б. Африкян, Канд. дисс., Ереван, 1969.

4. М. Г. Манвелян, Н. И. Кузьмина, В. А. Вирабян, *Стекло и керамика*, № 5, 24 (1964).
5. М. Г. Манвелян, С. Б. Бадалян, *Арм. хим. ж.*, 25, 75 (1972).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, *Арм. хим. ж.*, 26, 378 (1973).
7. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, *Колл. ж.*, 22, 672 (1960).
8. В. М. Лукьянович, Е. А. Леонтьев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 19; *ДАН СССР*, 103, 1093 (1955).
9. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, *Колл. ж.*, 28, 662 (1966).
10. А. П. Карнаухов, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 78.
11. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаэлян, А. Б. Налбандян, *Арм. хим. ж.*, 24, 1069 (1971).
12. А. П. Душина, В. Б. Алексовский, *Силикагель—неорганический катионит*, Госхимиздат, Л., 1963.