

## АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНЕЗЕМА—ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, Б. С. АРУТЮНЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН и Р. А. АБРАМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1976

Изучены адсорбционно-структурные характеристики кремнезема, получаемого при комплексной переработке нефелиновых сиенитов. Показано, что порошок кремнезема представляет собой полидисперсную систему, состоящую из агрегатов размером 100—2 мк. Основная масса порошка кремнезема ~ 88 вес.%—частицы размером 30—40 мк. Величина удельной поверхности составляет 349—523 м<sup>2</sup>/г и зависит от дисперсности выделенной фракции. В глобулярном скелете кремнезема со средними значениями объемов и диаметров пор 0,42 см<sup>3</sup>/г и 50 Å, соответственно, имеется ультрапористая структура—чрезвычайно тонкие поры молекулярных размеров, доступные в основном молекулам воды:  $s_{H_2O} = 788 \bar{v} 880$  м<sup>2</sup>/г.

Предложен возможный механизм образования ультрапор в глобулярном скелете кремнезема.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Одним из продуктов комплексной переработки нефелиновых сиенитов по способу [1] является аморфный порошкообразный кремнезем, выделяющийся из раствора метасиликата натрия при пропускании углекислого газа. В отличие от хорошо изученных силикагелей, получаемых из жидкого стекла и серной кислоты [2, 3], структура этого кремнезема до сих пор не исследовалась. В настоящей работе методами адсорбции и электронной микроскопии проведено изучение адсорбционно-структурных характеристик, а также фракционного состава кремнезема, получаемого по [1, 4].

В качестве объекта исследования был взят кремнезем опытно-заводского производства с содержанием примесей 10<sup>-3</sup> вес. % (в пересчете на Al, Fe, Ti, Cu и т. д.). Фракционирование проводилось методом седиментационного анализа в стандартных условиях (емкость 20×12 см, водная среда, 20°). Отбор фракций производился через 2, 4, 8, 40, 120 мин. и 24 часа. Каждая фракция просматривалась в оптическом микроскопе; подсчет частиц определенного размера производился с микрофотографий, полученных при 500-кратном увеличении. Электронно-микроскопическое исследование—просмотр самооттененных

платиной угольных реплик частиц порошка кремнезема, производился в электронном микроскопе УЭМВ-100В [5]. Удельная поверхность ( $s$ ) рассчитывалась по уравнению БЭТ [6] из изотерм адсорбции криптона, измеренных при температуре жидкого азота, а также паров метилового спирта и воды, снятых при  $25^\circ$  на адсорбционных вакуумных установках типа [7, 8]. Все образцы перед снятием изотерм адсорбции откачивались при  $200^\circ$  до прекращения натекания (остаточное давление в установках не более  $10^{-5}$  мм рт. ст.).

Статистическая обработка микрофотографий соответствующих фракций (рис. 1 а-г), представленная в виде кривых распределения количества частиц по размерам (рис. 2), показывает, что примененный нами метод разделения полидисперсной системы дает хорошие результаты, особенно при выделении тонкодисперсных фракций. Образцы 80- и 120-минутных фракций имеют пики с достаточно узким основанием.

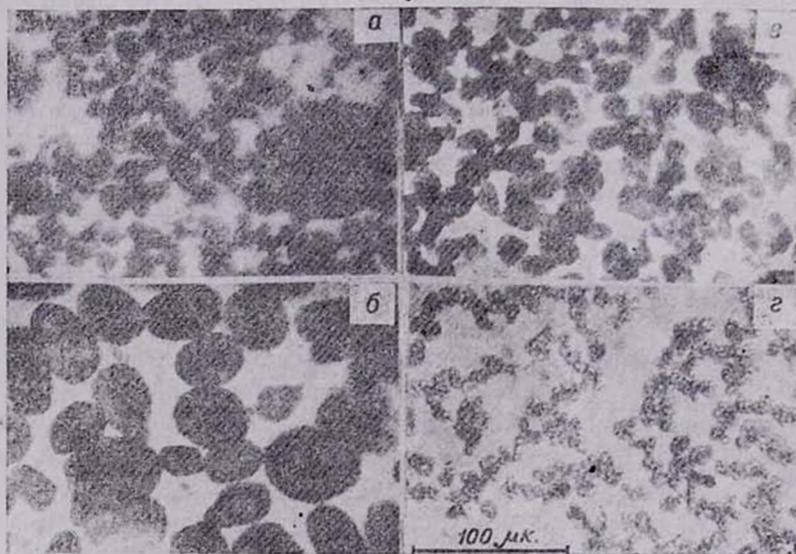


Рис. 1. Микрофотографии образцов: а — исходный кремнезем, б — двух-, в — сорока-, г — двадцатиминутные фракции. Увеличение в 500 раз.

В таблице приводятся некоторые структурные характеристики, рассчитанные из изотерм адсорбции криптона, метанола, воды, кривых рис. 2 и данных весового анализа.

Как видно из таблицы, основную массу порошка  $\sim 88$  вес. % составляют частицы размером  $30-40$  мк, незначительное количество частиц имеют размер  $15$  мк и меньше. Из рис. 1 а-г видно, что каждая частица в свою очередь состоит из нескольких, более мелких частиц. По значениям  $s$  выделенные фракции можно разделить на две группы. Первую группу составляют грубодисперсные образцы с  $s=350$  м<sup>2</sup>/г.

вторую—тонкодисперсные с размером частиц до 20 мк и меньше ( $510 \div 523 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $s=428 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходной полидисперсной системы кремнезема).

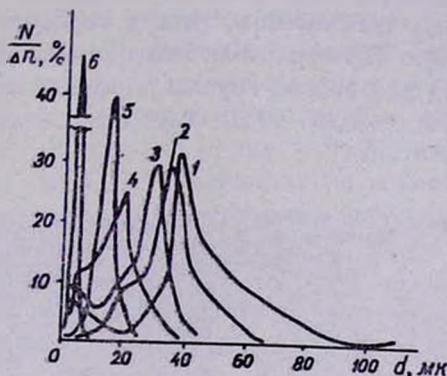


Рис. 2. Зависимость распределения частиц по размерам для образцов: 1 — двух-, 2 — четырех-, 3 — восьми-, 4 — сорока-, 5 — восьмидесяти-, 6 — стадвадцатиминутных фракций.

Таблица

Фракционный состав и величины удельной поверхности порошка кремнезема

№ образцов	Ф р а к ц и я	Количество фракции, вес. %	Эффективный размер частиц, мк	Величина удельной поверхности $s$ , $\text{м}^2/\text{г}$ по адсорбции		
				криптона	метанола	воды
1	Исходный кремнезем	—	—	428	508	788
2	2-минутная	47,8	40	349	392	671
3	4-минутная	26,5	38	365	404	678
4	8-минутная	14,2	30	368	469	684
5	40-минутная	8,6	20	510	512	780
6	80-минутная	1,5	15	513	524	787
7	120-минутная	0,6	5	508	521	798
8	24-часовая	0,4	2	523	540	880

\* Площадка  $\omega$ , занимаемая молекулами адсорбата в плотном монослое на поверхности предельно гидратированного кремнезема, принята равной для криптона  $21,5 \text{ \AA}^2$  [8], для метанола и воды  $25 \text{ \AA}^2$  [10], что соответствует  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 16,2 \text{ \AA}^2$  [9].

Зависимость величины  $s$  от дисперсности фракции заметна и при адсорбции паров метилового спирта и воды (табл.). Для кремнезема наблюдается несколько повышенная адсорбционная активность по отношению к метанолу (в основном первая группа образцов) и особенно к воде. Отношение  $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$  составляет 1,8—1,5.

Просмотр реплик в электронном микроскопе показал, что в целом кремнезем имеет неоднородное глобулярное строение скелета. На

снимке (рис. 3а) наряду с крупными глобулами  $D_{з.м.} \sim 100\text{--}150 \text{ \AA}$  видны более мелкие с  $D_{з.м.} \sim 70\text{--}50 \text{ \AA}$  и меньше; глобулы сгруппированы в агрегаты, что при общей плотной первичной упаковке придает некоторую рыхлость структуре. Грубодисперсные фракции имеют структуру, сходную с исходным кремнеземом, а для образцов 5—8 (рис. 3б) характерна несколько более плотная упаковка глобул с  $D_{з.м.} \sim 50 \text{ \AA}$ . Средний объем пор для первой группы образцов составляет примерно 0,44—0,48, для второй—0,30—0,35  $\text{см}^3/\text{г}$ , чему соответствуют  $d_{\text{пор}} = 50$  и  $30 \text{ \AA}^*$ .

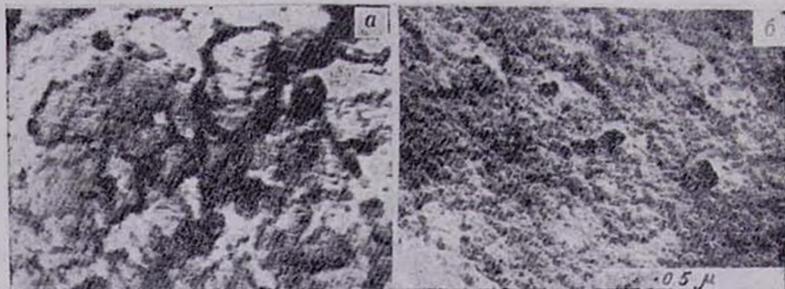


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик: а — исходный кремнезем, б — образец 120-минутной фракции.

Таким образом, исходная система содержит в себе кремнезем с двумя отличающимися структурами. Известно, что дисперсность кремнезема, а также величина  $s$ , плотность упаковки глобул и т. д. зависят от условий синтеза (рН среды, концентрации растворов и т. д. [2, 3]). Поэтому можно предположить, что кремнезем фракций 5—8 выделился в реакционной среде в несколько иных условиях, чем основная масса. В отличие от общепринятого способа получения  $\text{SiO}_2$ , где кислота сразу подается в раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (одновременное образование и рост частиц золя кремневой кислоты во всем объеме), в [1—4] кремнезем, точнее гидрогель кремневой кислоты, образуется постепенно по мере подачи углекислого газа (процесс завершается при 104—108% карбонизации). Здесь условия зарождения и роста частиц золя кремневой кислоты различны в каждый последующий момент. На первых стадиях карбонизации при высоких концентрациях  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и небольших кислого реагента ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ) количество выделившегося мономера недостаточно для образования золя кремневой кислоты. По мере подачи углекислого газа в объеме происходит накопление кремневых кислот, но, по-видимому, до 80—83% карбониза-

\* Объем пор определялся «эксикаторным» методом—выдерживанием образцов в парах бензола при постоянной температуре до постоянного веса (прекращение поглощения). Средний диаметр пор определялся из соотношения  $d_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{ср}}}{s_{\text{кр}}}$  [10], где  $V_{\text{ср}}$  — объем пор.

ции, степень полимеризации незначительна, т. к. раствор даже после длительного выдерживания остается прозрачным. Последующая незначительная добавка кислого реагента приводит к быстрому помутнению раствора, поэтому можно предположить, что золеобразование в этих условиях проходит на уровне зародышевых форм. На этом этапе процесс желатинизации—связывания частиц золя, может тормозиться еще и стабилизацией уже образовавшихся частиц (адсорбционно-сольватная оболочка вокруг частиц, которая не только приостанавливает дальнейший рост, но и препятствует их агрегированию)\*. В дальнейшем при достижении максимально возможной концентрации кремневых кислот (конечные значения карбонизации) возрастает степень их полимеризации и образования частиц золя. Последние, связываясь в пространственный полимерный каркас (процесс поликонденсации), выпадают в осадок в виде гидрогеля  $\text{SiO}_2$ . Так как этапы образования, роста и агрегации макромолекул  $\text{SiO}_2$  сопутствуют друг другу на протяжении всего процесса карбонизации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , то структура конечного продукта неоднородна. Очевидно, та небольшая часть порошка кремнезема,  $\sim 11$  вес.%, которой соответствует плотноупакованное, мелкоглобульное строение скелета, образовалась раньше основной массы в условиях, затрудняющих рост частиц золя.

Явление персорбции, выражающееся в большей адсорбции метанола и особенно воды, по сравнению с крупными молекулами криптона указывает на то, что, помимо крупных пор—пустот между контактирующими глобулами, в структуре кремнезема имеются чрезвычайно тонкие поры, доступные в основном молекулам воды и в меньшей степени более крупным молекулам метанола.

Криптон адсорбируется на поверхности глобул кремнезема, так же в основном и метанол. Небольшое расхождение в значениях  $s$  (табл.) можно объяснить тем, что часть ультрапор доступна и молекулам метанола. Молекула  $\text{CH}_3\text{OH}$ , вытянутая в направлении  $\text{OH}$  группы, при благоприятной ориентации к входу в ультрапору может частично проникать в нее гидроксильной группой. Небольшие по размерам молекулы воды не только адсорбируются на поверхности глобул, но и могут проникать в тонкие трещины—дефекты самой глобулы. Длительность процесса адсорбции паров воды указывает на большую линейную протяженность ультрапор, доступных воде. Если адсорбционное равновесие при адсорбции криптона на всех без исключения образцах достигалось за 45 мин., то в случае  $\text{CH}_3\text{OH}$ —за 1—2 часа.

---

\* Возникновение комплекса между электронодонорными атомами кислорода молекулы кислого реагента и водородом поверхностных  $\text{OH}$  групп [2]. С этой точки зрения избыточное количество  $\text{CO}_2 \sim 10$  вес.%, необходимое для полного выделения  $\text{SiO}_2$ , можно отнести в счет образования адсорбционно-сольватных оболочек.

а воды—в течение 10—70 час. (в зависимости от дисперсности образцов). В общей сумме дополнительная поверхность, образованная ультрапорами в глобулярном скелете кремнезема, составляет 360 м<sup>2</sup>/г, из них 280 м<sup>2</sup>/г—поверхность, доступная лишь молекулам воды.

В [11, 12] были получены веские экспериментальные доказательства в пользу существования ультрапор внутри глобул кремнезема, синтезированного или обработанного в определенных условиях. Ультрапора—пустота молекулярных размеров, может образоваться внутри глобулы кремнезема вследствие недостаточно полной полимеризации кремневых кислот (например, обрыв в полимерной цепи при включении в нее группы  $\text{>SiONa}$  и наращивание мономера  $\text{Si(OH)}_4$  в ином направлении).

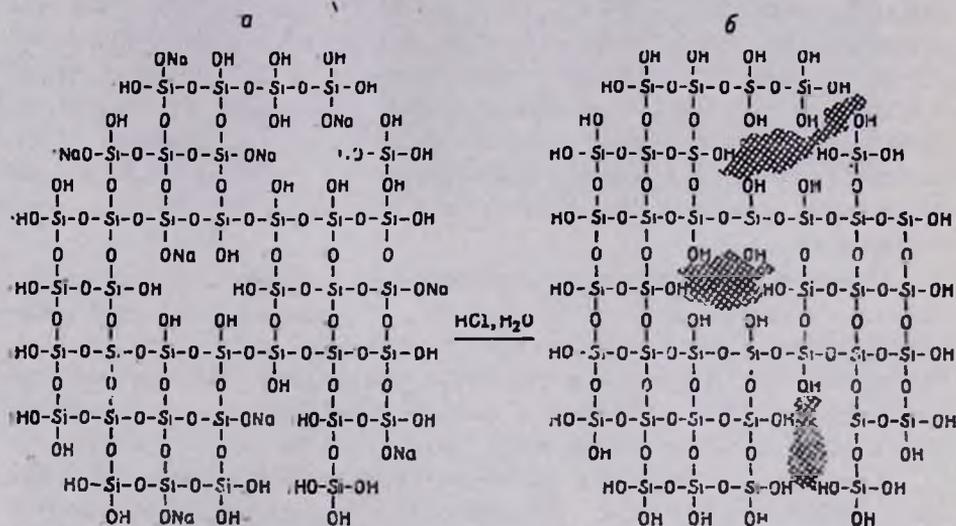


Рис. 4. Возможная схема образования ультрапор в долимерном каркасе глобулы кремнезема.

На рис. 4 схематически изображена глобула кремнезема с возможными обрывами в полимерной сетке. Отмывка—удаление иона натрия, приводит к образованию внутри глобулы пустот молекулярных размеров (рис. 4 б). Глубина обрыва полимерной цепи определяет при прочих равных условиях протяженность ультрапоры.

Кремнезем с чрезвычайно развитой ультрапористой структурой, выпускаемый ОЗ ИОНХ АН Арм.ССР, можно рекомендовать в качестве эффективного осушителя различных газообразных и жидких систем.

**ՆԵՖԵԼԻՆԱՑԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՑԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ  
ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԱԴՍՈՐՔՑԻՈՆ-ՍՏՐՈՒԿՏՈՐ  
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ  
և Ռ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային մշակման-  
ժամանակ ստացված սիլիկազողի ադսորբցիոն-ստրուկտուրային հատկու-  
թյունները: Յույց է տրված, որ սիլիկազողը իրենից ներկայացնում է պոլի-  
դիսպերս սիստեմ՝ կազմված 100—2 մկ շափսի ագրեգատներից: Սիլիկազողի  
փոշու հիմնական մասը  $\approx 88\%$  կազմում են 40—30 մկ մասնիկները:

Տեսակարար մակերեսի մեծությունը կախված է ֆրակցիայի մեծությու-  
նից, դիսպերսությունից և անջատված ֆրակցիաների համար կազմում է՝  
349—523 մ<sup>2</sup>/գ:

Սիլիկազողի գլոբուլյար կմախքի մեջ  $D_{\text{ե.հ.}} = 30-100 \text{ \AA}$  առկա են մո-  
լեկուլային շափերի ուլտրածակոտիներ, որոնց մեջ կարող են թափանցել  
հիմնականում ջրի մոլեկուլները ( $S_{\text{H}_2\text{O}} = 780-880 \text{ մ}^2/\text{գ}$ ):

Առաջարկված է սիլիկազողի գլոբուլյար կմախքի մեջ ուլտրածակոտի-  
ների առաջացման մեխանիզմը:

**INVESTIGATION OF ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS  
OF SILICA OBTAINED FROM A COMPLEX TREATMENT OF  
NAPHELINE SYENITES**

E. B. HOVHANNISSIAN, B. S. HAROUTYUNIAN, K. B. HOVHANNISSIAN  
and R. A. ABRAHAMIAN

Adsorption-structural characteristics of silica obtained from a complex treatment of a napheline syenites have been investigated. It was shown that the silica powder represents a polydispersed system consisting of aggregates of 100—2 microns. The main part (88%) of silica powder is composed of particles of 40—30 microns. The specific surface value depends on the dispersion of the fraction; for separated fractions it was found to be within the range of 349—523 m<sup>2</sup>/g.

In the globular skeleton of silica with a mean value of volume and diameter of pores equal to 0,43 cm<sup>3</sup>/g and 50 Å respectively, there exists a superporous structure of extremely fine pores of molecular size which are mainly accessible to water molecules with  $S_{\text{H}_2\text{O}} = 788-880 \text{ m}^2/\text{g}$ . A possible mechanism of superpore formation in the globular skeleton of silica has been suggested.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25 111, 1948.
2. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Стройиздат, М., 1959, стр. 58.
3. И. Е. Неймарх, Усп. хим., 25, 748 (1956).
4. М. Г. Манвелян, С. Б. Бадалян, Арм. хим. ж., 22, 943 (1969).
5. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 378 (1973).
6. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
7. А. В. Киселев, Т. А. Погосян, Колл. ж., 22, 314 (1960).
8. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).
9. W. D. Harkins, G. Yura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1362 (1954).
10. Курс физической химии под ред. С. Я. Герасимова, Госхимиздат, М., 1963, стр. 514.
11. Э. З. Высоцкий, М. В. Поляков, Колл. ж., 23, 255 (1961); ДАН СССР, 152, 1166 (1963).
12. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. А. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).