

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА
 АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
 КРЕМНЕЗЕМА—ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
 НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. С. АБАДЖЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Р. А. АБРАМЯН и
 Ш. С. ХАЧКАВАНКЦЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 IV 1976

Проведено адсорбционное, электронно-микроскопическое и спектральное исследование влияния гидротермальной обработки на адсорбционно-структурные характеристики кремнезема, получаемого при комплексной переработке нефелиновых сиенитов. Показано, что гидротермальная обработка тонкодисперсного порошка кремнезема с $s=428 \text{ м}^2/\text{г}$ приводит к значительному снижению поверхности до $57\text{—}22 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от температуры обработки. Снижение s связано с укрупнением частиц образующих глобулярный скелет кремнезема. Вместе с тем гидротермальная обработка способствует образованию чрезвычайно развитой ультрапористой структуры, доступной в основном молекулам воды. Максимально ультрапористая структура развивается при 170° , дальнейшее повышение температуры гидротермальной обработки снижает содержание ультрапор в кремнеземе. При 200° в аморфной массе кремнезема замечено образование кристаллов кварца.

Показано, что гидротермальная обработка способствует повышению химической однородности кремнезема.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 19.

Влияние гидротермальной обработки на адсорбционные свойства и строение скелета кремнезема рассматривалось в [1—3]. Однако кремнезем, получаемый по [4, 5], отличается по своим структурным характеристикам [6] от хорошо изученных силикагелей [7, 8]. И так как по технологической схеме для получения продукта определенного качества предусматривается гидротермальная обработка, представлялось интересным провести исследование влияния гидротермальной обработки на структуру этого кремнезема методами адсорбции, электронной микроскопии и спектрального анализа. Гидротермальная обработка кремнезема, ранее изученного в [6], проводилась в автоклаве, футерованном фторопластом при $160\text{—}200^\circ$. Удельная поверхность s рассчитывалась по уравнению БЭТ [9] из изотерм адсорбции криптона (при температуре жидкого азота), метилового спирта и воды (при комнатной температуре). Все образцы откачивались при 200° до прекращения натекания (остаточное давление в установке не более 10^{-5} мм. рт. ст.). Электронно-микроскопическое исследование проводилось

по методике [10]. Спектральный анализ проводился на спектрографе ИСП-22.

В табл. 1 приводятся условия обработки и основные результаты исследования.

Таблица 1

Влияние гидротермальной обработки на структуру кремнезема.
Продолжительность обработки 1,5 часа

№ образца	Условия обработки		Величина удельной поверхности по адсорбции, s , $\text{м}^2/\text{г}$			Соотношение величин удельной поверхности	
	температура, t , $^{\circ}\text{C}$	давление p , атм	криптона	метанола	воды	$s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$	$s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$
1	И с х о д н ы й		428	508	788	1,2	1,8
2	160	6	57	241	457	4,2	8,7
3	170	8	44	286	574	6,3	13,0
4	180	10	23	123	261	5,4	11,5
5	200	15	15	76	164	5,0	10,8

* Площадка ω , занимаемая молекулами адсорбата в плотном монослое на предельно гидратированной поверхности кремнезема, принята равной для криптона $21,5 \text{ \AA}^2$ [11], для метанола и воды 25 \AA^2 [12, 13], что соответствует $\omega_{\text{N}_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$ [14].

Как видно из табл. 1, гидротермальная обработка исходного кремнезема приводит к значительному снижению величины s , тем больше, чем выше температура обработки в автоклаве.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик исходного кремнезема (а) и геометрически модифицированных в автоклаве при 160° (б) и 180° (в).

Электронно-микроскопическое исследование исходного (рис. 1а) и геометрически модифицированных в автоклаве образцов показывает, что снижение s при гидротермальной обработке происходит в результате укрупнения частиц, образующих глобулярный скелет кремнезема. Так, обработка при 160° (рис. 1б) приводит к увеличению глобул более, чем в 3 раза (200—500 \AA , против 50—150 \AA —исходный кремнезем). При более высоких температурах обработки (образец 4, рис. 1 в)

снижение s происходит не только в результате укрупнения глобул, но и при их «срастании», что приводит к искажению сферической формы глобул. Упаковка глобул по сравнению с предыдущими образцами более рыхлая; на снимке видны широкие поры—пустоты (светлые участки). При 200° «срастание» глобул принимает массовый характер—на снимке (рис. 2а) видны неправильной формы крупные частицы, микрообласти плотной массы, на поверхности которых просматриваются рельеф глобул, а также образование, по форме напоминающее кристалл (в левом верхнем углу снимка). Хотя рентгенограмма образца 5* указывала на его общую аморфность, однако в ИК спектре после обогащения плавиковой кислотой появилась дублетная полоса в области $780, 800 \text{ см}^{-1}$, характерная для кварца [15] и отсутствующая в спектрах образцов 1—4 (рис. 3а б). На рис. 2 б приведена микрофотография образца 5 после обогащения—количество кристаллов по сравнению с рис. 2 а заметно увеличилось*.

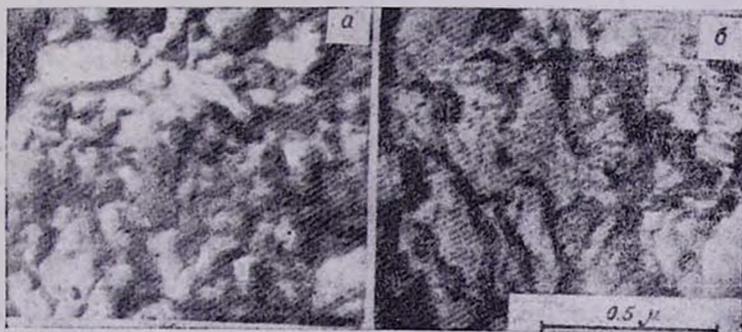


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик образца кремнезема геометрически модифицированного в автоклаве при 200° (а) и (б) — после обогащения плавиковой кислотой.

Сравнение величин s , рассчитанных из изотерм адсорбции криптона, метанола и воды, показывает, что гидротермальная обработка способствует образованию сильно развитой ультрапористой структуры [16], значительно большей, чем у исходного кремнезема [6]. О наличии ультрапористой структуры мы, как и в [6, 16], судили по сопоставлению величин s_{Kr} , $s_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}$. Если отношение $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$ для исходного кремнезема составляло 1,2 и 1,8, соответственно, то после гидротермальной обработки—4,2 и 8,7 (табл. 1, образец 2). Максимально развитую ультрапористую структуру, доступную в значительной степени и более крупным молекулам CH_3OH (по сравнению с молекулами H_2O), имеет образец 3, обрабо-

* Образец 5 выдерживался в растворе HF (1 г SiO_2 в течение 5 мин.; остаток примерно 0,2 г), затем промывался и высушивался. Более быстрое растворение аморфного SiO_2 по сравнению с кристаллическим приводит к обогащению образца 5 кристаллической фазой.

танный при 170°. При дальнейшем повышении температуры гидротермальной обработки наблюдается постепенное уменьшение ультрапористости.

Полученные данные показывают, что изменения в структуре кремнезема, получаемого по [4, 5] при гидротермальной обработке, происходят по механизму, предложенному и разработанному в [1—3]. Нагревание кремнезема в водной среде при высоких давлениях приводит к значительному увеличению растворимости SiO_2 [17]. В автоклаве протекают одновременно два параллельных процесса: с одной стороны, гидратация и деполимеризация кремнезема с образованием раствора монокремневой кислоты, с другой—полимеризация монокремневых кислот в сложные полимерные формы [18, 19] и осаждение их на поверхности более крупных глобул, термодинамически устойчивых в данных условиях (температура, давление). На поверхности крупных глобул образуется своего рода оболочка или «чехол» из приращенного кремнезема, что и приводит к увеличению их размера. В конечном итоге укрупнение глобул, осаждение кремнезема в зазорах между контактирующими глобулами приводит к «срастанию» множества глобул в крупные агрегированные образования. Такое перераспределение вещества, принимающее массовый характер при высоких температурах гидротермальной обработки, способствует структурным изменениям, наблюдаемым на электронно-микроскопических снимках.

При неравномерном, хаотическом осаждении и полимеризации кремневых кислот на поверхности крупных глобул возможен обрыв роста полимерной цепи в одном месте и наращивание ее в другом направлении, в результате чего могут возникать пустоты молекулярных размеров [16]. Определенную роль в образовании ультрапор может играть и чисто геометрический фактор. Осаждение молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ на поверхности глобул и в местах их контакта приводит к постепенному уменьшению зазоров между ними. В зависимости от количества осажденного кремнезема остающееся при этом свободное пространство, ранее макропора, может оказаться ультрапорой. Скорости «срастания» глобул и «зарастания» промежутков между ними зависят от концентрации кремневых кислот в растворе, т. е. от температуры гидротермальной обработки. Максимально развитую ультрапористую структуру имел образец 3 (170°). При дальнейшем повышении температуры обработки наблюдается постепенное уменьшение ультрапористости, что связано с полным «срастанием» нескольких глобул в крупные агрегаты (ср. рис. 1, 2). В [16] также было показано, что при определенных условиях гидротермальной обработки (250° и выше) ультрапористая структура в скелете кремнезема исчезает.

В условиях высоких концентраций $\text{Si}(\text{OH})_4$ и высоких давлений в автоклаве, по-видимому, происходит более плотное, упорядоченное осаждение молекул кремневой кислоты, что способствует не только уменьшению ультрапористости, но и образованию кристаллической фа-

зы. В [2] образование кварца отмечалось при 250° гидротермальной обработки силикагеля.

Сравнение полученных результатов с данными, относящимися к обычным силикагелям [2], показывает, что кремнезем, получаемый по способу [4, 5], имеет менее стабильную структуру. Так, для обычных силикагелей обработка при 180° приводит к сокращению s в 6 раз, в нашем случае s уменьшается более чем в 18 раз, при значительно меньшем времени обработки (1,5 часа против 4 час.). Более развита и ультрапористая структура: отношение s_{H_2O}/s_{K_2} для обычного силикагеля, обработанного при этой температуре, составляет 1,2, для кремнезема [4, 5]—11,5. Причиной меньшей стабильности изученного нами кремнезема являются, по-видимому, высокая степень чистоты исходного образца, более мелкодисперсная структура и наличие уже развитой ультрапористой структуры в исходном состоянии (рыхлая упаковка молекул $Si(OH)_4$ в полимерной сетке глобул кремнезема).

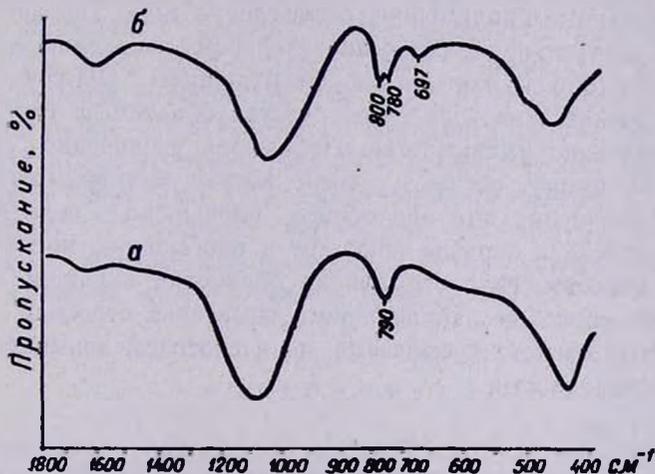


Рис. 3. ИК спектры поглощения исходного кремнезема (а), такой же спектр имели образцы 2—5 и геометрически модифицированного при 200° образца 5—после обогащения в плавиковой кислоте—(б).

Исходя из механизма геометрического модифицирования силикагелей в автоклаве, в основе которого лежит процесс деполимеризации—перехода в раствор молекул $Si(OH)_4$, можно было предположить, что такое перераспределение должно влиять не только на геометрию скелета образца, но в какой-то степени и на его химический состав. Действительно, как это видно из табл. 2, кремнезем, обработанный при 160°, содержит значительно меньшее количество красящих примесей по сравнению с исходным образцом. Исключение составляет Ti, для которого отмечается небольшое увеличение.

Таблица 2

Содержание примесей (вес. %) в исходном (1) и обработанном в автоклаве при 160° (2) образцах кремнезема*

№ образцов	Fe	Cr	Mn	Mg	Ti	Cu	Co, Ni
1	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	не обнаружено
2	$2 \cdot 10^{-4}$	не обнаружено	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	не обнаружено

* Приведены усредненные значения. Чувствительность спектрального анализа $5 \cdot 10^{-6}$ вес. %. Анализ проведен в ГОИ, производственно-техническом объединении „Рубин“ и в ИОНХ АН АрмССР.

При растворении SiO_2 вместе с молекулами $\text{Si}(\text{OH})_4$ в водный раствор переходят и примесные элементы в виде силикатного иона, либо находящиеся в кремнеземе в хемосорбированном состоянии (взаимодействие с поверхностными ОН-группами), либо непосредственно включенные в полимерную сетку глобул SiO_2 . Так как гидротермальная обработка приводит к значительному снижению s , а потому и уменьшению общего количества поверхностных ОН-групп, то вторичное включение этих элементов в состав образца за счет хемосорбции соответственно уменьшается. Небольшое увеличение содержания титана, по-видимому, связано с очень малой растворимостью его силикатного соединения, что при общем уменьшении содержания остальных примесей в образце приводит к обогащению кремнезема.

Таким образом, гидротермальная обработка является не только эффективным способом направленного изменения строения скелета и адсорбционных свойств кремнезема, но и способом повышения его химической однородности.

ՀԻԴՐՈՏԵՐՄԱԼ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԵՅՆԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻՆԵՒՏԵՆՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ ՍՏԱԹՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԱԴՍՈՐԲՅՑԻՈՆ-ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՐԱՋՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Ռ. Ա. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ և Շ. Ս. ԽԱԳԱՎԱՆՔՅԱՆ

Ադսորբցիոն, էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ, սպեկտրալ մեթոդներով ուսումնասիրված է հիդրոտերմալ մշակման ազդեցությունը նեֆելինային սինիտների վերամշակումից ստացված սիլիկահողի ադսորբցիոն-ստրուկտուր կառուցվածքի վրա: Ցույց է տրված, որ հիդրոտերմալ մշակումը կախված շերմաստիճանից բերում է տեսակարար մակերեսի մեծության զգալի իջեցման՝ 428 մ/գ-ից (ելանյութային սիլիկահող) մինչև 57—22 մ/գ:

Տեսակարար մակերեսի փոքրացումը կապված է սիլիկահողի գլոբուլյար կմախքը կազմող մասնիկների մեծությունից: Հիդրոտերմալ մշակումը հանգեցնում է սիլիկահողի ֆիմիական համասեռության մեծացման և ուլտրաժա-

կոտկենության, որի մաքսիմումը ստացվում է 170°-ում: Զերմաստիճանի հետագա բարձրացումը իջեցնում է ուլտրաձակոտկենությունը: 200°-ում հնարավոր է ամորֆ սիլիկահողում կվարցի առանձին բյուրեղների առաջացում:

THE INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TREATMENT ON THE ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SILICA OBTAINED FROM A COMPLEX TREATMENT OF NAPHELINE SYENITES

E. B. HOVHANNISSIAN, K. S. ABALIAN, K. B. HOVHANNISSIAN,
R. A. ABRAHAMIAN and Sh. S. KHACHKAVANKTSIAN

The effect of adsorption, electronmicroscopic and spectral investigation of a hydrothermal treatment on the adsorption-structural characteristics of silica obtained from a complex treatment of napheline syenites has been investigated. It has been shown that the hydrothermal treatment brings to a considerable decrease in the specific surface value, from 528 m^2/g in the initial silica to 50—22 m^2/g depending on the temperature. This decrease is connected with the particle size of silica forming the globular skeleton. The hydrothermal treatment brings at the same time to an increase in the chemical uniformity of silica and to the formation of an extremely developed superporous structure accessible mainly to water molecules. A maximum superporous structure is developed at 170°C. A further increase with temperature of the hydrothermal treatment lowers the superpore structure content in silica.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Акшинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, ЖФХ, 38, 488 (1964); 36, 1121 (1962); 37, 927 (1963).
2. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 662 (1966); 31, 388 (1969).
3. В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Колл. ж., 27, 279 (1965).
4. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаелян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 1069 (1971).
5. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, Ш. С. Хачкаванкцян, А. О. Оганян, Авт. свид. 2 111 1971.
6. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, (1976).
7. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремния и силикатов, Изд. ИЛ, М., 1959, стр. 10, 92, 137.
8. И. Е. Неймарк, Усп. хим., 25, 748 (1956).
9. Курс физической химии, под ред. С. Я. Герасимова, Изд. Госхимиздат, М., 1963, стр. 446.
10. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
11. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).

12. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Колл. ж., 23, 553 (1961).
13. А. В. Киселев, Л. Я. Соболева, ЖФХ, 32, 49 (1958).
14. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Изд. «Мир», 1970, стр. 83.
15. Н. Манке, Mineralspetren, Bd. I, 1962; Bd. II, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
16. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. Я. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).
17. G. C. Kennedl, Econ. Geol., 45, 629 (1950).
18. М. М. Пирютко, Изв. АН СССР ОХН, 8, 894 (1959); 4, 217 (1958).
19. Е. Н. Егорова, Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, Изд. АН СССР, М—Л., 1959.