

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.23

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НАТРИЕВОГО ЕРЕВАНИТА-10

М. Г. МАНВЕЛЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1977

Проведено электронно-микроскопическое исследование процесса спекания натриевого ереванита-10—продукта комплексной переработки нефелинового сиенита. Показано, что спекание ереванита-10 проходит по механизму, общему для корпускулярных систем, но значительно быстрее и при более низких температурах, чем обычно чистый кремнезем. Интенсивное объемное спекание и стеклование ереванита-10 начинается при $t > 700^\circ$; при этой же температуре наблюдается образование кристаллического SiO_2 .

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 18.

Термическая обработка ксерогелей, в частности силикагелей, предварительно пропитанных солями щелочных и щелочноземельных элементов [1, 2]—один из эффективных способов получения адсорбентов и носителей с малой поверхностью и широкими порами. В этом отношении определенный интерес представляет новый силикатный материал—натриевый ереванит-10, получаемый при комплексной переработке нефелинового сиенита [3]. Химический состав ереванита-10 в пересчете на сухое вещество (вес %): SiO_2 —90, Na_2CO_3 —10, примеси—10⁻³. Сода частично находится в хемосорбированном состоянии — $\text{Si}-\text{ONa}$ [4].

Распределение соды в ереваните-10 более однородно, чем в случае самого тщательного перемешивания (или пропитки) кремнезема с содой. В ереваните-10 сода покрывает поверхность глобул кремнезема тонкой оболочкой [4].

Термическая обработка тонкодисперсного порошка ереванита-10 опытно-заводского производства проводилась в интервале $200 \div 1300^\circ$ в течение 4 час. Структура полученных образцов исследовалась методами адсорбции (расчет величин удельной поверхности по БЭТ, изотерм адсорбции криптона [5]), электронной микроскопии [6] и ИК спектроскопии [7].

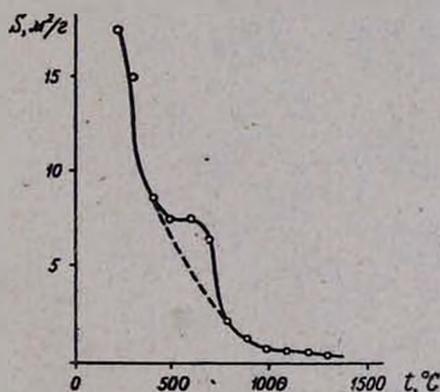
Основные результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Влияние термической обработки на структурные характеристики натриевого ереванита-10

Температура, °С	Величина удельной поверхности, м ² /г	Наблюдаемая структура по данным	
		электронной микроскопии	ИК спектроскопии
	исходный 17,6	глобулярная ($D_{\text{в. м.}}$ 50—100 Å), содовый покров	аморфный, Na ₂ CO ₃
400	8,5	агрегированная корпускулярная ($D_{\text{в. м.}}$ 600 Å)	.
600	7,6	.	аморфный, SiO ₂
700	6,2	губчатая, широкопористая	.
800	2,2	грубодисперсная, рыхлоупакованная	.
900	1,4	рельефная, расплывшаяся масса	.
1000	0,56	плотная масса, игольчатые кристаллы	кристобалит
1300	0,27	плотная масса, гексагональные и игольчатые кристаллы	.

Как видно из таблицы, уже при 400° поверхность ереванита-10 сокращается в 2 раза. Следующее, более резкое сокращение S происходит при 800° ($S=2,2$ м²/г), а при $t \geq 1000^\circ$ поверхность ереванита-10 почти полностью спекается.

Рис. 1. Кривая зависимости S от t прогрева натриевого ереванита-10.

Приведенная на рис. 1 кривая зависимости S от t прогрева ереванита-10 несколько отличается от соответствующих кривых, полученных для чистого кремнезема, для которых характерно линейное падение S с ростом t [18]. Здесь же в интервале 400—700° наблюдается почти горизонтальный ход кривой, указывающий на термостабильность поверхности. Лишь при $t > 800^\circ$ восстанавливается характерный для SiO₂ вид кривой.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки образцов 1—8.



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки угольных реплик с поверхности частиц порошка исходного ереванита-10 (а) и образцов, прогретых при: б—400, в—700, г—800, д—900, е—1000, ж, з, и—1300°.

Исходный ереванит-10 имеет мелкоглобульное строение скелета (рис. 2а), размер глобул 50—100 Å (просматривается сквозь пленку—содовую оболочку [4]). Прогрев при 400° приводит к значительному уплотнению структуры, деформации и «срастанию» глобул в цепочки и агрегаты (рис. 2 б). Пленка, заметная на рис. 2 а, здесь отсутствует.

Примерно такая же картина, но с большим числом агрегированных образований, наблюдалась при просмотре образца 3. Термическая обработка при 700° приводит к образованию широкопористой структуры (поры—светлые участки между «сросшимися» агрегатами $D_{\text{н.н.}} \sim 1000\text{—}1500 \text{ \AA}$). При 800° образуется рыхлоупакованная грубодисперсная структура, состоящая из плотных слоистых агрегатов размером $15\text{—}40 \text{ мик}$ (такого же порядка зазоры—пустоты между ними, рис. 2 г). В ереваните-10, прогретом при 900° (рис. 2 д), наряду с грубодисперсной структурой видны микрообласти расплывшейся рельефной массы, напоминающей губчатые стекла. При 1000° глобулярный скелет ереванита-10 спекается в стеклообразную массу, на поверхности которой (в углублениях) наблюдаются игольчатые кристаллы ($l = 1000\text{—}1500 \text{ \AA}$), число которых с дальнейшим ростом температуры увеличивается, и на микрофотографии образца 8 (1300°) уже видны упакованные в пачки игольчатые и большое количество очень мелких плоских кристаллов (в левом верхнем углу рис. 2 ж). На рис. 2з приведены отдельные микрообласти поверхности скола образца 8, снятые при большем электронно-оптическом увеличении (видны длинные кристаллы и кристаллы гексагональной формы). Визуально наблюдается спекание тонкодисперсного порошка ереванита-10 в крупку (при $700\text{—}900^\circ$), а затем при дальнейшем повышении t —в прозрачную стеклообразную массу.

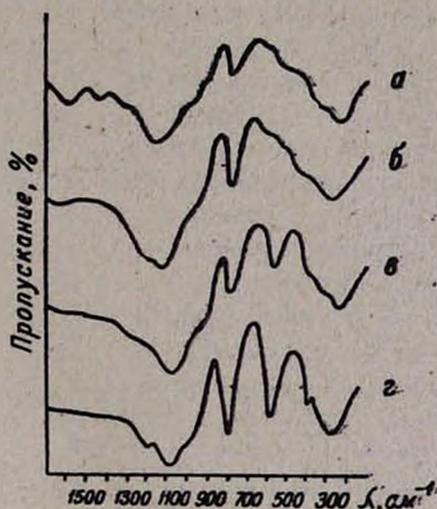


Рис. 3. ИК спектры исходного натриевого ереванита-10 (а) и образцов; прогретых при: б — 600° , в — 700° , г — 1300° .

Согласно данным ИК спектроскопии, уже при 700° в ереваните-10 наблюдается образование кристаллической SiO_2 —квистобалита (рис. 3, кр. г, полосы $795, 623 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний Si—O—Si связи кремнекислородных тетраэдров в:

решетке кристобалита [7]*). ИК спектры исходного и пропегнутых до 600° образцов ереванита-10 в целом идентичны (рис. 3, кр. а, в) и соответствуют спектру аморфной SiO₂ (валентные колебания Si—O—Si связи при 800 см⁻¹ [7]). В спектре образца 3, по сравнению с исходным ереванитом-10, отсутствуют лишь слабовыраженное плечо при 885 см⁻¹ и полоса 1450 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания >C=O связи [9]). Интенсивность этих полос постепенно уменьшается с ростом *t* прогрева. Против ожидания, ИК спектр образца 8 (рис. 3, кр. г) показал, что при 1300° в ереваните-10 образуется только кристобалит, в то время как на микрофотографиях (рис. 2 ж, и) видны кристаллы различной формы.

Длинные игольчатые кристаллы кристобалита были получены и в [10, 11]. Что касается кристаллов гексагональной формы, то их можно отнести к кварцу или тридимиту, скорее всего к тридимиту, т. к. известно, что присутствие Na⁺ в кремнеземе способствует образованию именно тридимита. Отсутствие характеристических полос тридимита (или кварца) в ИК спектре образцов, по-видимому, связано с неоднородностью распределения кристаллов, их небольшими размерами и, возможно, меньшим содержанием по сравнению с кристаллами игольчатой формы. Можно надеяться, что применение других более чувствительных методов исследования, даст возможность точно идентифицировать эти кристаллические образования. Образование кристаллической SiO₂ отмечалось и на рентгенограммах.

Полученные результаты показывают, что спекание ереванита-10 проходит по механизму, общему для корпускулярных систем [11—13] с характерным двухэтапным спеканием. Первый этап—низкотемпературное поверхностное «срастание» элементов структуры (в данном случае глобул)—результат диффузии вакантных мест из объема глобулы к поверхности и прежде всего к поверхности их контакта [13]); второй—высокотемпературное объемное сплавление глобул как следствие перехода из твердого в вязкотекучее состояние [12].

Именно такое поверхностное «срастание» глобул, вызывающее сокращение поверхности ереванита-10 в 2 раза, наблюдается на рис. 2 б. С повышением температуры прогрева «срастание» глобул и их агрегация увеличиваются, поэтому следовало ожидать еще большего сокращения *S*. Однако, как уже отмечалось, повышение *t* до 400—700° не вызывает заметного уменьшения *S* (по сравнению с предыдущими образцами).

Тонкодисперсное распределение Na₂CO₃, очевидно, способствует твердофазному взаимодействию с SiO₂ уже при относительно невысоких температурах. Интенсивность полос деформационных и валентных

* Такие же спектры были получены для образцов 5—7; с повышением температуры прогрева интенсивность полос возрастает. В ряде случаев наблюдались слабые полосы при 500—600 см⁻¹, не относящиеся к кристобалиту.

колебаний >C=O связи в ИК спектре ереванита-10 постепенно, по мере повышения температуры прогрева, уменьшается и при 700° эти полосы отсутствуют. Выделение CO_2 уже при $300\text{--}350^\circ$ из ереванитов-25 и 10 отмечалось и в [14], в которой было проведено сравнительное исследование спекания натриевых ереванитов и смеси кварцевого песка с содой. Было показано, что стеклообразование в ереванитах происходит при t на $100\text{--}200^\circ$ ниже, чем в соответствующих смесях песка с содой.

Очевидно, термическая обработка ереванита-10 сопровождается постепенной «заменой» содовой оболочки на поверхностное силикатное соединение типа $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ [15] (где $n=1\text{--}3$, с ростом t прогрева и более глубоким продвижением Na^+ в объем глобулы SiO_2 $n\rightarrow 3$). Энергичный ход твердофазной реакции между аморфной SiO_2 и Na_2CO_3 в ереванитах при $400\text{--}700^\circ$ отмечался и в [14]. Поверхности чистой соды и, например Na_2SiO_3 , равны $0,44$ и $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Естественно, что образование силиката натрия—своего рода «очищение» поверхности глобул аморфной SiO_2 от Na_2CO_3 , должно вызывать увеличение S . Очевидно, сокращение поверхности ереванита-10 при $400\text{--}700^\circ$ («срастание» и агрегирование глобул) компенсируется приростом S за счет «очистки» поверхности от содовой оболочки (см. ИК спектры). Такое же явление наблюдалось в [16] при термической обработке метасиликата кальция, содержащего CaCO_3 .

Второй этап спекания—объемное слияние глобул (частичное или полное), происходит уже при $t \geq 700^\circ$ (в случае чистого кремнезема при $t \geq 1000^\circ$ [11]). Внедрение катиона в полимерную структуру кремнезема (расщепление Si-O-Si связей [17, 18]) способствует более быстрому переходу твердого вещества в вязкотекучее состояние. Объемное спекание ереванита-10 сопровождается почти полным спеканием поверхности. В вязкотекучем состоянии становится возможной ориентированная перестройка кремнекислородных тетраэдров—образование и рост кристаллической SiO_2 (вначале в поверхностном, а затем и объемном расплаве). Образование кристобалита, по-видимому, связано с тем, что внедрение Na^+ в полимерную структуру SiO_2 изменяет длину связи Si-O , приближая ее к кристобалиту [17].

**ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԵՐԵՎԱՆԻՏ-10-Ի ԵՌԱԿԱԼՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ-ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ և Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ և ադսորբցիոն մեթոդներով ուսումնասիրված է նեֆելինային սինթետիկ կոմպլեքսային վերամշակումից ստացված նոր սիլիկատային նյութի՝ նատրիում-երևանիտ-10-ի եռակալման պրոցեսը: Ցույց է տրված, որ $200\text{--}1300^\circ$ սահմաններում թեր-

միկ մշակումը երևանիտ-10-ի մակերեսը 17,6 մ²/գ-ից փոքրանում է մինչև 0,27 մ²/գ:

Երևանիտ-10-ի եռակալումը ընթանում է կորպուսկուլյար կառուցվածքների ընդհանուր սխեմայով, բայց ավելի ինտենսիվ:

Երևանիտ-10-ի գլոբուլային կառուցվածքի ծավալային եռակալումը սկսվում է 700°-ում և ուղեկցվում է լայնածակոտկեն կառուցվածքի գոյացումով, որի $S=6,2$ մ²/գ: Այդ նույն ջերմաստիճանում նկատվում է ամորֆ SiO₂-ի անցումը բյուրեղայինի:

ELECTRON-MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE CAKING PROCESS OF SODIUM EREVANITE-10

M. G. MANVELIAN and K. B. HOVHANNISSIAN

The caking process of the new silicate material sodium erivanite-10 obtained from a complex treatment of the napheline syenites has been investigated by methods of electronic microscopy, infrared spectroscopy and adsorption. It was shown that thermal treatment at an interval of 200—1300°C led to a surface reduction of erivanite-10 from 17,6 to 0,27 m²/g depending on the temperature of treatment. The caking process of erivanite-10 proceeded in a manner similar to corpuscular structures but was more intensive. The volume caking of the globular structure of erivanite-10 began at 700°C and led to the formation of a wide-porous structure with $S=6,2$ m²/g.

Amorphous SiO₂ was transformed into the crystalline state at the same temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Бебрис, А. И. Брук, Д. А. Вяхирев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Колл. ж., 34, 491 (1972).
2. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, Изд. «Наука», М., 1967.
3. М. Г. Манвелян, Сб. Химия и технология глиннозема, Тр. Всесоюз. совещ., Ереван, 1964, стр. 427.
4. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, М., 1973, стр. 108, 198.
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
7. Н. Моенке, Mineralspektren, Bd. I, Bd. II, 1962, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
8. Г. К. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова, Е. А. Сысоева, ЖФХ, 31, 1448 (1957).
9. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 136.
10. О. М. Flörke, Z. Kristallogr., 118, 470 (1963).

11. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95, (1967); 30, 232 (1968).
12. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и техн. физика, 18, 29 (1948).
13. В. Я. Пинес, Усп. физ. наук, вып. 4, 501 (1954).
14. М. Г. Манвелян, К. А. Костанян, А. А. Маркарян, Изв. АН Арм.ССР, № 3, 291 (1963).
15. М. А. Матвеев, А. И. Рабухин, ЖВХО, 8, 205 (1963).
16. Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, К. В. Цаканян, Ж. В. Габриелян, Арм. хим. ж., 30, 150 (1977).
17. I. I. Friplat, A. Leonard, N. Barake, Bull. soc. chim. France, № 1, 122 (1962).
18. T. L. Davis, J. P. Mirth, J. Appl. Phys., 37, 2112 (1966).