

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. М. ДЖИГИТ, А. В. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ
ГИДРАТА ОКСИ КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 I 1950)

В наших прежних работах ^(1, 2) по изучению системы $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ было показано, что силикагель и активные добавки к цементу (различные образцы трепелов) сорбируют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов таким образом, что первичный поверхностный хемосорбционный процесс постепенно переходит в объемный с образованием новой твердой фазы — гидросиликата кальция. Этому переходу поверхностной сорбции в объемную соответствует изменение формы сорбционной изотермы от первоначальной изотермы, имеющей обычный для адсорбции вид, к изотерме, перпендикулярной оси концентраций, что указывает на инвариантность концентрации, т. е. на выпадение одной степени свободы благодаря появлению новой твердой фазы — гидросиликата кальция. Только после полного превращения силикагеля в гидросиликат кальция число фаз снова уменьшается и становится возможным увеличение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в равновесной системе.

Представляло существенный интерес выяснение вопроса о влиянии структуры исходного кремнезема на процесс сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов. С помощью развитого нами адсорбционно-структурного метода исследования высокодисперсных тел ^(3, 4) мы смогли показать, что силикагели и активные добавки к цементу, представляющие природные сорбенты типа силикагеля, сильно различаются по своей структуре. Можно было ожидать, что это различие приведет к существенному различию в скорости сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов этими веществами.

Для исследования мы выбрали два образца силикагеля, резко отличающиеся по своей структуре, оба однороднопористые — наиболее крупнопористый (второй структурный тип по нашей классификации ^(3, 4)) и наиболее тонкопористый (третий структурный тип). Однородно-крупнопористый образец был специально приготовлен в лаборатории И. Е. Неймарка * в Институте физической химии Украинской Академии наук и являлся наиболее крупнопористым из всех известных нам образцов силикагеля второго структурного типа. Однородно-тонкопористый образец был описан ранее ⁽⁵⁾.

Для исследования структуры этих образцов были сняты изотермы сорбции различных паров на адсорбционной установке с сорбционными весами.

На рис. 1 сопоставлены адсорбционно-десорбционные изотермы для паров гептана на выбранных образцах силикагеля, откачанных при 300° . Из рисунка видно, что в случае крупнопористого силикагеля основное количество пара сорбируется в последующем процессе капиллярной

* За предоставление образца авторы выражают И. Е. Неймарку благодарность.

конденсации, сопровождаемой сорбционным гистерезисом, в то время как в случае тонкопористого силикагеля поры плотно заполняются уже в первичном адсорбционном процессе, и капиллярной конденсации практически не происходит.

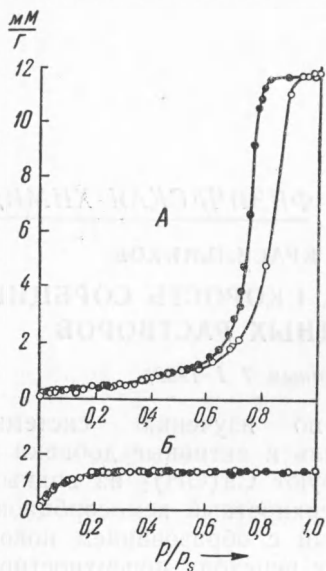


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров гептана при 20° на крупнопористом (кривая А) и мелкопористом (кривая Б) силикагелях. Черные точки — десорбция

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ различной концентрации готовились путем разбавления исходного насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водой, освобожденной от CO_2 . Навески сорбентов помещались в стеклянные ампулки, которые продувались лишенным CO_2 воздухом, заполнялись соответствующими растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, запаивались и встряхивались. По истечении заданного времени встряхивания ампулки отстаивались, вскрывались, и пипеткой отбирались пробы прозрачного раствора на анализ (1).

Полученные результаты изображены на рис. 3. На оси ординат нанесены величины сорбции, выраженные в м-экв/г, на оси абсцисс — концентрации растворов после вскрытия ампул. Все точки, соответствующие одной начальной концентрации, ложатся на одну прямую, которая соединяет точку на абсциссе, выражающую исходную концентрацию залитого раствора, с точкой на ординате, вычисленной в предположении полного извлечения всего $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из раствора.

На рис. 3 видно чрезвычайно сильное влияние размеров пор силикагеля на кинетику сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В случае крупнопористого силикагеля уже в течение первого часа заметно проявление объемного поглощения, приводящее к искажению первичной изотермы адсорбции. С те-

На рис. 2 сопоставлены соответствующие кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов.

Перед опытами по сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов образцы силикагелей растирались в ступке и просеивались через сито с 4900 и с 10 000 отверстиями на 1 см²; для работы использовались одинаковые фракции, а именно, остатки на сите 10 000 отверстий на 1 см². Образцы прокаливались в печи при 350° в течение 4 час. и сохранялись в запаянных ампулках.

Для изучения кинетики сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов ставились серии опытов, определяющие изотермы сорбции для соответствующего промежутка времени. С целью получения сравнимых результатов по обоим образцам силикагеля для изотерм различных сроков всегда использовались определенные соотношения между навеской сорбента, объемом и концентрацией раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Каждая серия опытов для соответствующих сроков начиналась и заканчивалась одновременно. Растворы

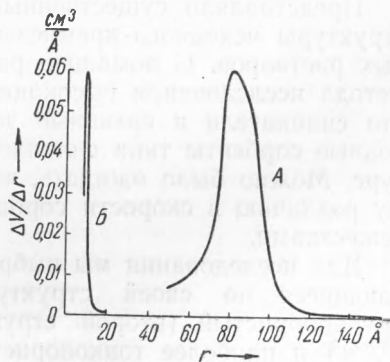


Рис. 2. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов для силикагелей разной структуры. Кривая Б — для мелкопористого (вычислено из изотермы десорбции паров воды), кривая А — для крупнопористого (вычислено из изотермы десорбции паров гептана)

чением времени изотерма быстро распрямляется, за одни сутки принимает уже почти вертикальное положение, а через 1 мес. полностью соответствует равновесию трех объемных фаз: остатка исходной твердой фазы — силикагеля $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, новой твердой фазы — силиката кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ и водного раствора. В крупных порах этого силикагеля быстро происходит диффузия нужного для реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а образующийся осадок гидросиликата не препятствует доступу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к поверхности непрореагировавшего силикагеля.

В случае же тонкопористого силикагеля, несмотря на большую удельную поверхность, процесс сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно затрудняется. Из рис. 3 видно, что в течение 1 мес. сорбция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ продвинулась весьма незначительно, особенно в области высоких концентраций. В случае тонкопористого силикагеля образующийся в результате реакции рыхлый осадок гидросиликата кальция плотно забивает тонкие поры, прекращая или сильно затрудняя диффузию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из раствора к скелету силикагеля.

Природные кремнегели различной структуры ведут себя в общем сходным образом.

Полученные нами результаты показывают, что скорость сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов кремнегелями в сильнейшей степени зависит от структуры последних. Структура природных кремнегелей должна быть принята во внимание при оценке их активности как добавок к цементам.

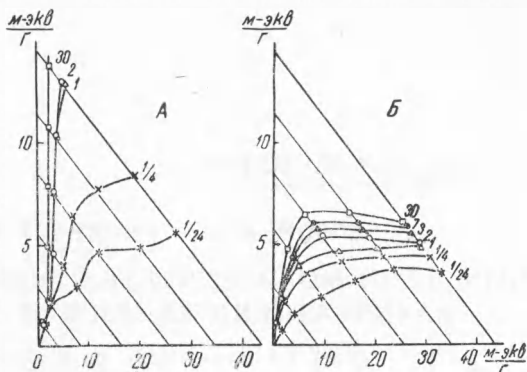


Рис. 3. Изотермы сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из водных растворов крупнопористым (кривая А) и мелкопористым (кривая Б) образцами силикагелей. Цифры у кривых выражают продолжительность опыта в сутках

Государственный всесоюзный
научно-исследовательский институт
цементной промышленности,
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова и
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Г. Красильников и А. В. Киселев, ЖФХ, 18, 527 (1944).
² К. Г. Красильников и А. В. Киселев, Сборн. научных работ по вяжущим материалам, М., 1949. ³ А. В. Киселев, Вестн. МГУ, № 11 (1949). ⁴ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). ⁵ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева и Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649 (1948).