

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 <sup>(1, 2)</sup> 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 <sup>(3, 4)</sup> 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 <sup>(3, 4)</sup>) 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 <sup>(5)</sup>.

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  $300^\circ$ . 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.

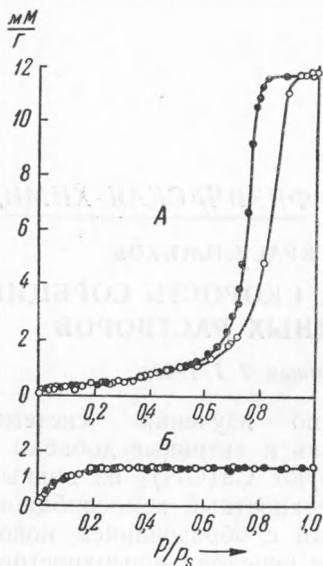


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров гептана при 20° на крупнопористом (кривая А) и мелкопористом (кривая В) силикагелях. Черные точки — десорбция

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  различной концентрации готовились путем разбавления исходного насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  водой, освобожденной от  $\text{CO}_2$ . Навески сорбентов помещались в стеклянные ампулки, которые продувались лишенным  $\text{CO}_2$  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  $1 \text{ см}^2$ ; для работы использовались одинаковые фракции, а именно, остатки на сите 10 000 отверстий на  $1 \text{ см}^2$ . Образцы прокачивались 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

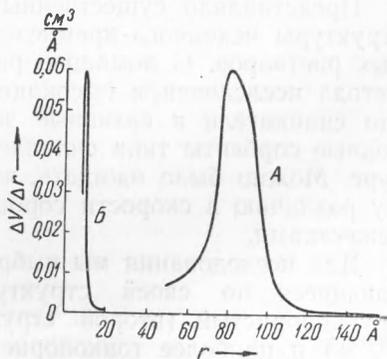


Рис. 2. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов для силикагелей разной структуры. Кривая В — для мелкопористого (вычислено из изотермы десорбции паров воды), кривая А — для крупнопористого (вычислено из изотермы десорбции паров гептана)

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.

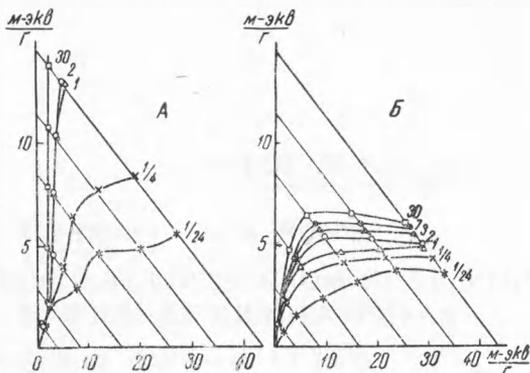


Рис. 3. Изотермы сорбции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из водных растворов крупнопористым (кривая А) и мелкопористым (кривая Б) образцами силикагелей. Цифры у кривых выражают продолжительность опыта в сутках

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

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