

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. НИКИТИН

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОКАЛЕННЫХ ОКИСЛОВ
КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 IV 1953)

Изучению химического взаимодействия окислов кальция и магния с различными парами и газами посвящено большое число работ, однако физическое сорбирование этими окислами изучено сравнительно мало (¹⁻⁵). Между тем, знание сорбционных свойств дает возможность производить вычисление поверхности и размеров пор, что исключительно важно для исследования процесса спекания окислов.

Исследуемые образцы гидроокисей кальция и магния получались прокаливанием карбонатов с последующим выдерживанием полученных окислов в атмосфере насыщенного водяного пара в течение 30 дней. Полученные образцы прокаливались при различных температурах в течение 1 часа, после чего переносились в сорбционную установку для производства опыта. Сорбционные измерения препаратов, прокаленных до 800°, производились весовым путем при помощи пружинных кварцевых весов, препараты, прокаленные выше 800°, настолько утрачивали свою активность, что для исследования их сорбционных свойств потребовалось применение более чувствительного объемного метода. Во всех случаях до начала сорбционных измерений производилось вакуумирование пространства, окружающего препарат, до давления 10^{-5} мм рт. ст. В период вакуумирования препарат обогревался при температуре 400°. В том случае, когда измерялась сорбционная способность препарата, прокаленного ниже 400°, температура обогрева соответственно снижалась.

На рис. 1 представлены сорбционные ветви изотерм сорбции паров этилового спирта окисью кальция, прокаленной до различных температур. Все кривые для наглядности объединены на представленном чертеже, где отложены: по оси *X* — относительное давление пара, по оси *Y* — сорбированное количество этилового спирта в см³ жидкого спирта на 1 г сорбента, по оси *Z* — температура предварительного прокаливания. На рис. 1 десорбционные ветви для краткости не приведены. Все полученные изотермы сорбции имеют S-образный вид с характерным прямолинейным участком при небольших и средних относительных давлениях.

Сорбционная способность сорбента, прогретого при 25—250°, по мере опорожнения весьма тонких пор постепенно повышалась. Максимальной сорбционной способностью обладал препарат, прогретый в вакууме при 300°. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при этой температуре сорбент представляет собой аморфную гидроокись кальция; нагревание до более высоких температур приводит к быстрой кристаллизации.

Необходимо отметить, что сорбционные свойства прокаленного препарата находятся в тесной связи с процессом его обезвоживания. Потеря влаги при прокаливании (рис. 3, кривая *W*) регистрировалась при помощи тех же весов, которые служили для сорбционных измерений. Образец

помещался внутри кварцевой сорбционной трубки, на которую надевалась хорошо термостатированная небольшая печь; обогрев производился при непрерывной работе двух ртутных диффузионных насосов. Найденная потеря в весе выражалась в см^3 влаги на 1 г абс. сух. окиси кальция.

Из рис. 3 видно, что в интервале температур 20—200° содержание влаги остается почти неизменным; состав сорбента достаточно точно передается формулой $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При 250—300° имеет место потеря структурной воды гидроокиси кальция; дегидратация сорбента сопровождается резким повышением его сорбционной способности. Последние следы влаги удерживаются в окиси кальция даже при температуре красного каления. Таким образом, в процессе прокаливания гидроокиси кальция имело место изменение качества ее поверхности, обусловленное потерей структурной воды.

Распределение пор в прокаленной до различных температур окиси кальция, вычисленное на основании изотерм сорбции, представлено на пространственном чертеже (рис. 2). По осям отложены: по оси X — эффективный радиус пор в А ; по оси Y — величина $\Delta V/\Delta r$, т. е. объем пор, приходящийся на радиус r ; по оси Z — температура прокаливания.

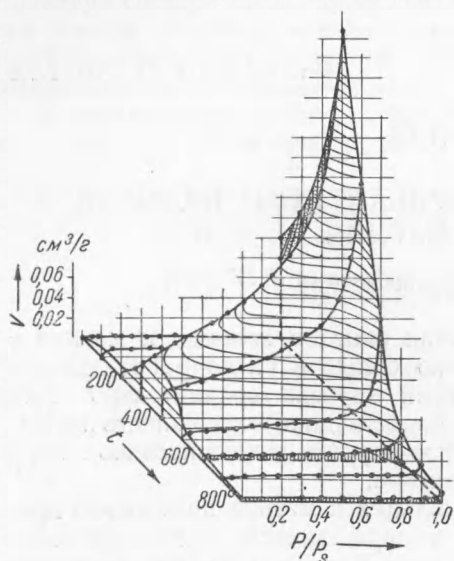


Рис. 1. Изотермы сорбции паров этилового спирта окисью кальция

Характерно, что объем пор, размеры которых приближаются к молекулярным, значительно превосходит объем, занимаемый всеми прочими порами. По мере нагревания гидроокиси кальция от 25 до 300° наблюдается быстрое увеличение ее пористости; при дальнейшем повышении температуры, вследствие начавшегося процесса спекания, наблюдается смыкание наиболее тонких пор и, следовательно, сокращение пористости. Максимальной пористостью обладала аморфная окись кальция, прогретая в вакууме при 300°. Выше 1000° в окиси кальция присутствуют лишь настолько крупные поры, что определение их размеров сорбционным методом не представляется возможным.

Зависимость величины удельной поверхности от температуры прокаливания передается кривой с отчетливым максимумом при 300° (рис. 3, кривая S). Легко убедиться, что всем характерным точкам на кривой соответствуют определенные физико-химические превращения. Резкое увеличение поверхности, наблюдаемое в интервале температур 250—300°, соответствует дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что отчетливо видно из сопоставления с кривой W рис. 3. Выше 300° наблюдается процесс кристаллизации, который приводит к быстрому сокращению удельной поверхности.

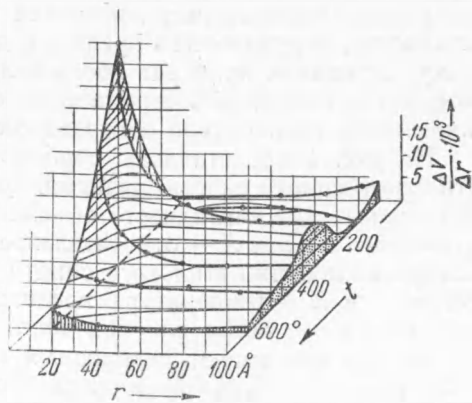


Рис. 2. Распределение пор по их эффективному радиусам для окиси кальция

Во всех случаях, где применялся обогрев сорбционной трубки во время вакуумирования, имело место несовпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, которое распространялось вплоть до нулевого давления. Это явление «необратимого гистерезиса» обусловлено химическим взаимодействием этилового спирта с наиболее активными участками поверхности окиси кальция. Любопытно, что количество спирта, необратимо сорбированного окисью кальция, изменяется симбатно с величиной удельной поверхности (рис. 3, кривая ΔA). Чрезвычайно сильно развитую петлю необратимого гистерезиса, достигавшую при давлении 10^{-5} мм рт. ст. $0,22 \text{ см}^3/\text{г}$, обнаружила изотерма сорбции спирта наиболее активным препаратом окиси кальция, т. е. препаратом, прогретым в вакууме при 300° .

Повидимому, необратимый гистерезис может служить в некотором отношении характеристикой состояния поверхности, отражающей степень ненасыщенности химических связей. В том случае, когда в качестве сорбируемых паров использовался азот, явления необратимого гистерезиса не наблюдалось, так как азот химически не взаимодействует с окисью кальция, особенно при низкой температуре. Вычисление удельной поверхности и кривых распределения пор по их эффективным радиусам привело к близким значениям, независимо от того, использовался ли в качестве сорбируемого пара спирт или азот.

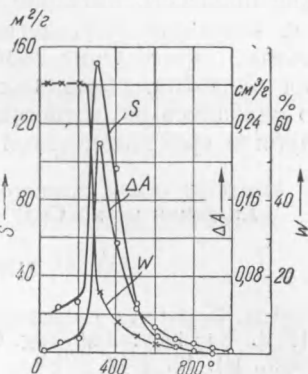


Рис. 3. Влияние предварительной термической обработки на величину удельной поверхности S , содержание влаги W и количество необратимо сорбированного этилового спирта ΔA

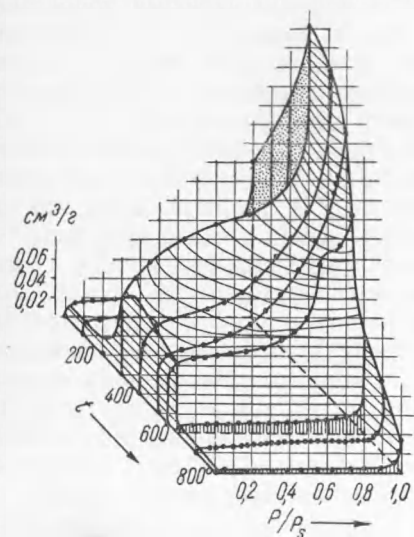


Рис. 4. Изотермы сорбции паров этилового спирта окисью магния

Аналогичные результаты были получены при изучении сорбционных свойств окиси магния. На рис. 4 представлено семейство изотерм сорбции паров этилового спирта окисью магния, прокаленной при различных температурах. Десорбционные ветви для краткости на рисунке опущены. Наряду со сходством, изотермы сорбции окислов кальция и магния существенно отличаются для препаратов, предварительно прокаленных при температуре $500-600^\circ$. При этой температуре происходит сокращение удельной поверхности окиси магния более чем в 6 раз; такое резкое сокращение поверхности сопровождается появлением новой пористой структуры сорбента.

Присутствие одновременно двух пористых структур можно установить по форме изотермы сорбции, относящейся к препарату, прогретому при 550° . Согласно литературным данным (7), окись магния, полученная прокаливанием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусита), вначале еще обладает псевдоструктурой брусита и приобретает свойственную периклазу кубическую структуру лишь при температуре красного каления. Очевидно, что при 550° в вакууме наблюдалось структурное превращение, которое проявилось в резком сокращении поверхности и появлении пористой структуры, отличной от первоначальной.

Выше 600° окись магния по мере повышения температуры прокалива-

ния постепенно сокращала свою сорбционную активность; при 1200° MgO представляет собой продукт с ничтожной удельной поверхностью, практически лишенный не только мелких, но и более крупных — переходных пор.

Таким образом, проведенные опыты показали, что все физико-химические процессы, имевшие место при прокаливании (сокращение поверхности, смыкание пор, дегидратация), нашли отражение на сорбционных кривых. Применение сорбционного метода не только позволило осветить ряд вопросов, связанных с процессами, протекающими на поверхности, но оказалось плодотворным и для исследования явлений, протекающих в глубине кристаллической решетки.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. R. Staley, Am. Soc. Testing Materials, Proc. 47, pp. 953, 965 (1947):
² H. R. Staley, Ind. Eng. Chem., 41, 520 (1949). ³ M. Guichard, Bull. Soc. Chem., (4), 10, 1017 (1910). ⁴ Ю. К. Новодранов, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., 18, в. 3 (1948). ⁵ А. Б. Позднякова, там же, 11, в. 108 (1936). ⁶ В. А. Комаров, ЖФХ, 23, в. 10, 1142 (1949). ⁷ W. Büsser, Z. phys. Chem., Abt. B, 17, 310 (1932).