

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. НИКИТИН

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОКАЛЕННЫХ  
РАВНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СМЕСЕЙ  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$  и  $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 17 VII 1953)

Сорбционные свойства механических смесей, полученных смешением двух компонентов, почти совершенно не изучены. Между тем, именно такие смеси используются в огнеупорной и керамической промышленности (1). Ниже мы приводим результаты сорбционных измерений, выполненных на равномолекулярных смесях окислов циркония и кальция или магния; смеси  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$  и  $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$  представляют собой ценный высокоогнеупорный материал (2).

Как известно, наиболее надежным способом определения пористости и величины поверхности твердых тел является вакуумный метод сорбции газов и паров, основанный на изучении изотерм сорбции (3). Определение величины поверхности прокаленных смесей представляет несомненный интерес для керамического и огнеупорного производства, так как образование плотного черепка при обжиге сопровождается сокращением поверхности и пористости.

Сорбционные свойства прокаленных окислов циркония, кальция и магния были описаны ранее (4, 5). Для приготовления смеси использовались образцы, предварительно прокаленные при различных температурах вплоть до  $1200^\circ$  (с интервалом через каждые  $100^\circ$ ). В образцах учитывалось содержание влаги с таким расчетом, чтобы состав смеси точно отвечал равномолекулярному соотношению. Перемешивание производилось в герметически закрытом сосуде, благодаря чему исключалась возможность химического взаимодействия окислов кальция и магния с углекислым газом воздуха. Смесь прокаливалась в электрической печи в течение 1 часа при той температуре, при которой предварительно были прокалены входившие в состав смеси компоненты; затем смесь быстро переносилась в сорбционную установку. Сорбционная способность препаратов, прокаленных ниже  $900^\circ$ , определялась весовым путем с помощью пружинных кварцевых весов; препараты, прокаленные выше  $900^\circ$ , настолько утрачивали свою активность, что для измерения их сорбционной способности потребовалось применение более чувствительного объемного метода. В качестве сорбируемых паров использовались пары этилового спирта при  $+20^\circ$ , а также пары азота при  $-196^\circ$ .

На рис. 1 представлены сорбционные ветви изотерм сорбции паров этилового спирта смесью  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{CaO}$ , прокаленной при различных температурах. Все кривые для наглядности объединены на пространственном чертеже, где отложены: по оси  $x$  — относительные давления, по оси  $y$  — количество сорбированных паров в  $\text{см}^3$  сжиженного этилового спирта на 1 г сорбента, по оси  $z$  — температура предварительного прокаливания. Полученные изотермы сорбции паров спирта смесью  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{CaO}$  имеют ту же форму, что и изотермы окислов, входящих в

состав этой смеси. Характерно, что наибольшей сорбционной способностью обладала непрокаленная смесь. С повышением температуры прокаливания сорбционная способность смеси постепенно понижалась. Совершенно иная картина наблюдалась для чистых гидроокисей циркония и кальция, где, как было ранее показано (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), наибольшей сорбционной способностью обладали препараты, прогретые в вакууме при 300°. Гидроокиси, взятые в отдельности, гораздо менее активны в сорбционном отношении, чем смесь, составленная из них.

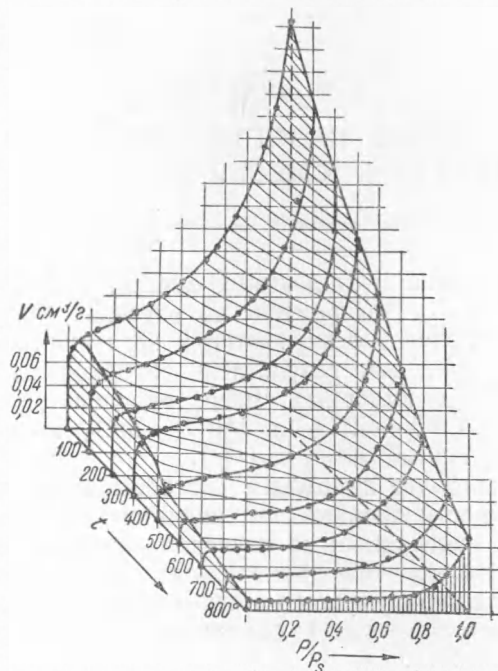


Рис. 1. Изотермы сорбции паров этилового спирта смесью  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{CaO}$

Полученные изотермы сорбции дали возможность вычислить (по десорбционным ветвям) кривые распределения пор по их эффективным радиусам, которые представлены на пространственном рис. 2. Форма полученных кривых распределения свидетельствует о том, что при всех температурах пористая структура смеси близка к монодисперсной. Это означает, что в смеси наряду с порами разнообразных размеров преобладают весьма тонкие поры, размеры которых близки к молекулярным. Этот же размер пор преобладал в каждом из окислов, взятых отдельно. Совпадение размеров преобладающих пор в двуокиси циркония и окиси кальция, конечно, случайно. Наибольшим количеством тонких пор обладала непрокаленная смесь. По мере повышения температуры прокаливания количество пор быстро сокращалось. В первую очередь при нагревании смыкались наиболее тонкие поры. Препарат, прокаленный выше 1200°, представлял продукт, лишенный не только мелких, но и переходных пор.

Зависимость удельной поверхности смеси  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{CaO}$  от температуры прокаливания (вычисленная по «точке В») представлена на рис. 3. На этом же рисунке нанесена кривая, характеризующая ту же зависимость для смеси  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{MgO}$ . Наибольшей удельной поверхностью, достигавшей 220—240 м<sup>2</sup>/г, обладала непрокаленная смесь гидроокисей. По мере повышения температуры прокаливания удельная поверхность смесей постепенно сокращалась. Препараты, прокаленные

при  $1200^{\circ}$ , обладали удельной поверхностью, которая была соизмерима с поверхностью порожней ампулки для сорбента, поэтому дальнейшие сорбционные измерения были прекращены.

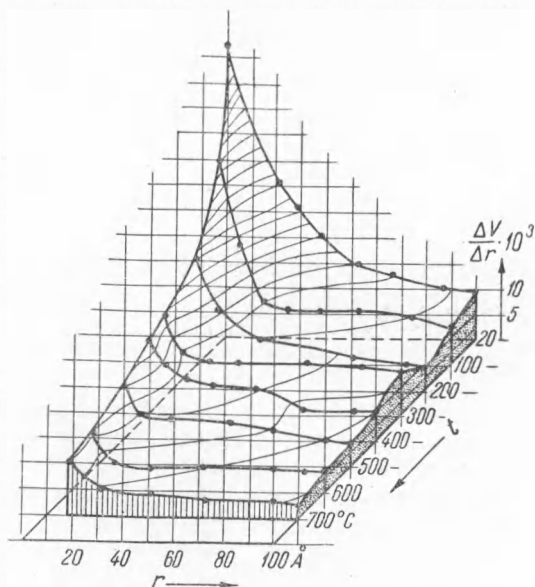


Рис. 2. Распределение пор по их эффективным радиусам для смеси  $1ZrO_2 + 1CaO$

Характерно, что температурные зависимости удельной поверхности чистых компонентов, входящих в состав смеси, передавались кривыми с отчетливым максимумом при температуре  $250-300^{\circ}$  (т. е. при температуре термического разложения гидроксидов в вакууме (4, 5)). Эта же зависимость для равномолекулярных смесей имеет вид нисходящих кривых (рис. 3).

Таким образом, даже из беглого сопоставления следует, что характер сокращения удельной поверхности для смеси иной, чем для каждого из компонентов, входящих в состав данной смеси. Естественно предположить, что специфичный ход сокращения поверхности смеси при нагревании связан с образованием некоторых соединений, возникших при определенной температуре в результате химического реагирования компонентов. Это предположение было подтверждено результатами химического, рентгеноструктурного и термического анализов, однако для краткости мы не будем останавливаться здесь на приведении соответствующего экспериментального материала. Температурные зависимости удельной поверхности как для смеси  $1CaO + 1ZrO_2$ , так и для смеси  $1MgO + 1ZrO_2$  в принципе аналогичны.

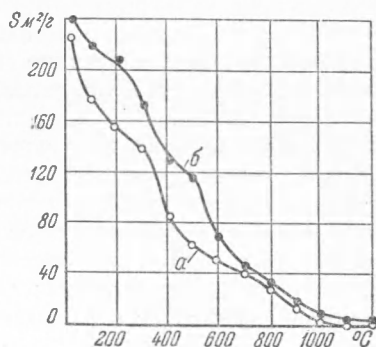


Рис. 3. Удельная поверхность прокаленных равномолекулярных смесей  $1CaO + 1ZrO_2$  (а) и  $1MgO + 1ZrO_2$  (б)

Как известно, величина поверхности обусловлена количеством и размером пор, пронизывающих сорбент. Кривые распределения пор по их эффективным радиусам для смеси  $1MgO + 1ZrO_2$ , прокаленной при различных температурах, представлены на пространственном рис. 4 совершенно так же, как это делалось для смеси  $1CaO + 1ZrO_2$  (рис. 2). Из

рассмотрения рисунков следует, что максимальной поверхностью обладали наиболее тонкопористые препараты. Объем, приходящийся на эти тонкие поры (а вместе с ним и удельная поверхность), быстро сокращается по мере повышения температуры прокаливания. Объем, занимаемый более крупными порами с эффективным радиусом порядка 100 Å,

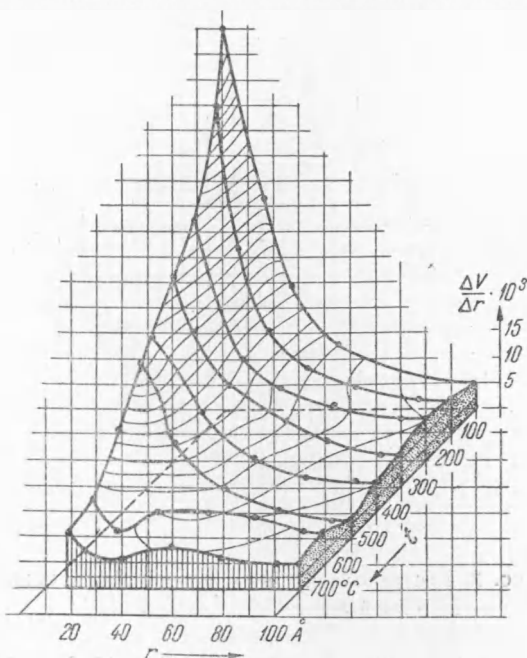


Рис. 4. Распределение пор по их эффективным радиусам для смеси  $1\text{ZrO}_2 + 1\text{MgO}$

подвержен значительно меньшим изменениям вплоть до температуры красного каления. Очевидно, что еще гораздо более крупные поры, имеющие макроскопические размеры, сохраняются в обжигаемом материале вплоть до весьма высоких температур, однако присутствие таких грубых пор не поддается учету сорбционным методом. Для определения объема, занимаемого макропорами, весьма плодотворным может оказаться метод вдавливания ртути <sup>(6)</sup>. Применение же сорбционного метода дает возможность проследить за процессом сокращения пористости и поверхности в процессе прокаливания при не слишком высоких температурах, при которых твердое тело еще не утратило своей сорбционной активности.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
15 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem., 237, 209 (1938); 228, 112 (1936); 210, 26 (1933); 223, 244 (1935). <sup>2</sup> C. E. Curtis, J. Am. Cer. Soc., 30, No. 7, 180 (1947). <sup>3</sup> S. J. Gregg, The Surface Chemistry of Solids, London, 1951. <sup>4</sup> Е. Н. Никитин, ДАН, 89, № 6, 1053 (1953). <sup>5</sup> Е. Н. Никитин, ДАН, 90, № 4, 591 (1953). <sup>6</sup> H. L. Ritter, L. C. Droke, Ind. Eng. Chem., 17, 782 (1945).