

## ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ СПЕКАНИЕ МИКРОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ

В. М. Чертов, В. В. Цырина, В. И. Зеленцов

Наиболее характерным для гидротермального спекания (модифицирования) силикагеля является резкое уменьшение величины его удельной поверхности при практически постоянном объеме пор [1—3].

В настоящей работе исследовано гидротермальное спекание микропористого силикагеля, именно тот случай, когда наряду с уменьшением поверхности наблюдалось значительное уменьшение объема пор.

Объектами исследования были силикагель и силохром. Для получения силикагеля к раствору серной кислоты с плотностью  $\gamma = 1,19$  г/см<sup>3</sup> добавляли при интенсивном перемешивании жидкое стекло той же плотности с модулем (отношением SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O), равным 2,5. Образовавшийся кислый золь с рН  $\approx 1$  застудневал в гель, который через 2 сут разламывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Одну часть промытого гидрогеля сушили при комнатной температуре (образец № 1), другую перед сушкой подвергали гидротермальной обработке при 100° 4 ч (образец № 2).

Силохром (крупнопористый образец силикагеля) был получен из водной суспензии (пасты) высокодисперсного кремнезема — аэросила [4]. Гидротермальному воздействию подвергали воздушно-сухие образцы. Образец № 1 также обрабатывали сразу после сушки при 100° в течение 2 ч (в этом образце в результате термообработки была удалена из пор адсорбированная из воздуха вода). Ксерогели нагревали в автоклаве под слоем воды и в паровой фазе; давление в автоклаве P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> соответствовало давлению насыщенного водяного пара при заданной температуре (при 400° оно составляло  $\sim 200$  атм). Методика гидротермальной обработки и изучения структурно-сорбционных характеристик образцов описана в работе [3].

Т а б л и ц а 1

Влияние термообработки на пористую структуру силикагеля образца № 1

Условия обработки		Параметры структуры		
$t$ , °С	$\tau$ , ч	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$\gamma_{п}$ , г/см <sup>3</sup>
100	6	751	0,31	
200	6	689	0,27	
	25	671	0,28	2,19
	72	640	0,28	
300	6	648	0,26	2,18
400	6	606	0,25	2,20

Примечание. Исходный образец:  $S=770$  м<sup>2</sup>/г;  $V_{\Sigma}=0,30$  см<sup>3</sup>/г;  $d=16$  Å;  $\gamma_{п}=2,17$  г/см<sup>3</sup>. В табл. 1—3  $\tau$ —длительность обработки;

$d = \frac{4V_{\Sigma}}{S}$ —эффективный (средний) диаметр пор. Величину  $S$  рассчитывали по адсорбции метанола, молекулярная площадь метанола  $W_{\text{CH}_3\text{OH}}=25$  Å<sup>2</sup> [3]. Величины  $V_{\Sigma}$  определяли по влагопоглощению,  $\gamma_{п}$ —пикнометрически по воде.

Полученные результаты представлены в табл. 1—3. Как видно из приведенных данных, микропористый образец силикагеля № 1 в гидротермальных условиях, в отличие от термообработки, интенсивно спекался с уменьшением суммарного объема пор  $V_{\Sigma}$  уже при  $t=200^{\circ}$ , причем более сильно при обработке в паре, чем под слоем воды. Еще сильнее

Таблица 2

Влияние гидротермальной обработки на пористую структуру силикагеля

Условия обработки		Обработка в слое			Обработка в паре		
$t$ , °C	$\tau$ , ч	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$\gamma_{п}$ , г/см <sup>3</sup>	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$\gamma_{п}$ , г/см <sup>3</sup>
Образец № 1*, воздушно-сухой							
100	6	726	0,31	—	742	0,30	—
200	4	123	0,24	2,16	20	0,07	1,96
	20	16	0,02	2,00	11	0,02	1,84
	72	3	0,03	—	5	0,02	—
300	4	20	0,03	1,86	5	0,01	1,84
400	4	2	0,01	1,74	4	0,01	1,76
прогретый 2 ч при 100°							
200	4	93	0,25	—	9	0,03	—
	20	31	0,04	—	7	0,01	—
Образец № 2 **							
200	4	160	0,38	—	182	0,34	2,20
300	4	56	0,35	—	45	0,36	2,17
400	4	25	0,37	—	28	0,33	2,19

\*  $S=770$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma}=0,30$  см<sup>3</sup>/г,  $d=16$  Å,  $\gamma_{п}=2,17$  г/см<sup>3</sup>; \*\*  $S=756$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma}=0,41$  см<sup>3</sup>/г,  $d=22$  Å,  $\gamma_{п}=2,18$  г/см<sup>3</sup>.

спекался при нагревании в паре образец № 1, высушенный при 100°; поры этого сорбента заполнялись водой в ходе гидротермальной обработки в автоклаве. В то же время при обработке этого образца в слое объем пор уменьшался существенно меньше и практически так же, как и для воздушно-сухого образца. Интересной особенностью образца № 1 оказалось то, что в гидротермальных условиях его плотность  $\gamma_{п}$  уменьшалась, что указывало на образование в нем замкнутых пор, вероятно, вследствие зарастания кремнеземом горл (окон), ведущих в полость пор (расчет показал, что максимальный объем замкнутых пор составлял 0,1 см<sup>3</sup>/г при 300—400°). Отметим, что и при термopаровой обработке образец № 1 сильно спекался, например, при 200° и  $P_{H_2O}=8$  атм удельная поверхность образца  $S$  за 4 ч уменьшилась до 6 м<sup>2</sup>/г, а  $V_{\Sigma}$  — до 0,06 см<sup>3</sup>/г.

Образец № 2, диаметр пор которого был несколько большим, чем у образца № 1, оказался стабильным в гидротермальных условиях: объем его пор оставался практически без изменения как при обработке в слое, так и в паре. Как следует из табл. 3, весьма незначительно и при этом практически в одинаковой мере при термо- и гидротермальной обработках изменяется объем пор для изученного нами широкопористого образца силехрома. Для этих двух образцов образования замкнутых пор не наблюдалось.

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что микропористые силикагели могут подвергаться в гидротермальных условиях интенсивному спеканию, в результате которого резко уменьшается объем его пор, причем этот эффект весьма чувствителен к размеру пор исходного силикагеля. В то же время для термообработки такое низкотемпературное спекание не характерно.

Рассмотрим гидротермальное спекание силикагеля как одно из проявлений деформаций и изменения формы твердых тел на основе реологического подхода согласно [5, 6]. Основное реологическое уравнение вязкого течения ньютоновской среды (каковой является аморфный силикагель) — уравнение Ньютона — запишем следующим образом:  $\epsilon =$

$= \frac{P}{\eta}$ , где  $\varepsilon$  — скорость относительного уменьшения объема пор;  $P$  — давление, обуславливающее вязкое течение;  $\eta$  — коэффициент вязкости вещества твердого тела. Силикагель как дисперсное пористое тело, состоящее из контактирующих (сросшихся) глобул кремнезема и фазы пустоты — пор, находится под действием отрицательного лапласовского давления, эквивалентного внешнему давлению всестороннего сжатия:  $P_{л} = \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\sigma \partial S}{\partial V}$ , где  $P_{л}$  — лапласовское давление;  $F$  — свободная поверхностная энергия твердого тела;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $S$  и  $V$  — поверхность и объем пористого тела. Величина  $\frac{\partial S}{\partial V}$  зависит от формы поверхности раздела фаз (от формы поры) и, в частности, для сферической поверхности  $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{2}{r_{п}}$ , где  $r_{п}$  — радиус поры. Таким образом, вязкое течение силикагеля обуславливается давлением  $P = P_{л} = \frac{2\sigma}{r_{п}}$ .

Таблица 3

Влияние термо- и гидротермальной обработок на пористую структуру силохрома

Условия обработки		Структурные характеристики		
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$\gamma_{п}, \text{г}/\text{см}^3$
Термообработка				
200	75	90	1,40	
300	75	98	1,28	
400	75	71	1,24	
Гидротермальная обработка в паре				
200	6	128	1,37	
200	75	78	1,25	2,20
300	6	65	1,34	
300	75	49	1,31	2,19
400	6	21	1,27	
400	75	14	1,13	2,20

Примечание. Исходный образец:  $S=98 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma}=1,40 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d=570 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_{п}=2,20 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Для коэффициента вязкости кремнезема воспользуемся уравнением Френкеля:  $\eta = ke^{\frac{Q}{RT}}$ , где  $k$  — постоянная;  $Q$  — энергия активации самодиффузии вещества;  $R$  и  $T$  — газовая постоянная и абсолютная температура. Таким образом, уменьшение объема пор силикагеля в ходе его гидротермального спекания может быть описано выражением

$$\varepsilon = \frac{a\sigma}{r_{п}} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

На основе приведенного уравнения обсудим полученные результаты. Существенно большая, чем при термообработке, скорость спекания силикагеля в гидротермальных условиях связана с тем, что в гидротермальных условиях резко уменьшается энергия активации поверхностной самодиффузии кремнезема  $Q$  [3] из-за разрыхления адсорбированной водой связи Si—O в поверхностном слое глобул силикагеля (что эквивалентно уменьшению вязкости поверхностного слоя глобул), а также появляются процессы растворения — осаждения. Уменьшение объема пор силикагеля в гидротермальных условиях, связанное с процессами поверхностной самодиффузии и растворения — осаждения кремнезема,

обуславливается срастанием глобул скелета силикагеля и зарастанием кремнеземом устьев (горл) пор вследствие переноса вещества от выпуклых участков поверхности глобул к вогнутым — к местам контакта глобул. Такое направление потока вещества определяется известной зависимостью химического потенциала  $\mu$  и растворимости  $c$  твердой фазы от кривизны ее поверхности:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_{т-ж}V_{т}}{r_{ч}} \quad \text{и} \quad \Delta c = c_0 \frac{2\sigma_{т-ж}V_{т}}{r_{ч}RT} = \frac{c_0}{RT} \Delta\mu,$$

где  $\Delta\mu$  и  $\Delta c$  — избыточные значения химического потенциала и растворимости на участке частицы с радиусом кривизны  $r_{ч}$ ;  $\sigma_{т-ж}$  — поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — жидкость;  $V_{т}$  — мольный объем твердого тела;  $c_0$  — растворимость вещества на плоской поверхности.

Спекание возможно также вследствие растворения и переноса вещества от мест контакта частиц к их свободной поверхности, центры частиц при этом сближаются под действием лапласовского давления и наблюдается усадка [5]. Необходимым условием такого спекания является наличие тонкого слоя воды между частицами, что обуславливает появление расклинивающего давления в местах контакта и локальное увеличение для них химического потенциала и растворимости. Рост этих величин описывается выражениями

$$\Delta\mu = k\Pi(h)V_{т} = \Delta p V_{т} \quad \text{и} \quad \Delta c = c_0 \frac{\Delta p V_{т}}{RT} = \frac{c_0}{RT} \Delta\mu,$$

где  $k$  — константа;  $\Pi(h)$  — расклинивающее давление;  $\Delta p$ ,  $\Delta\mu$  и  $\Delta c$  — избыточные значения давления, химического потенциала и растворимости в зоне контакта;  $c_0$  — растворимость на свободном участке поверхности,  $V_{т}$  — мольный объем.

Указанный выше механизм растворения — осаждения, вероятно, не может приводить к спеканию силикагеля из-за жесткого сцепления (срастания) частиц его скелета в местах контакта.

Для пористого тела, находящегося под слоем воды, лапласовское давление сжатия, обуславливающее вязкое течение,  $P_1 = \frac{2\sigma_{т-ж}}{r_{п}}$ . Если же поры заполнены водой не полностью, то здесь к давлению  $P_1$  добавляется сжимающее давление, связанное с появлением мениска жидкости;  $P_2 = \frac{2\sigma_{ж-п}}{r_{м}}$ . Для системы, состоящей из сферических частиц, сжимающая сила, обусловленная менисками, и соответствующее давление растут с уменьшением количества жидкости, находящейся между частицами [5]. Таким образом, для случая частичного заполнения пор водой суммарное сжимающее давление  $P_{л} = P_1 + P_2$ . Если предположить, что при обработке воздушно-сухого силикагеля № 1 в паре, в отличие от обработки под слоем воды, поры силикагеля оказываются заполненными частично и в них появляются мениски, а при обработке прогретого образца, где была удалена большая часть адсорбированной в нем воды, степень заполнения пор водой в автоклаве была еще меньше, то, исходя из сказанного, рост величины  $\epsilon$  при переходе от обработки в слое к обработке в паре воздушно-сухого и прогретого образцов может быть объяснен соответствующим увеличением лапласовского давления  $P_{л}$ .

Рассмотренные выше механизмы гидротермальной усадки должны быть особенно характерны для микропористых силикагелей, отличающихся высокими значениями лапласовского давления. Это учитывается формально в реологическом уравнении тем, что  $\epsilon \sim P_{л} \sim \frac{1}{r_{п}}$  и  $\Delta p \sim \frac{1}{r_{м}} \sim \frac{1}{r_{п}}$ . Так как в общем случае радиус пор  $r_{п}$  пропорционален радиусу частиц  $r_{ч}$ , то  $\epsilon \sim \frac{1}{r_{ч}}$  и  $\Delta p \sim \frac{1}{r_{ч}}$ .

Меньшие, чем для мелкопористых силикагелей, значения величины  $R_d$  и координационных чисел упаковки глобул скелета широкопористых силикагелей объясняют, вероятно, большую устойчивость их к спеканию в гидротермальных условиях. Для широкопористых силикагелей наиболее характерным является, очевидно, растворение мелких глобул и осаждение их вещества на поверхности крупных, следствием чего является лишь уменьшение величины удельной поверхности силикагеля при неизменной величине объема его пор.

1. Влияние температуры гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета модельного силикагеля / А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, Ю. С. Никитин и др.— Коллоид. журн., 1969, 31, № 3, с. 388—393.
2. Исследование структуры пор адсорбентов, полученных при гидротермальной обработке промышленного силикагеля / А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, А. И. Сарахов, Э. Б. Оганесян.— Там же, 1968, 30, № 6, с. 824—846.
3. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Термическое и гидротермальное модифицирование двуокисей кремния, титана, циркония и олова.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 6, с. 1595—1598.
4. Бебрис Н. К., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Получение чистого макропористого кремнезема аэросилогеля-адсорбента для газовой хроматографии.— Коллоид. журн., 1967, 29, № 3, с. 326—332.
5. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы.— Киев: Наук. думка, 1968.— 123 с.
6. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.— 151 с.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 25.05.82  
Вторично — 6.09.83

УДК 677.044.321:541.18.536.7

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АССОЦИАЦИЮ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Ропот

Ассоциация ионов красителей в водных растворах электролитов и влияние на нее температуры исследованы мало [1—5]. Между тем изменение степени ассоциации красителей с повышением температуры существенно влияет на кинетику и равновесие при адсорбционном извлечении красителей из растворов и, в частности, при крашении. Степень ассоциации прямых красителей  $f_{ac}$  в водных растворах и водных растворах солей, в отличие от ассоциации ПАВ, непрерывно растет с повышением концентрации красителя и при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) лишь резко изменяется  $df_{ac}/dC$  [4].

Мы изучили влияние температуры на ККМ красителей и на зависимость  $f_{ac}$  от концентрации раствора в докритической и послекритической области концентрации.

Для исследования были выбраны красители прямой бордо (I), прямой чисто-голубой (II) и конго красный (III)

