

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ
КАК СОРБЕНТЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ,
НОСИТЕЛИ АКТИВНЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАЗ**

Минск 2022

УДК 541.183:628.349

Панасюгин, А. С. Модифицированные бентонитовые глины как сорбенты, катализаторы, носители активных каталитических фаз / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова. – Минск : БГТУ, 2022. – 198 с. – ISBN 978-985-530-941-4.

В монографии изложены результаты исследований динамики добычи бентонитовых глин с 1991 г. по настоящее время, определены сферы применения и основные технологические процессы, в которых используются бентонитовые глины, сделан сравнительный анализ химического и фазового составов для глин различных месторождений, а также проведена оценка доли использования бентонитовых глин в различных областях Беларуси, России и Украины.

Представлены результаты исследований физико-химических и адсорбционно-структурных бентонитовых глин, модифицированных гомо- и гетероядерными полигидроксикомплексами железа.

В ходе исследований установлено, что катализаторы, полученные на основе слоисто-столбчатых монтмориллонитов, содержащих полигидроксикомплексы Fe, Zr, Cr-Cu, обладают высокой активностью и селективностью при проведении процессов алкилирования и изомеризации.

Табл. 28. Ил. 54. Библ. 158 назв.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

Лецев С. М. доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Белорусского государственного университета;

Сморыго О. Л. кандидат технических наук, доцент, заведующий отделением пористых материалов ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа»

ISBN 978-985-530-941-4

© Белорусский государственный технологический университет, 2022
© Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Машерова Н. П., 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ



Развитие промышленных технологий приводит к неуклонному расширению сфер применения природных глинистых минералов. В частности, это относится к минералам смектитового ряда, в первую очередь к бентонитовым глинам, у которых основным соединением является монтмориллонит. Состав его выражается формулой $(Al_{1,67}Mg_{0,33})[(OH)_2Si_4O_{10}]Na_{0,33}(H_2O)_n$. Монтмориллонит – один из распространенных минералов в почвах, является основным компонентом бентонитовых глин, встречается во многих осадочных породах. Он образуется при выветривании вулканических пород – туфов, пеплов, вулканического стекла. В качестве примесных компонентов встречаются кварц, полевые шпаты, кальцит, редко пирит и органическое вещество, а также другие глинистые минералы – каолинит, иллит, смешанослойные глинистые минералы, реже – хлорит и вермикулит.

Смектиты представляют собой гидратированные алюмосиликаты, состоящие из двух тетраэдрических и расположенной между ними одной октаэдрической сетки, образующих слой 2 / 1 (рис. П1).

Благодаря изоморфным замещениям в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток формируется отрицательный заряд слоя, который компенсируется межслоевыми катионами и обеспечивает высокие сорбционные свойства бентонитовых глин. Для монтмориллонита характерна преимущественная локализация заряда в составе октаэдрических сеток, что приводит к высокой сорбции катионов и органических компонентов.

По характеру обменных катионов в составе межслоевого комплекса монтмориллонита бентонитовые глины подразделяются на щелочные (натриевые) и щелочноземельные (кальций, магний) типы. Щелочные бентониты обладают более высокими технологическими свойствами по сравнению со щелочноземельными в связи с тем, что ионы щелочных металлов, в первую очередь натрия, имеют более высокий потенциал гидратации. В результате набухание Na-монтмориллонитов значительно выше, чем Ca-монтмориллонитов.

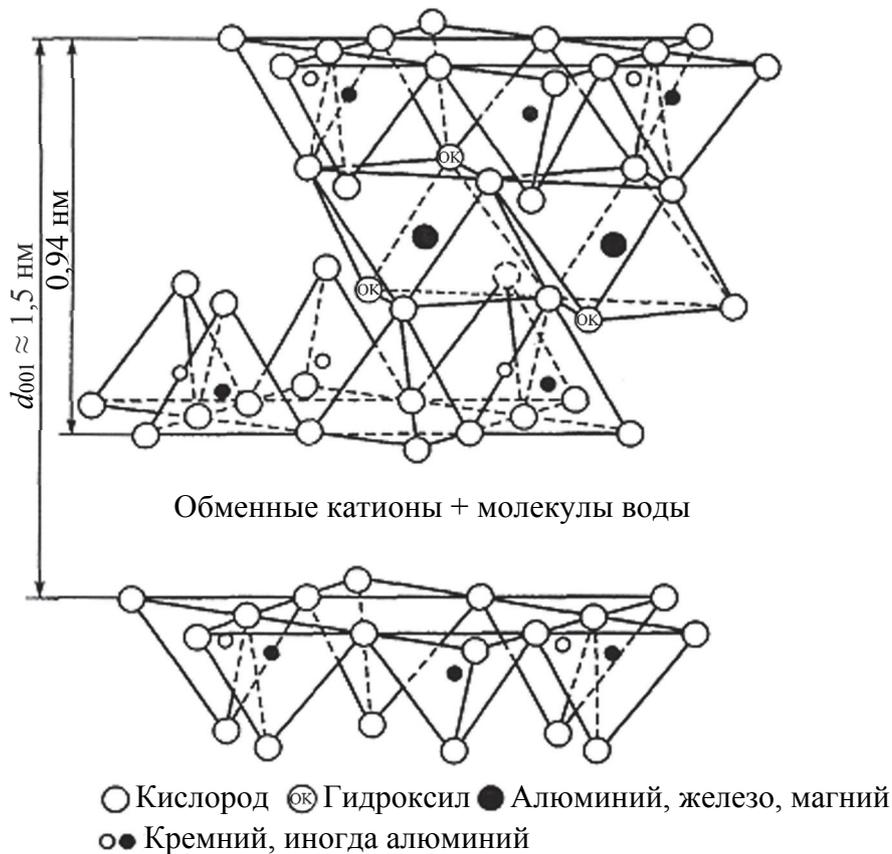


Рис. П1. Структура смектита

На свойства бентонитов оказывает влияние и локализация заряда. Высокие сорбционные показатели и высокая набухаемость связаны с отсутствием заряда в тетраэдрической сетке, напротив, появление небольшой доли тетраэдрического заряда приводит к уменьшению сорбционной способности и снижению набухания. В той же степени на сорбционные показатели влияет и показатель средней величины заряда слоя – снижение сорбционной емкости при увеличении или излишнем снижении величины заряда слоя. В результате связь между пакетами достаточно слаба, а толщина межслоевого пространства весьма велика. Поэтому в межслоевое пространство свободно могут входить различные ионы, а также молекулы воды – происходит набухание минерала.

На рис. П2, а–г представлены микрофотографии монтмориллонита различных месторождений. Они имеют слоистую структуру, некоторые отличия в конфигурации фрагментов, формирующих слои, обусловлены конкретными условиями формирования минералов.

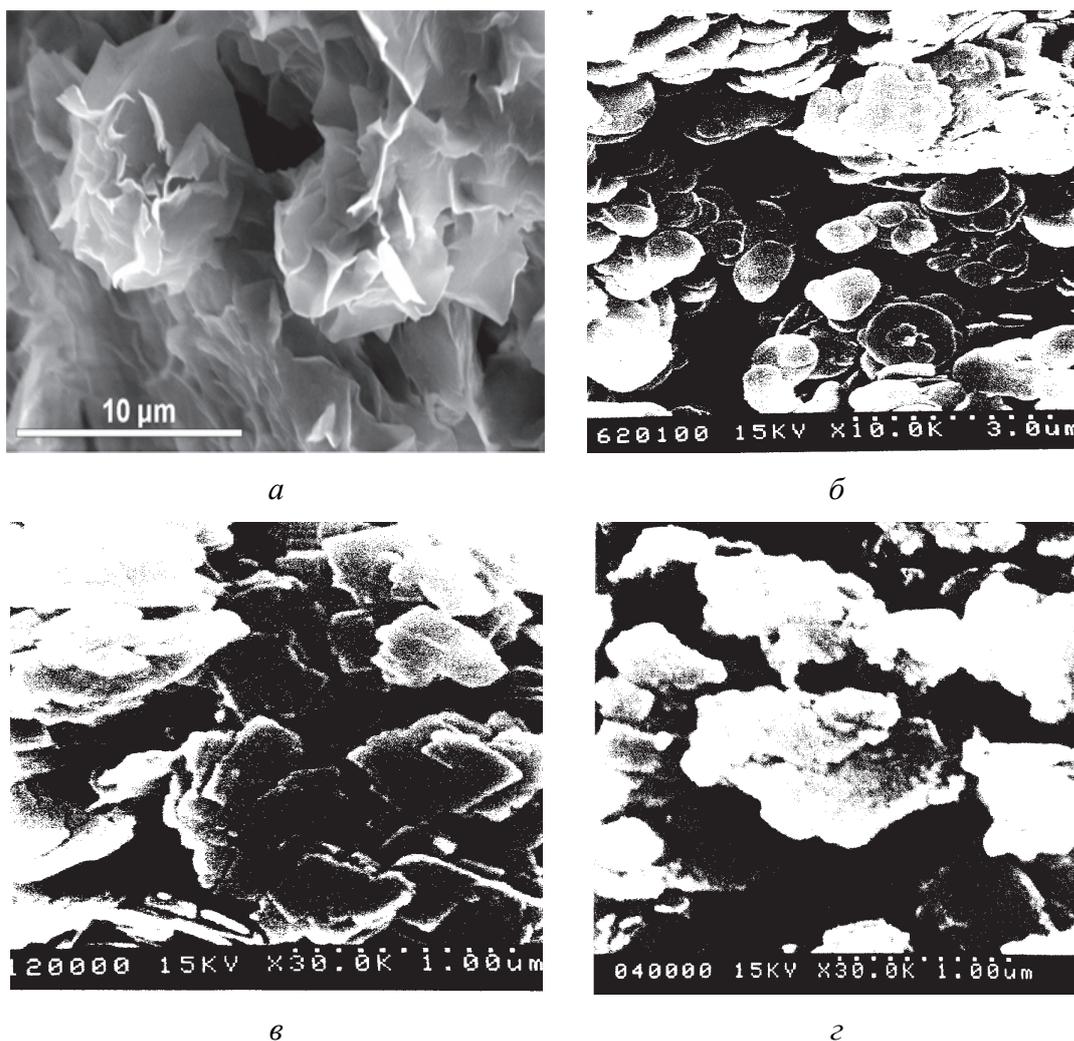


Рис. П2. Микрофотографии монтмориллонита различных месторождений:
a – Испания; *б* – Асканского (Грузия); *в* – о. Милос (Греция);
г – Тихменевского (о. Сахалин, Россия)

Указанные особенности структуры монтмориллонита определяют специфические свойства, такие как связующая и сорбционная способность, термостойкость и др. Таким образом, бентонитовые глины имеют важное значение и рассматриваются как перспективное и широко используемое промышленное сырье [1–3].

Для регулирования механических, адсорбционных, ионообменных и каталитических свойств глин используют различные методы их модификации.

Применяется способ химической модификации глины, заключающийся в замене ионов кальция и магния на ионы щелочных металлов. Как было отмечено выше, глина, обогащенная ионами щелочных

металлов, обладает высокой способностью к набуханию, пластичностью и связующей способностью.

Для получения на основе глин активных адсорбентов и катализаторов широко используется метод кислотной активации. В процессе кислотной активации изменяется химический состав глины, при этом происходит изменение ее структуры, сопровождающееся образованием дополнительной пористости, увеличением сорбционного объема и удельной поверхности.

Разработаны методы физического воздействия на глинистые минералы: термическая обработка, ультразвуковое, электромагнитное воздействие, механоактивация.

В настоящее время наиболее эффективным и широко применяемым методом является модифицирование бентонитовых глин гомо- и гетероядерными полигидроксикомплексами металлов. В работе представлены результаты исследований физико-химических и адсорбционно-структурных свойств бентонитовых глин, модифицированных данным методом.

Литература

1. Комаров, В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
2. Берри, Л. Г. Минералогия / Л. Г. Берри, Б. Г. Мейсон, Р. В. Дитрих. – М.: Мир, 1987. – 603 с.
3. Грим, Р. Э. Минералогия и практическое применение глин / Р. Э. Грим. – М.: Мир, 1967. – 264 с.

ГЛАВА 1

ОБЪЕМЫ ДОБЫЧИ, ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И СФЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН



Динамика добычи бентонитовых глин в России и Украине с 1990 по 1995 г. примерно одинакова и даже сопоставима по объемам (рис. 1.1, 1.2) [1].

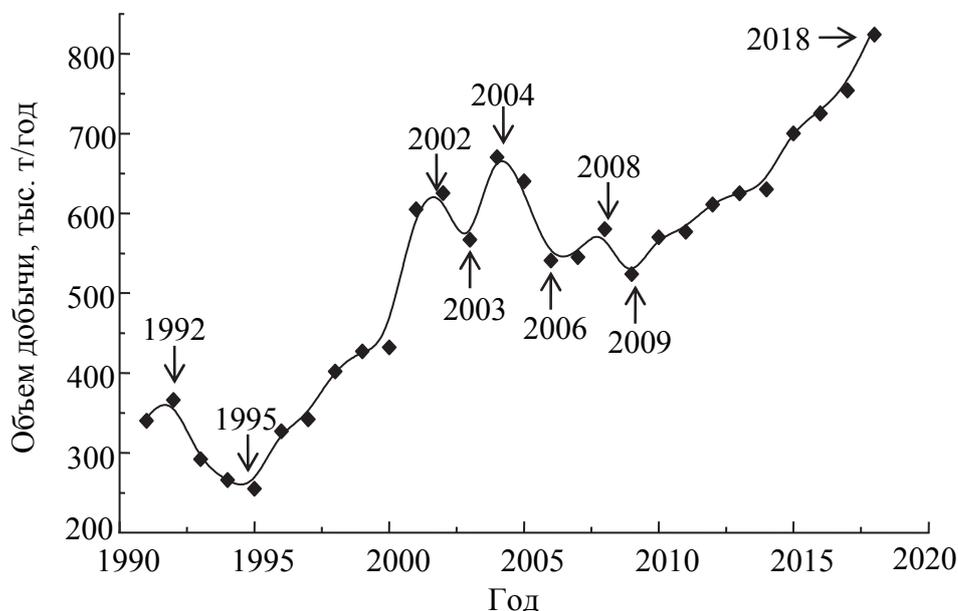


Рис. 1.1. Динамика изменения объемов добычи бентонитовых глин в России за 1991–2018 гг.

Общий спад добычи глин обусловлен общими тенденциями функционирования промышленности на постсоветском пространстве в целом. В более поздний период (1996–2018 гг.) в сфере добычи бентонитовых глин наблюдаются существенные различия. Так, с 1996 по 2009 г. в России добывалось 350–700 тыс. т, данный показатель для Украины составляет 70–250 тыс. т. Начиная с 2010 г. в России наблюдается устойчивая тенденция роста добычи бентонитовых глин. Такая ситуация обусловлена активной разработкой собственных разведанных

месторождений с одновременным снижением закупок данных материалов за рубежом. В то же время в Украине начиная с 2013 г. прослеживается заметный спад объема добычи до 100 тыс. т в 2018 г.

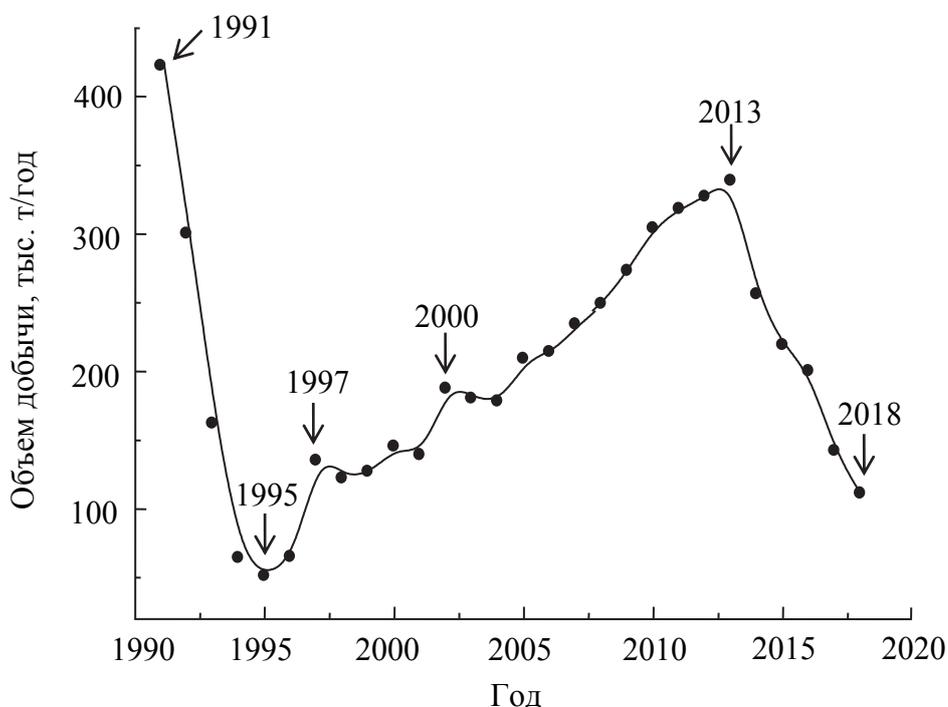


Рис. 1.2. Динамика изменения объемов добычи бентонитовых глин в Украине за 1991–2018 гг.

В Беларуси на сегодняшний день разведано одно промышленное месторождение бентонитовых глин «Острожанское» (Лельчицкий регион) с запасами 12,3 млн т, которые могут являться сырьевой базой производства формовочных материалов для нужд литейного производства, изготовления глинопорошков для буровых растворов и гидроизоляционных материалов.

В дальнейшем были рассмотрены характеристики наиболее применимых бентонитовых глин разных месторождений (табл. 1.1) [2].

Бентонитовые глины месторождений, свойства которых представлены в табл. 1.1, – одни из наиболее высококачественных. Благодаря свойствам монтмориллонита – основного породообразующего минерала, бентониты данных месторождений широко используются в традиционных отраслях промышленности. Также есть возможность расширить ассортимент выпускаемой продукции и начать производство инновационных продуктов: в качестве компонента для производства катализаторов крекинга нефти и для фармацевтического производства.

Таблица 1.1

**Сравнительные характеристики бентонитовых глин
различных месторождений**

| Месторождение | Содержание глинистых минералов, % | | |
|---|-----------------------------------|-----------|----------|
| | монтмориллонит | гидролюда | каолинит |
| Бентониты | | | |
| 1. Верхне-Нурлатское (Россия) | 60–70 | 5–15 | 5–10 |
| 2. Тарн-Варское (Россия) | 60–70 | 5–15 | 5–10 |
| 3. Березовское (Россия) | 60–70 | 5–15 | 5–10 |
| 4. Биклянское (Россия) | 60–70 | 9–17 | 7–30 |
| 5. Месторождение о. Милос (Греция) | 84–93 | 1–6 | 5–10 |
| 6. Даш-Салахлинское (Азербайджан) | 80–90 | 5–10 | 6–12 |
| 7. Тихменевское о. Сахалин (Россия) | 75–90 | 1–8 | 5–10 |
| 8. «Поляна» Белгородской области (Россия) | 75–85 | 1–6 | 5–8 |
| 9. Асканское (Грузия) | 87–95 | 1–3 | 3–8 |
| Бентонитоподобные глины | | | |
| 10. Бехтеревское (Россия) | ~50 | ~15 | ~11 |
| 11. Больше-Атынское (Россия) | <60 | 10–17 | 5–10 |
| 12. Юколинское (Россия) | <60 | 10–17 | 5–10 |
| 13. Апастовское (Россия) | <50 | 20–30 | 10–20 |
| 14. Тавлинское (Россия) | <50 | 20–30 | 10–20 |

Одними из высококачественных натриевых бентонитов являются месторождения о. Милос (Греция) и Даш-Салахлинское (Азербайджан) [3].

Химический состав бентонитовых глин Асканского месторождения (Грузия) и различных месторождений России представлен в табл. 1.2 и 1.3.

Табл. 1.2

Химические компоненты бентонитов Асканского месторождения [4]

| Химический состав бентонитовых глин, мас. % | Карьер Цихис-Убани | | | Карьер Ванис-Кеди |
|---|--------------------|------------|-------------|-------------------|
| | аскангель | асканглина | аскангель 1 | асканглина |
| SiO ₂ | 54,20 | 51,40 | 59,50 | 53,14 |
| Al ₂ O ₃ | 17,12 | 16,86 | 18,60 | 18,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,95 | 3,29 | 3,50 | 4,61 |

Окончание табл. 1.2

| Химический состав бентонитовых глин, мас. % | Карьер Цихис-Убани | | | Карьер Ванис-Кеди |
|---|--------------------|------------|-------------|----------------------|
| | аскангель | асканглина | аскангель 1 | асканглина |
| FeO | 1,00 | 1,00 | н/д | 1,08 |
| TiO ₂ | 0,33 | 0,25 | 0,40 | 0,40 |
| MnO | 0,06 | 0,04 | н/д | 0,25 |
| CaO | 1,50 | 2,00 | 2,30 | 4,55 |
| MgO | 3,98 | 4,71 | 4,50 | 4,65 |
| Na ₂ O | 2,80 | 0,65 | 2,40 | 1,15 |
| K ₂ O | 2,00 | 0,50 | 1,30 | 2,80 |
| SO ₃ | 0,17 | 0,16 | 0,18 | 0,96 |

Таблица 1.3

**Химический состав бентонитовых глин
различных месторождений России [5, 6]**

| Химический состав бентонитовых глин, мас. % | Месторождения | | | | |
|--|---------------------------------------|---|--|---|--|
| | Никольское (Воронеж- ская обл.) | Милле- ровское (Ростов- ская обл.) | Тарасов- ское (Ростов- ская обл.) | Черноморское (Краснодарский край) | Герпегежское (Кабардино- Балкария) |
| SiO ₂ | 67,70 | 62,06 | 65,50 | 59,54 | 68,00 |
| Al ₂ O ₃ | 14,56 | 18,26 | 13,74 | 17,09 | 14,90 |
| CaO | 0,65 | 2,08 | 3,05 | 2,59 | 2,56 |
| MgO | 1,42 | 2,50 | 1,94 | 0,94 | 1,36 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,83 | 9,38 | 6,01 | 7,89 | 5,70 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 2,56 | 1,04 | 1,72 | 2,50 | 3,13 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,74 | 2,06 | 0,60 | 2,06 | 0,56 |

Бентониты о. Милос используют для изготовления буровых растворов на все виды бурения, а физико-механические свойства данного бентонита позволяют применять его в формовочном деле и при производстве железорудных окатышей.

Высокое качество бентонита Даш-Салахлинского месторождения определяется содержанием щелочного монтмориллонита от 75 до 85%.

В 2011–2012 гг. в связи с необходимостью получения органо-глин из натриевого бентонита отечественного месторождения для

производства нанокompозитов встала острая необходимость в поиске месторождений натриевого бентонита высокого качества. С этой целью исследователи ИГЕМ РАН под руководством В. В. Наседкина детально изучили Тихменевское месторождение бентонита о. Сахалин.

По составу обменных катионов монтмориллонит относится к щелочному типу. Показатель вязкости в среднем варьирует от 35 до 60–80 сантипуаз при 600°С. Предел прочности при сжатии во влажном состоянии составляет не менее 1 кгс/см², а прочность на разрыв – более 30 г/см², что свидетельствует о высоком качестве бентонита для получения формовочных смесей.

После химической активации щелочных разновидностей бентонита показатель вязкости возрастает до 60 и более 100 сантипуазов (600°С). Проведенные исследования физико-механических свойств продемонстрировали, что показатели предела прочности при сжатии во влажном состоянии достигают 1,05 кгс/см², термоустойчивость – 80 ед. Такие данные свидетельствуют о том, что бентонит Тихменевского месторождения может являться сырьем высочайшего класса в формовочном производстве, а также применяться для производства высококачественных буро-красных глинопорошков; высококачественным относительно крупнопористым адсорбционным сырьем, пригодным для очистки подсолнечного масла и продукции масложировой промышленности.

В табл. 1.4 представлены результаты анализа долей применения бентонитовых глин в различных областях [7, 8].

Если рассматривать структуру использования бентонитовых глин в Республике Беларусь, то видны существенные отличия в процентном соотношении по сравнению с Россией и Украиной.

Так, если сравнивать, к примеру, такие сферы, как машиностроение и газонефтехимию, то заметно, что в Республике Беларусь в машиностроении бентонитовых глин используется в 1,3 раза больше, чем в среднем в России и Украине, в то же время газонефтехимия в Республике Беларусь потребляет бентонита в 1,2–1,4 раза меньше. Данное обстоятельство связано главным образом со специфической структурой промышленности республики, а также с более низкими объемами потребления, что в свою очередь связано с отсутствием в Беларуси собственных месторождений, содержащих в составе монтмориллонит в количествах, делающих производство рентабельными при использовании в газонефтехимической, текстильной и горнодобывающей промышленности.

Таблица 1.4

Доля использования бентонитовых глин в различных областях

| Отрасль | Доля, % | | |
|-----------------------------------|---------|----------|---------|
| | Россия | Беларусь | Украина |
| 1. Машиностроение | 34 | 46 | 37,8 |
| 2. Газонефтехимия | 33 | 24 | 26,6 |
| 3. Горнодобывающая промышленность | 11 | 17 | 11,6 |
| 4. Строительство | 10 | 7 | 8,1 |
| 5. Текстильная промышленность | 5 | 3 | 3,7 |
| 6. Водоподготовка | 4 | 3 | 4,9 |
| 7. Пищевая промышленность | 2 | 4 | 4,5 |
| 8. Ядерная энергетика | 1 | 2 | 2,8 |

Далее нами более детально были рассмотрены направления применения бентонитовых глин в различных отраслях производства. По мнению различных авторов, которые используют в общем и целом схожие критерии оценки сфер применения бентонитовых глин, их число колеблется от 180 до 205. В табл. 1.5 представлены наиболее распространенные процессы и получаемые материалы на базе бентонитовых глин и его основной кристаллографической фазы – монтмориллонита.

Таблица 1.5

Наиболее распространенные процессы и получаемые материалы на основе бентонитовых глин и монтмориллонита [9]

| Отрасль | Процесс |
|-----------------------------------|--|
| 1. Машиностроение | Получение песчано-глинистых форм |
| | Изготовление стержней |
| | Производство железорудных окатышей |
| 2. Горнодобывающая промышленность | Производство буровых глинопорошков |
| 3. Строительство | Получение вспененных строительных материалов |
| | Производство водонепроницаемых бетонов |
| 4. Косметология | Получение масок, скрабов, теней |
| 5. Медицина | Фильтрация суспензий и физиологических растворов |
| | Лечебные ванны |
| 6. Текстильная промышленность | Очистка сточных вод от красителей |

Окончание табл. 1.5

| Отрасль | Процесс |
|---------------------------|--|
| 7. Пищевая промышленность | Очистка масел |
| | Очистка виноматериала |
| 8. Ядерная энергетика | Подушки гидроизоляции хранилищ жидких радиоактивных отходов |
| | Сорбционные материалы |
| | Термофиксация долгоживущих радиоизотопов |
| 9. Газонефтехимия | Очистка нефтяных дистиллятов |
| | Создание катализаторов |
| | компонентов катализаторов |
| | носителей активных каталитических фаз |
| | сорбционных материалов различного назначения для удаления загрязнений из водных объектов и отходящих газов |

В машиностроительном комплексе практически на каждом конкретном предприятии литейное производство имеет свои особенности аппаратного оформления основных и вспомогательных процессов, используемых материалов, в частности способов производства песчано-глинистых форм по мокрому или сухому методу.

В формы, изготовленные по сырому методу, льют главным образом небольшие и преимущественно тонкостенные детали для массового производства от килограммов до сотен килограммов и при производительности несколько сот форм за смену (автомобильное литье). При использовании высококачественных формовочных материалов в сырых формах можно отливать достаточно крупные детали: чугунные массой до 1500 кг и стальные – до 800 кг. Часто для этого применяют технологии формовки на органических или жидкостекольных связующих.

За последние два десятилетия в Европе огромное внимание было уделено технологии производства отливок в сырых песчано-глинистых формах, что привело к значительному совершенствованию формовочного оборудования, а также методов уплотнения формовочной смеси. В результате стало возможным и в песчано-глинистых формах производить отливки геометрически точные, сложной конфигурации. Совершенствование методов изготовления моделей открыло новые возможности их проектирования и производства. Все

эти факторы обеспечили возможность производства в песчано-глинистых формах отливок многофункционального назначения, в конструкциях которых присутствуют очень тонкие стенки. В результате таких изменений возросли и требования, предъявляемые к формовочной смеси.

На большинстве литейных предприятий в смесеприготовительных цехах отсутствует аппаратура автоматического контроля таких показателей, как влажность и насыпной вес смеси. Горелая земля подается с высокой и не всегда одной и той же температурой (оборотная смесь должна быть предварительно охлаждена до 10–25°C, поскольку только за счет этого можно поднять прочность на 20–25% при прочих равных условиях), а качество перемешивания оставляет желать лучшего. Без решения этих вопросов использование высококачественных бентонитовых связующих не даст должного результата.

Главное преимущество сырой формовки заключается в том, что при ее применении сокращается производственный цикл, так как в этом случае не нужна сушка. Сразу же после выбивки формовочная смесь подвергается регенерации и поступает снова в систему смесеприготовления. Таким образом, технология литья в сырые песчано-глинистые формы более предпочтительна для массового производства.

Повышение качества отливок в сырых формах может быть достигнуто введением специальных добавок, регулирующих те или иные свойства смеси, которые могут быть классифицированы следующим образом:

- антипригарные;
- противоусадочные;
- улучшающие формуемость, уплотняемость, текучесть;
- стабилизирующие влажность формовочной смеси.

Наиболее распространенной антипригарной добавкой для чугунного литья считается молотый каменный уголь. Добавки каменноугольного порошка в формовочную смесь позволяют получить отливки с чистой, без химического пригара, качественной поверхностью. Их действие основано на разложении каменного угля, образовании восстановительных углеводородных газов, при разложении которых образуется пиролитический (блестящий) углерод, который не смачивается расплавленным металлом. Он покрывает тонким слоем поверхность зерен песка, изолируя форму от отливки. Молотый уголь вводится в формовочную смесь в количестве, зависящем от его

способности выделять блестящий углерод, а также от толщины стенок отливок и их массы.

Для борьбы с усадками в смесь обычно вводятся добавки древесной муки и модифицированного крахмала. В США наиболее распространенным способом борьбы с усадками является повышение содержания натриевого бентонита в смеси. Свести к минимуму риск образования усадок можно путем подбора оптимального режима активации кальциевого бентонита содой, а также подбором каменного угля с определенной температурой размягчения.

Для улучшения формования смеси в ее состав вводят ПАВы. Это позволяет сократить расход бентонита, время перемешивания смеси, брак форм и отливок, повышает качество поверхности отливок.

Для стабилизации влажности на автоматических формовочных линиях в смеси вводят в количестве до 0,5% модифицированного крахмала. Это позволяет также улучшить отпечаток модели, повысить прочность смеси при сжатии, прочность в зоне конденсации влаги, предохранить кромки от усыхания, а также улучшает выбивку отливок из форм.

Таким образом, для получения качественной формы нужно сбалансировать состав формовочной смеси путем ввода корректирующих добавок с учетом особенностей применяемого бентонита и песка. Это зачастую невозможно в условиях смесеприготовления в литейных цехах. Поэтому в Европе для сырых песчано-глинистых форм уже давно используют комплексные связующие на основе бентонита, в состав которых необходимые добавки вводятся не непосредственно в процессе приготовления смеси в формовочном цехе, а централизованно в процессе производства бентопорошка на специализированном предприятии. Их применение снижает удельный расход формовочных материалов, обеспечивает стабильные свойства смеси, необходимые для работы автоматических линий.

По данным маркетинговых исследований, проведенных фирмой ИКО Minerals GmbH, доля литья, получаемого с использованием мокрых форм, составляет: в Японии – 40%, Германии – 40, Англии – 39, Франции – 39%.

Делаем вывод, что сырое формование не может заменить полностью сухое. К примеру, литье сплавов, увеличивающихся в объеме, при кристаллизации требует жесткости формы, которую не может обеспечить влажная форма.

В технологии песчано-глинистых форм особое значение имеют три взаимосвязанных показателя формовочных смесей: прочность во влажном состоянии, газопроницаемость и влажность. Нельзя повысить прочность формы за счет увеличения глиносодержания, так как при этом резко снизятся газопроницаемость и влажность формы, что приведет к образованию газовых раковин. Поэтому стремятся к использованию высококачественных бентонитовых глин, обеспечивающих требуемую прочность при минимальном количестве глины.

Для сырых песчано-глинистых форм экономически наиболее эффективным связующим и термопротекторным материалом является бентонит.

Расход бентонита на изготовление 1 т отливок из чугуна в настоящее время составляет 60–90 кг, а стальных – 90–120 кг.

В СССР общий объем использования бентонита в 1960 г. составлял всего около 1000 т и он использовался главным образом для противопригарных покрытий, но уже в 1982 г. его потребление в литейном производстве превысило 370 тыс. т.

При изготовлении отливок значительной высоты или сложной конфигурации, с выступающими частями сырая форма не в состоянии противостоять давлению большой массы заливаемого металла. В этом случае применяют сухие песчано-глинистые формы. Необходимость сушки для повышения прочности формы приводит к снижению производительности литейного участка и удорожанию литья за счет этого фактора.

Как показано в работе [10], сухая формовка в сравнении с сырой обеспечивает гораздо более высокую прочность формы, но в то же время обладает рядом существенных недостатков (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Характеристики метода сухого изготовления песчано-глинистых форм

| Достоинства | Недостатки |
|--|---|
| 1. Более высокое содержание глины | Регенерация отработанной смеси требует больших затрат и дополнительного измельчающего оборудования в сравнении с мокрой формовкой |
| 2. Глина вводится в смесь, как правило, в виде суспензии | Более длительный цикл производства из-за необходимости сушки |
| 3. Используется более крупный песок | Сложность, а порой и невозможность механизации процесса |

Окончание табл. 1.6

| Достоинства | Недостатки |
|---|--|
| 4. Противопригарные добавки не вводятся в смесь, а наносится противопригарная краска на подсушенную форму | Высокая трудоемкость уплотнения и изготовления формы |
| 5. Обеспечивает гораздо более высокую прочность формы | Более низкая размерная точность ввиду усадок формы при сушке |

В странах СНГ для нужд литейного производства в настоящее время потребляется около 35% всего используемого в них бентонита, тогда как в Европе этот показатель составляет более 50%. Основная часть бентонита у нас находит применение в нефтегазодобывающей промышленности и черной металлургии (изготовление железорудных окатышей), что отражает сырьевую специализацию производства постсоветских стран.

Практика применения бентонита в виде суспензии, а не порошка, обусловлена тем, что в 50–60-х гг. прошлого века в СССР не было организовано централизованное производство бентопорошка в достаточных количествах. В настоящее время в литейных цехах и при работе на бентоните нередко применяются отработанные полвека тому назад технологические схемы.

Данные последних лет свидетельствуют, что в общем объеме выпуска литья промышленно развитых стран 65–70% стальных и чугунных отливок мелкого и среднего веса производится в формах из песчано-глинистых смесей и эта тенденция сохранится в будущем.

Большинство месторождений бентонитов СНГ являются кальциевыми и нуждаются в улучшении свойств путем активации содой. Благодаря этому увеличиваются прочностные свойства смеси, термостойкость бентонита и способность смеси противостоять образованию усадок. Нередко соду вводят непосредственно в бегуны при приготовлении формовочной смеси на литейном производстве. Однако накапливаемое в смеси избыточное количество соды резко снижает ее термохимическую стойкость и вызывает пригар на отливках. Во избежание этого добавки соды с целью активации кальциевого бентонита должны вводиться еще до производства глинопорошка в сырую бентонитовую глину при интенсивном перемешивании, что обеспечивает лучшее взаимодействие соды с бентонитом и минимальное ее содержание в свободном виде в бентопорошке.

Строительные пластмассы – это одно из направлений, в котором используются бентониты. Добавление даже небольших количеств тонкодисперсной глины может способствовать получению безвредных для окружающей среды и недорогих пластмассовых изделий с улучшенными общими и специализированными физическими свойствами. Добавление глины может сделать пластмассы малопроницаемыми для жидкости и газа. Вместе с тем монтмориллонитовые глины имеют гидрофильную природу и поэтому оказываются технологически несовместимыми с полимерной матрицей. Однако если глина обработана определенным органическим ПАВ, состав которого позволяет инертной глине лучше смешиваться с полимерами, то она может быть включена в технологическую смесь для получения конечного продукта. Обычно глину гидрофобизируют органическим модификатором. В результате ионного обмена глина насыщается органическим катионом. Органоглины совместимы с полимерными смесями и могут использоваться в пластмассовом производстве.

Кроме отмеченных выше преимуществ, введение в полимерную матрицу модифицированных глинистых малоразмерных частиц способствует повышению огнестойкости пластмасс. Размер молекулы вводимого радикала оказывает существенное воздействие на термическую стабильность органоглины и, соответственно, на термостойкость нанокпозиционного пластмассового материала.

Кроме повышения термостойкости, введение органоглины способствует улучшению абсорбционных свойств пластмасс, при этом повышается способность пластмассы поглощать вредные газы (газообразные продукты), образующиеся при частичном разложении синтезируемых наноккомпонентов.

Если смесь полимер – бентонит подвергается обжигу, то глина образует слой обожженного силикатного материала на внешней стороне.

Бентонитовые суспензии довольно широко используются при проведении надземных и подземных строительных работ. В процессе применения глинистых суспензий в строительстве в настоящее время практически не учитываются тонкие детали минерального состава бентонитовых глин. В то же время необходимо принимать во внимание особые свойства плейтлетов, которые участвуют в образовании глинистых частиц. На поверхности плейтлетов заряды распространены неравномерно, в результате чего образуются наноразмерные участки с различной силой взаимодействия. На поверхности

в первую очередь будут заполняться те структурные позиции, в которых силы взаимодействия проявляются наиболее сильно. На этой основе могут быть созданы пленки с прочно закрепленным катионом с определенными свойствами. Однако величина поверхностного заряда может быть значительна. В этом случае взаимодействие в системе «молекула – наноразмерный участок поверхности» может оказаться столь велико, что заполнение свободных позиций на поверхности будет носить хаотический характер. В любом случае из рассмотренного выше правила следует, что, подбирая глину с максимальным поверхностным зарядом глинистых частиц и наиболее благоприятным с точки зрения модификации определенным катионом, глинистой частице можно придавать определенную структурную предрасположенность.

При правильном использовании минералогических особенностей глин можно улучшить качество гидроизоляционных покрытий при работах в грунтах с высокой водопроницаемостью. Наиболее простой вариант – заливка бентонитовой смеси (суспензии) в траншею или котлован. Через определенное время на поверхности системы грунт – суспензия возникает защитная пленка, играющая роль гидроизолятора. Во многих случаях для указанных целей используются бентонитовые глины наиболее низкого качества и без дополнительных модификаций.

В бентонитовых суспензиях, применяемых для строительных работ, потенциально имеются плейтлеты и наноразмерные частицы. Для извлечения максимального эффекта подобные суспензии должны проходить предварительную подготовку в специальных отстойниках.

Так как в суспензии глинистые частицы или плейтлеты существуют в виде пленок, методом осаждения возможно создание многослойных пленок с заданными свойствами, например глинистых герметиков. Наиболее широко глинистые герметики применяются при гидроизоляции швов в конструкциях, работающих во влажных грунтах.

При использовании пленок в качестве герметиков необходимо учитывать следующие свойства плейтлетов отдельных частиц:

- 1) ввиду неоднородности поверхностного заряда возможна организация определенных катионов на поверхности частиц, т. е. наличие специфического взаимодействия обменных катионов на поверхности элементарного глинистого плейтлета и организации их в определенном порядке;

2) путем подбора состава и сродства обменных катионов, входящих в межслоевое пространство, возможно создание глинистых суспензий с максимальной набухаемостью;

3) в результате взаимодействия плейтлетов между собой возможно структурирование самой суспензии с образованием гелей с различной величиной тиксотропных свойств.

Учет указанных свойств способствует улучшению качества бентонита, который в настоящее время уже используется в специальных красках, обеспечивающих герметичность шва между отдельными деталями конструкции.

Некоторые разновидности бентонитов издавна использовались как один из главных компонентов строительной керамики различного назначения, например беложгущиеся бентониты. Высокая поверхностная адсорбция глинистыми частицами некоторых солей может использоваться при создании керамических масс со специальными свойствами, например на этой основе возможно производство прозрачной керамики.

Буровые растворы, изготовленные из бентонитов разных генетических типов, резко отличаются друг от друга. Плотность глинистых растворов у высококачественных щелочных гидротермальных и вулканогенно-осадочных бентонитов изменяется от 1,04 до 1,15. Выход глинистого раствора из 1 т составляет 9,5–15,7 м³/т, а содержание песка – 0,6–5,0%. Из данных бентонитов получают растворы первого сорта. Из бентонитов со смешанным обменным комплексом могут быть получены растворы первого – третьего сортов с выходом 6,3–12,6 м³/т. Щелочноземельные бентониты осадочного и элювиального типов отличаются низким качеством, из них могут быть получены буровые растворы только четвертого сорта. Плотность растворов при этом составляет 1,20–1,29, выход раствора – 2,2–3,2 м³/т, при содержании песка 1,6–2,9%. Низкосортные растворы получают из элювиальных бентонитов, образованных по эффузивным породам, тогда как бентониты, образованные по осадочным породам, для приготовления буровых растворов не пригодны из-за высокого содержания песка.

В пищевой промышленности бентонит зарегистрирован в качестве пищевой добавки E558, препятствующей слеживанию и комкованию.

Бентонит является биологически активным веществом, добавление его в корм и с удобрениями в почву повышает продуктивность животных и урожайность сельскохозяйственных культур.

В виноделии бентонит используют для ускорения осветления сусле, виноматериалов и стабилизации вин против белковых помутнений. Основным компонентом бентонита (60–70%) – монтмориллонит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, который представляет собой листовый силикат с расширяющейся структурной ячейкой; обладает высокой набухаемостью и способен давать гелеобразную суспензию.

Бентонит добавляют в виноматериал в виде 20%-ной водной суспензии из расчета 1–4 г/л. Дозу определяют путем проведения пробной оклейки. Обычно производственную обработку совмещают с деметаллизацией, оклейкой желатином или поливинилпирролидоном. Для ускорения образования осадка добавляют полиакриламид или полиоксиэтилен. При осветлении сусле бентонит повышает скорость оседания мутящих частиц, адсорбирует окислительные ферменты, удаляет микроорганизмы, снижает количество белка и других веществ.

Осветление достигается путем совместного действия процессов флокуляции и адсорбции бентонитом мутящих частиц виноматериала, стабильность – вследствие адсорбции белка, конденсированных фенольных веществ, полисахаридов и других соединений, которые при длительном хранении способны вступать в реакцию между собой и с другими компонентами вина или выпадать в осадок.

Бентонит также добавляют в тиражную смесь для улучшения условий ремюажа в производстве шампанского.

Таким образом, в данной главе рассмотрена динамика добычи бентонитовых глин начиная с 1991 г. по настоящее время, определены сферы применения и основные технологические процессы, в которых используются бентонитовые глины, выполнен сравнительный анализ химического и фазового состава глин различных месторождений, а также проведена оценка доли использования бентонитовых глин в различных областях для Беларуси, России и Украины.

Литература

1. Кирсанов, Н. В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н. В. Кирсанов [и др.]. – М.: Недра, 1981. – 214 с.
2. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / под ред. Г. Брауна. – М.: Мир, 1965. – 307 с.

3. Берри, Л. Г. Минералогия / Л. Г. Берри, Б. Г. Мейсон, Р. В. Дитрих. – М.: Мир, 1987. – 603 с.
4. Котельников, Д. Д. Глинистые минералы осадочных горных пород / Д. Д. Котельников. – М.: Недра, 1986. – 247 с.
5. Куковский, Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е. Г. Куковский. – Киев: Наукова думка, 1966. – 128 с.
6. Осипов, В. И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
7. Грим, Р. Э. Минералогия и практическое применение глин / Р. Э. Грим. – М.: Мир, 1967. – 264 с.
8. Панасюгин, А. С. Тенденции использования бентонитовых глин / А. С. Панасюгин, И. Л. Кулинич, А. А. Герасикова // Геозкология: теория и практика: сборник научных трудов Всероссийской конференции с международным участием. Москва, 20–21 нояб. 2020 г. / под ред. Е. В. Станис, Е. А. Парахиной. – М.: РУДН, 2020. – С. 334–342.
9. Панасюгин, А. С. Бентонитовые глины – сферы применения / А. С. Панасюгин, Н. П. Машерова, И. Л. Кулинич // Литье Украины. – 2021. – № 1. – С. 2–12.
10. Панасюгин, А. С. Тенденции использования бентонитовых глин в машиностроении / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова // Литье и металлургия. – 2020. – № 4. – С. 78–89.

ГЛАВА 2

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ



Современное развитие химической промышленности тесно связано с прогрессом в области производства сорбентов и катализаторов. В связи с этим возрастает значение разработки новых методов синтеза активных и стабильных в работе адсорбентов и катализаторов.

В 70-е гг. XX в. был синтезирован новый класс веществ, который называют столбчатыми слоистыми силикатами (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами, относящимися наряду со сшитыми оксидами, сульфидами, фосфатами поливалентных металлов, титанатами, вольфраматами, ниобатами, графитами и некоторыми другими материалами, полученными на основе поливалентных металлов, к соединениям внедрения.

Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных адсорбентов и катализаторов составили главным образом природные монтмориллониты, модифицированные неорганическими полигидрокомплексами металлов и органическими катионами.

Резко возросший за последнее время интерес к алюмосиликатам со слоисто-столбчатой структурой обусловлен их относительно несложными методами получения, доступностью и дешевизной широко распространенного сырья, а также достаточно высокой каталитической активностью, как правило, превосходящей по активности крупнопористые цеолиты, включая фожазиты, в реакциях каталитических превращений крупных молекул (кинетический диаметр которых более 1 нм). В работе [1] изучены строение и синтез слоистых силикатов, в основном смектитов, а также рассмотрены некоторые каталитические реакции, протекающие на данных материалах.

В последнее время наметились новые тенденции в области синтеза и изучения сшитых слоистых силикатов, что вызвало необходимость их классифицировать.

Исходя из природы модифицирующего (сшивающего) агента, многообразные интеркалированные глины можно разделить на следующие группы:

- 1) фиксированные органическими веществами;
- 2) фиксированные элементарно-органическими соединениями;
- 3) минерально-органические;
- 4) фиксированные неорганическими полигидроксокатионами.

Первую и четвертую группы, в которых глинистые минералы фиксируются либо органическими, либо неорганическими веществами, можно назвать основными, так как к настоящему времени они являются наиболее многочисленными, а материалы второй группы с элементарно-органическими опорами и третьей группы, в которой фиксирующие агенты представляют собой смешанные минерально-органические соединения, можно назвать промежуточными.

2.1. Глины, фиксированные органическими веществами

Органические соединения в качестве фиксирующих агентов для сшивки глин были использованы первыми. Так, в работах [2, 3] для достижения постоянной пористости в глинах были применены тетраалкиламмоний, бициклические амины.

В настоящее время гамма фиксирующих органических соединений значительно расширилась и включает в себя диамины и полиамины [4], N-замещенные производные бензотиазолия [5] и др. Как правило, глины, фиксированные органическими веществами (органоглины), обладают невысокой термостабильностью (до 250°C), довольно высокой площадью поверхности (150–300 м²/г), гидрофобностью и большим межслоевым расстоянием ($d_{001} = 19–32 \text{ \AA}$), что и обуславливает их применение в основном в качестве адсорбентов для поглощения [6] и хроматографического разделения органических веществ.

Вместе с тем не только природа органической опоры, но и ионная форма, в которой находится смектит, оказывают существенное влияние на селективность разделения органических соединений. Установлено, что из всех исследованных катионных форм монтмориллонит в цезиевой форме, модифицированный цетилпиридином, обладает оптимальными свойствами для газохроматографического

разделения изомеров ксилола, крезол, дихлорбензола, моно-, ди- и трихлортолуола. Нужно отметить, что ионная форма, в которой находится глинистый минерал, может оказывать влияние не только на селективность разделения органических веществ, но и на величину межслоевого расстояния. Так, для глин, интеркалированных тетраакис (1-метил-4-пиридил) и тетраакис (N,N,N-триметил-4-аминфинил)-порфинами, в зависимости от катионной формы монтмориллонита (H^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , VO_2^{2+} и Fe^{3+}) получены слоистые материалы, имеющие межслоевое расстояние от 13,5 до 20 Å [7].

Исследования, направленные на получение и изучение свойств органоглин, ведутся постоянно. В этом плане очень интересна работа [8], в которой интеркаляцию органических веществ в монтмориллонит проводили путем твердофазных реакций. В качестве реагентов использовали монтмориллонит в Na-форме и органические соединения (акриламид, метакриламид и мочевины). Твердофазную реакцию проводили путем перемешивания и перетирания порошков монтмориллонита и выбранного органического вещества. Такой способ фиксации слоев глины позволяет максимально упростить аппаратное оформление процесса синтеза, что, в свою очередь, расширяет возможности применения данных материалов.

2.2. Глины, фиксированные элементарорганическими соединениями

Глины с элементарорганическими опорами получили название «столбчатые глины» из-за того, что в качестве сшивающего агента используют элементарорганические соединения, способные гидролизироваться и под воздействием температурной обработки разлагаться до оксидов, выполняющих роль «столбиков». В первую очередь по числу выполненных работ в данном направлении это относится к глинам, интеркалированным SiO_2 . Для таких целей использовали ацетонат кремния, полихлорсилоксаны или соединения типа $Si(OR)_4$, где R – углеводородный радикал с длиной цепи C_1-C_5 или C_2-C_6 . После прокаливании внедренный SiO_2 способен удерживать слои на расстоянии 14 Å друг от друга, удельная поверхность фиксированной кремнеземом глины, измеренная по N_2 , составляет 200–500 м²/г.

Особенно интересна в этом плане работа, в которой предварительно набухший в цетилтриметиламмонии смектит обрабатывали тетраэтилортосиликатом. Полученный материал имеет $S_{уд} = 730 \text{ м}^2/\text{г}$ после прокаливания при 540°C [9].

Есть сообщения [10, 11] о синтезе Fe^{3+} -фиксированных смектитов, приготовленных с использованием трехъядерного комплекса ацетатгидроксо- Fe^{3+} -нитрата – $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$, и Fe^{2+} -фиксированных смектитов с использованием 1,10-фенантролина и $\text{tris}[\text{Fe}(2,2\text{-бипиридил})_3]^{2+}$ катионов. После прогрева комплексные катионы превращаются в оксиды, служащие опорами, d_{001} достигает значения 17 \AA .

К числу металлоорганических соединений, способных внедряться в слоистую структуру и выполнять роль межслойных опор, относятся также Ti-содержащие металлокомплексы: $\text{Ti}(\text{OR})_4$, изопропилат Ti [12] и др. У данных материалов при температуре прокаливания выше 500°C межслоевые расстояния изменяются в пределах $13,5\text{--}17,0 \text{ \AA}$, удельная поверхность составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

В литературе есть данные об использовании для фиксации слоев глины хелатных комплексов кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ [13], различных порфинов [7] и tris (этилендиамина) [14].

Кроме вышерассмотренных элементоорганических катионов, для интеркалирования применяют еще целый ряд соединений данного типа, таких как Cu и Ru tris -бипиридилы [15], кластерных катионов $\text{M}_6\text{C}_{12}^{n+}$, M—Ta или Nb [16], а также соединений B, P, Mg, Zn, сведения о которых встречаются эпизодически.

Из исследовательских работ, рассматриваемых в данном разделе, следует отметить работы, направленные на получение слоистых материалов с внедренными в межслоевое пространство органическими металл-хелатными соединениями палладия, что позволило используемый для гидрирования органических азидов дифенилфосфин Pd (2+) перевести в более активную гетерогенную форму [17], а также дало возможность, меняя органические радикалы, изменять межслоевое расстояние ($13,0\text{--}29,4 \text{ \AA}$), а следовательно, скорость и селективность процессов гидрирования ацетилена, фенилацетилена и третбутилацетилена.

В заключение следует отметить, что, кроме смектитов, содержащих между слоями SiO_2 и TiO_2 , все остальные соединения выдерживают воздействие температур не более 450°C , а это затрудняет их более широкое применение.

2.3. Минерально-органические глины

Первое упоминание о синтезе, изучении и применении минерально-органических глин относится к началу 90-х гг. XX в. Свое название глины получили из-за того, что в межслойном пространстве находятся как неорганические «столбики» (чаще всего полигидроксикомплексы Al), так и органические, например (цетилпиридин). Обычно в процессе синтеза на первом этапе получают сшитый неорганическими катионами смектит, а затем в него вводят органическую составляющую.

Если изменить порядок введения модификаторов, неорганический полимерный катион будет вытеснять из межслойного пространства органическую часть вследствие более сильного электростатического взаимодействия со слоями глинистого минерала, так как катион $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ имеет больший заряд. В результате будет образовываться сшитый смектит, имеющий между слоями только полигидроксикомплексы алюминия. В таком случае термин «органоминеральные глины» является не совсем верным по отношению к данному классу соединений, так как в конечном счете роль фиксирующего агента выполняет неорганическое соединение.

В работе [18] исследован механизм образования органоминеральных глин. По данным электрокинетических исследований при сорбции ПАВ, выступающих в качестве органосоставляющей, не происходит вытеснения полигидроксикомплексов многовалентных металлов, а результаты изучения циклов адсорбция – десорбция свидетельствуют о необратимой на 90% адсорбции катионных ПАВ. Данные ПАВ ориентированы ионогенной группой наружу, что подтверждается исследованиями по флокуляции и пептизации.

2.4. Глины, сшитые неорганическими полигидроксокатионами

2.4.1. Смектиты, интеркалированные гомоядерными олигомерными комплексами. Авторы работы [19] показали, что гидроксикомплексы ионов Al и Fe, образующиеся при гидролизе в растворе, содержащем в определенном соотношении ионы OH^- и Me^{n+} , дают с монтмориллонитом термически стабильные столбчатые структуры

с удельной поверхностью от 200 до 500 м²/г и межплоскостным промежутком около 9 Å. Продемонстрировано, что при использовании раствора гидроксокомплексов алюминия, не подвергавшегося старению, модифицированный им монтмориллонит после высушивания при 110°C имеет межплоскостное расстояние 14,6 Å. При применении же растворов, подвергшихся старению, межплоскостное расстояние увеличивается до 17,5 Å в случае 6-дневной выдержки, при увеличении срока старения до 30 сут более значительных изменений межплоскостного расстояния не происходит. Авторы связывают это с образованием устойчивых комплексов $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$ в виде 6-членных колец [20]. Учитывая, что толщина таких колец составляет около 4,7 Å, было сделано предположение о двухслойном их расположении в межслоевом пространстве монтмориллонита. При этом авторы исходили из представлений, развиваемых в источнике [21] о параллельном расположении олигомеров относительно слоев монтмориллонита, не исключая, однако, возможность их наклонного и даже перпендикулярного расположения.

Авторам работы [22] с помощью рентгенографического метода удалось получить значения межплоскостных расстояний для образцов монтмориллонита, модифицированного растворами с различным соотношением OH^- / Al^{3+} . Согласно этим данным, при увеличении отношения OH^- / Al^{3+} пик базального отражения становится более острым. Это объясняется, по мнению авторов, различной степенью замещения ионов Na^+ в структуре монтмориллонита, что приводит к неравномерному стягиванию слоев при высушивании и уширению пиков базальных отражений при низких отношениях OH^- / Al^{3+} .

Более подробно вопрос о степени замещения ионов Na^+ в монтмориллоните гидроксокатионами алюминия рассматривается в работе [21]. На основании расчета соотношения числа гидроксильных групп основных катионов алюминия и молекул воды, приходящихся на обменный центр, приводится формула олигомера $[Al_{24}(OH)_{60}]$ как более вероятная по сравнению с формулой $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$. На основании адсорбционных данных авторы утверждают, что увеличение размеров гидроксокатионов алюминия, которое наблюдается при повышении OH^- / Al^{3+} , неблагоприятно сказывается на их проникновении в межслоевые промежутки монтмориллонита с наиболее упорядоченной структурой. В случае же образцов глин с менее упорядоченной структурой наблюдалось замещение ионов Na^+ практически во всех межслоевых промежутках структуры.

В работе [22] показано также, что при увеличении соотношения Al / глина при обработке монтмориллонита происходит увеличение характеристического межплоскостного расстояния. Так, при соотношении Al / глина 0,24 ммоль/г на дифрактограмме образца имеется характерный пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 10 Å, а при соотношении Al / глина 1,96 ммоль/г появляется интенсивный пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 17,7 Å. В этом эксперименте образцы были прогреты при 220°C 2,5 ч, что позволило авторам сделать вывод о формировании стабильной пористой структуры с размерами пор, изменяющимися в очень узком интервале. С другой стороны, как указано, форму и размер пор можно изменять путем изменения соотношения Al / глина в системе. В работах [19] и [23] указано, что наиболее вероятным катионом, участвующим в формировании столбчатой структуры монтмориллонита, является гидроксокомплекс $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Авторы [24] с помощью ЯМР-спектроскопии и потенциометрического титрования растворов, содержащих Al, используемых при модифицировании глин, доказали, что доминирующим является олигомер $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Это подтверждается соответствием межплоскостного расстояния смектитов с включениями гидроксокомплексов алюминия и ожидаемых размеров Al_{13} -олигомера. Пространственная структура Al_{13} -олигомера представлена на рис. 2.1.

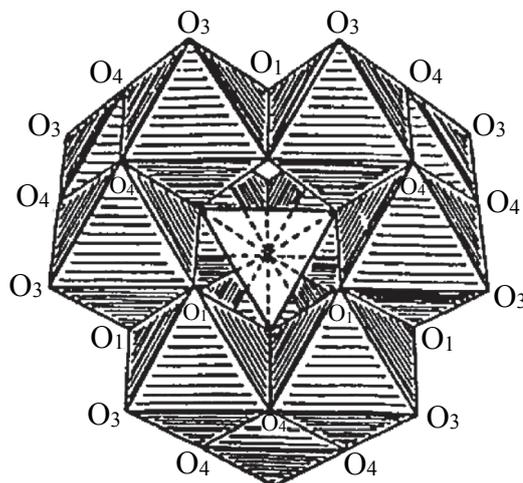


Рис. 2.1. Пространственная структура иона $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

Свойства высокоселективных молекулярных сит могут быть присущи только модифицированным глинам с равномерным распределением оксидных столбиков и, следовательно, пор в межслоевом пространстве.

Такое распределение возникает в тех случаях, когда в качестве обменного катиона вводится гидроксокомплекс металла, например $Zr_4(OH)_8$ или в общем виде $[Zr_4(OH)_{16n}(H_2O)_{n+8}]^{n+}$. Наиболее часто упоминается формула $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$. Ей соответствует тетраметрический комплекс (в виде квадрата), в котором два атома циркония несут по одному положительному заряду, а два других нейтральные (рис. 2.2).

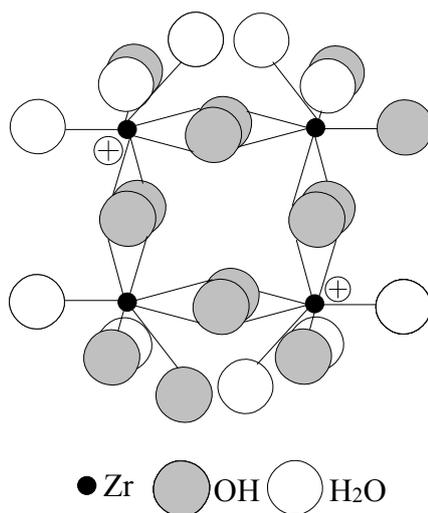


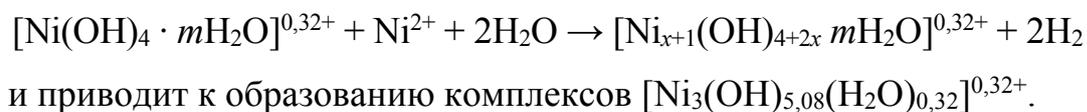
Рис. 2.2. Пространственное строение полигидроксокомплекса $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$

Такой олигомерный катион с толщиной около 4,5 Å может образовывать в межплоскостном пространстве монтмориллонита двойной слой плоско расположенных комплексов либо одиночный слой, в котором комплексы расположены нормально к поверхности плоскостей. В обоих случаях ожидаемое кристаллографическое межплоскостное расстояние монтмориллонита составляет около 19 Å и определить наиболее вероятное расположение гидроксокомплексов трудно.

В литературе встречается также описание приготовления столбчатых глинистых структур методом формирования гидроксокомплекс-столбиков непосредственно в межслоевом пространстве минерала. Обычно это происходит в результате гидролиза заранее адсорбированных глиной катионов металла под действием повышающегося рН среды или других факторов (например, повышения температуры). Однако следует отметить, что нельзя провести четкую границу между данным методом и описанным выше [22]. В любом случае адсорбция происходит из водного раствора и адсорбированные на поверхности слоев катионы в большей или меньшей степени гидратированы.

В источнике [25] описано получение монтмориллонита с гидроксокомплексами циркония в качестве обменных катионов путем добавления разбавленного (0,1 М) раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ к водной дисперсии Na-монтмориллонита, отстаивания дисперсии с последующим отделением, промывкой и высушиванием продукта.

В источнике [26] описано получение монтмориллонита, модифицированного гидроксокомплексами никеля. Авторы использовали методику потенциометрического титрования, заключающуюся в следующем: Na-монтмориллонит диспергировался с помощью ультразвука в 0,1 М растворе $Ni(NO_3)_2$. Полученная суспензия потенциометрически титровалась раствором NaOH, причем измерение pH проводилось через сутки после добавления определенного объема щелочи. Такой метод исследования совместно с химическим анализом образцов позволил авторам сделать некоторые заключения. По их мнению, уже в отсутствие щелочи происходит ионообменная адсорбция катионов никеля в межслоевых областях монтмориллонита. А в дальнейшем при повышении pH с учетом гидролиза формирование гидроксокомплекса в межслоевом пространстве идет по следующей схеме:



Такие предположения подтверждаются рентгенографическими данными.

Как уже говорилось выше, свойства адсорбируемых минералом гидроксокомплексов во многом зависят от времени их старения. В работе [27] описан способ модифицирования монтмориллонита, в котором это время практически стремится к нулю, т. е. адсорбция происходит в момент образования гидроксокомплексов. Способ заключается в добавлении раствора соли алюминия к водной дисперсии монтмориллонита, содержащей определенное количество Na_2CO_3 . Такая методика, как указывается, позволяет исключить фактор изменения состава основных солей во времени, не ограничивает соотношения OH^-/Al^{3+} из-за малой растворимости основных солей, которые в данном случае сорбируются на поверхности монтмориллонита в момент их образования. На основании сорбционных исследований образцов, полученных описанным методом, и данных рентгеноструктурного анализа авторы работы [27] сделали следующий вывод: при взаимодействии монтмориллонита с основными солями

алюминия в момент их образования последние сорбируются только на внешней поверхности минерала.

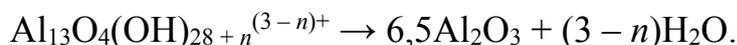
В большинстве случаев высушивание образцов модифицированных глин проводилось при температурах от 60 до 120°C. Даже при таких невысоких температурах в межслоевых областях смектитов имеют место значительные изменения: происходит дегидратация за счет слабо связанных молекул воды как в межслоевых промежутках, так и на поверхности частиц минерала. Потеря массы при этом составляет около 16%.

При более высоких температурах происходят дегидратация и дегидроксилирование. Авторы источника [25] проводили температурную обработку монтмориллонита, модифицированного гидроксокомплексами циркония в интервале 60–600°C, и показали, что межплоскостное расстояние при этом равномерно снижается от 18,8 до 15,6 Å, а удельная поверхность (по N₂) становится максимальной (400 м²/г) при 400°C. По мнению авторов, в интервале температур 110–480°C происходит отщепление молекул воды, прочно связанных с катионами циркония, и разложение гидроксида циркония, а при более высоких температурах начинаются изменения в самой силикатной структуре.

При исследовании монтмориллонита, модифицированного гидроксокомплексами никеля [26], отмечалась устойчивость межплоскостного расстояния (14,8 Å) при прогреве до 300°C и уменьшение его до 12,1 Å при 500°C.

Термическая стабильность смектитов столбчатой структуры, включающих цирконий и алюминий, объясняется образованием при нагревании кластеров оксидов этих металлов, содержащих 4 атома Zr или 13 атомов Al.

В случае Al₁₃-монтмориллонита процесс дегидратации может быть выражен следующей схемой:



Структура образующих при этом кластеров оксида пока мало изучена, как и роль протонов. В источнике [26] предполагается, что стабилизация пористой структуры при 200–300°C сопровождается постепенным изменением характера связей между олигомерными группировками и слоями монтмориллонита от ионного к ионно-ковалентному.

Авторы работы [28] провели сравнительное исследование Na-монтмориллонита, модифицированного комплексами [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺

и $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$. Во втором случае сорбент показал большую термическую устойчивость и большой объем микропор.

Формирование столбчатой структуры в глинистых минералах описанными выше методами приводит к преобразованию их двухмерной слоистой структуры в трехмерную цеолитподобную структуру. Причем основные параметры такой структуры – размер пор, их форма и распределение – могут задаваться в процессе синтеза и изменяться в широких пределах. Эти особенности определяют использование глин столбчатой структуры в качестве избирательных катализаторов, высокоселективных адсорбентов, молекулярных сит и т. д.

В 1979–1980 гг. авторы работы [29] обнаружили у глин столбчатой структуры, модифицированных гидроксокомплексами металлов, кислотную каталитическую активность и свойства молекулярных сит. Так, при использовании Al- и Zr-монтмориллонитов в качестве катализаторов крекинга нефти был получен повышенный, по сравнению с цеолитными катализаторами, выход легких фракций (дизельного топлива). В этой же статье авторами была отмечена способность Al₁₃-монтмориллонита адсорбировать избирательно молекулы мезителена из смеси его с изодуролом. Кинетические радиусы этих молекул составляют 3,8 и 4,0 Å, соответственно.

Свойства высокоселективных молекулярных сит могут быть присущи только модифицированным глинам с равномерным распределением оксидных столбиков и, следовательно, пор в межслоевом пространстве. Такое распределение возникает в тех случаях, когда в качестве обменного катиона вводится гидроксокомплекс металла (например, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8$). При этом средний заряд данного катиона может меняться в зависимости от степени гидролиза и плотности отрицательного заряда на поверхности минерала, на которой он адсорбирован. Это приводит к равномерному, равноудаленному расположению адсорбированных гидроксокатионов как в одном слое, так и от слоя к слою. Объем пор в столбчатой структуре такого рода может варьироваться путем применения различных модифицирующих гидроксокатионов и образцов глин с разной плотностью заряда на силикатных слоях. Так, например, с использованием смектитов с обменной емкостью от 0,6 до 1,2 мг-экв/г получены образцы Al₁₃-смектитов, избирательно сорбирующих азот, бензол и неопентан [22].

К числу металлов, способных образовывать олигокатионы, относится также Cr. Полученный из нитрата хрома и гидроксида аммония раствор имеет фиолетовый цвет и содержит олигокатионы

$\text{Cr}^{3+} [\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$ или $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Фиксированный таким раствором бентонит обладает удельной поверхностью $165 \text{ м}^2/\text{г}$, межслоевое расстояние при этом составляет $12\text{--}14 \text{ \AA}$. Проведенные в работе [30] исследования показали, что интеркалированные Cr-содержащие образцы глин характеризуются бимодальным распределением пор $8\text{--}9$ и 2000 \AA с преобладанием пор макроскопических размеров. В литературе также имеются данные об использовании соединений, содержащих Cr^{2+} в качестве фиксирующих агентов [31]. Из работ по получению и изучению свойств Cr-фиксированных смектитов следует, что в зависимости от условий синтеза межслоевое расстояние находится в пределах $18\text{--}28 \text{ \AA}$.

Кроме рассмотренных выше неорганических олигомеров, для сшивки применяют также соединения рутения, используемые в виде полимера RuO_2 [32], $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [33], $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{NH}_2)_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Ca^{2+} [34]; олигомеры ванадия [35]; золи Th^{4+} и титана, получаемые из TiCl_4 [36, 37]; Ga^{3+} [38]; Ho [39], $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{7+}$ [1], $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ [2].

На рис. 2.3 представлена структура полигидроксикомплекса $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$.

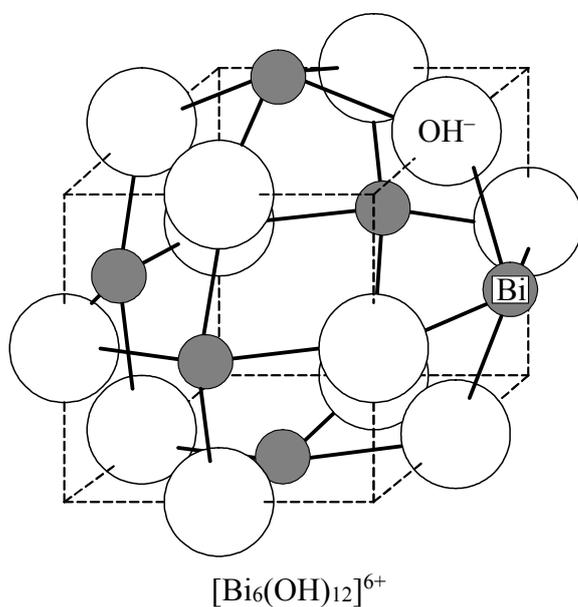


Рис. 2.3. Пространственное строение полигидроксикомплекса $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$

Как известно, во многих каталитических реакциях применяют глины в различных катионных формах.

Обычно глину переводят в нужную катионную форму, после чего ее приводят в контакт с раствором гидроксокомплекса металла. В ряде случаев процесс синтеза осуществляют в обратном порядке, т. е. сначала получают сшитый смектит, а затем переводят его в нужную ионную форму путем замещения не участвовавших в формировании слоисто-столбчатой структуры межслоевых катионов. Например, вводят в монтмориллонит, интеркалированный олигомерами Al_{13} , ионы Rh^{3+} из раствора $RhCl_3$ [40]. Данный метод не следует путать с обычной методикой пропитки носителей катализаторов [41].

Как отмечает большое число исследователей, одним из основных недостатков существующих методов синтеза интеркалированных смектитов является необходимость использования больших объемов разбавленных глинистых суспензий и олигомеров. В этом плане большой интерес представляет работа [42], в которой описан метод получения адсорбентов на основе природного монтмориллонита путем замещения межслоевых обменных катионов исходного минерала на полигидрооксокомплексы алюминия с использованием концентрированных водных дисперсий глины при соотношении Т / Ж = 1 / 12, что позволяет снизить расход жидкой фазы, уменьшить энергетические и временные затраты при сохранении высоких адсорбционных и эксплуатационных характеристик получаемых адсорбентов.

2.4.2. Глины, интеркалированные гетероядерными полигидрооксокомплексами. Фиксирование глин с помощью гомоядерных полигидрооксокомплексов позволяет получать стабильные глины со значительным свободным пространством между слоями, однако число металлов, способных образовывать олигомеры, ограничено. Как видно из предыдущего раздела, это в основном Al, Zr и Cr, о других фиксирующих агентах упоминание в литературе встречается эпизодически. Поэтому изыскиваются пути расширения их числа. В связи с этим предложено использовать различные гетероядерные комплексы, например сополимеры Al-Zr и Al-Si [43]. В работе [44] было изучено влияние введенных в монтмориллонит смешанных олигомеров SiO_2-TiO_2 и $SiO_2-Fe_2O_3$ на адсорбционные и кислотные свойства получаемых образцов.

Применение в качестве сшивающих агентов смешанных полигидрооксокомплексов позволяет повышать не только межслоевое расстояние и адсорбционные параметры, но и существенно влиять на термостабильность получаемых материалов, что установлено при изучении систем Al-Cr и Al-Ni.

В процессе исследования системы Al–Ga [45] было установлено, что сильное влияние на термостабильность интеркалированных гетероядерными соединениями глин, кроме концентрации и степени основности, как в случае использования гомоядерных комплексных соединений, оказывает соотношение металлов-комплексобразователей в составе комплекса.

В работе [46] рассмотрены различные способы получения модифицированных олигомерами Al–Ce и Al–La глин:

- 1) введение Al_{13} -катионов в глины с предварительно введенными катионами Ce или La;
- 2) частичный обмен Al на катионы редкоземельных элементов в растворах, уже содержащих ионы Кеггина ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$);
- 3) совместный гидролиз соединений Al и редкоземельных элементов.

На рис. 2.4 и 2.5 представлены схемы внедрения смешанных олигомеров в структуру глинистых минералов.

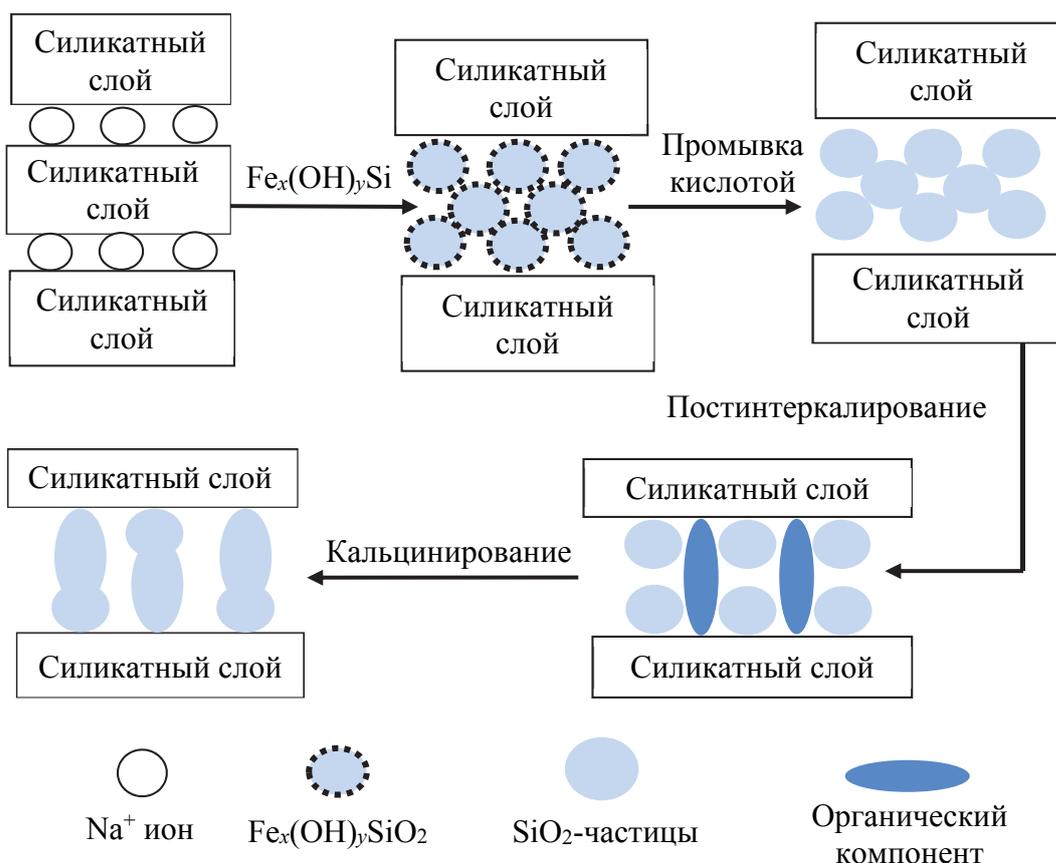


Рис. 2.4. Схема интеркалирования глинистого минерала смешанными олигомерами $SiO_2-Fe_2O_3$

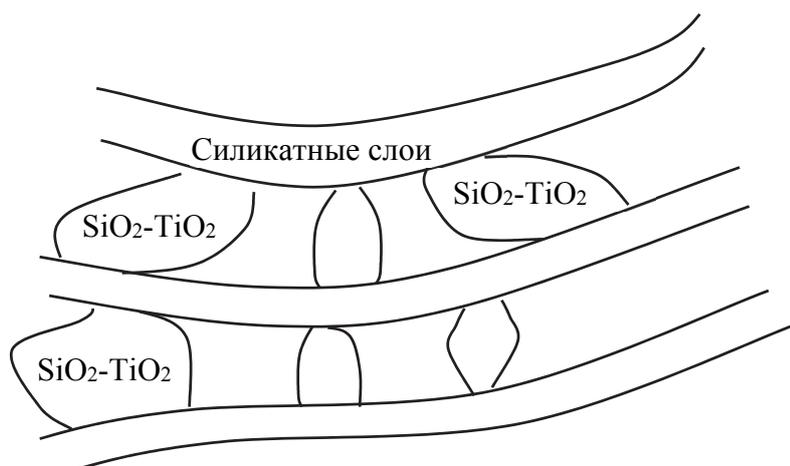


Рис. 2.5. Схема интеркалирования глинистого минерала смешанными олигомерами TiO₂-SiO₂

Показано, что интеркалирование смешанными комплексами приводит к увеличению межслоевого расстояния и удельной поверхности до 300–500 м²/г, но не всегда к повышению кислотности, которая убывает для исследованных образцов в ряду: TiO₂ ≈ SiO₂ >> >> SiO₂-Fe₂O₃ и SiO₂-TiO₂.

На основании исследования физико-химических свойств полученных образцов и их каталитической активности в изомеризации и крекинга *n*-гептана было высказано предположение о целесообразности использования совместного гидролиза для получения материалов с оптимальными характеристиками.

Были приготовлены также столбчатые глины с внедренными частицами золя SiO₂-TiO₂ [46]. На основании проведенных в этой работе исследований предложена модель строения полученного адсорбента. Согласно приведенным данным модифицированный смектит имеет расстояние между базальными плоскостями 40 Å, которое сохраняется при нагревании до 500°C.

Кроме рассмотренных биядерных комплексов, для фиксации глины используют соединения с большим количеством металлов-комплексообразователей. Для приготовления высокоселективного катализатора крекинга газойля был синтезирован и применен в качестве фиксирующего агента смешанный полигидрооксидный комплекс Al-V-Mg [47].

Известно также об использовании в качестве фиксирующего агента комплексов, содержащих различные комбинации ионов переходных металлов (Mo, Cr, Ni, Co, W и др.) [1], что позволяет в широких

пределах регулировать межслоевое расстояние (10–35 Å) и значения удельной поверхности (200–700 м²/г).

Резюмируя вышесказанное, отметим, что одной из важнейших проблем при проведении сорбционных и каталитических процессов является снижение активности адсорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов из-за уменьшения размеров поверхности. Поэтому поиск новых модификаторов, определение механизма их действия на пористую структуру и термическую стабильность позволит расширить границы применения данных материалов. В этой связи проведен цикл исследований по изучению влияния интеркалирования биядерными комплексами на основе железа (3+).

В работах рассмотрены адсорбционно-структурные свойства и термическая стабильность монтмориллонита, модифицированного олигомерными комплексами Fe-Zr [48], Fe-Ni [49, 50], Fe-Cr [51], Fe-Al [52, 53], железа и редкоземельных элементов – In³⁺, La³⁺, Y³⁺, Ce³⁺ [54], а также составы на основе Cr-Cu [55, 56].

Более детально особенности адсорбционно-структурных свойств и термической стабильности материалов, интеркалированных биядерными комплексами на основе железа (3+), приведены в гл. 5 данной работы.

Литература

1. Розенгарт, М. И. Слоистые силикаты как катализаторы / М. И. Розенгарт, Г. М. Вьюнова, Г. В. Исагулянц // Успехи химии. – 1988. – № 57. – Вып. 2. – С. 204–227.
2. Barrer, R. M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves / R. M. Barrer. – New York; London: Academic Press, 1978. – P. 407–483.
3. Shabtai, J. S. Synthesis and catalytic properties of a 1.4 diazabicyclo (2.2.2) octane – Montmorillonite system – a novel type of molecular sieve / J. S. Shabtai, N. Fridman, R. Lazar // Proc. of the 1 Int. Congr. on Catalysis Ltd. – 1976. – Vol. 2. – P. 660.
4. Успенская, Н. Г. Дисперсные монтмориллонит и каолинит, модифицированные полиаминами / Н. Г. Успенская // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 1. – С. 19–23.
5. Luptakova, V. Sorption of N-substituted benzo-thiazolium compounds on montmorillonite / V. Luptakova, I. Horvath // Silikaty. – 1991. – Vol. 35, no. 3. – P. 255–263.

6. Тарасевич, Ю. И. Термодинамические характеристики неспецифической сорбции углеводов на регулярно неоднородной микропористой поверхности модифицированного монтмориллонита в области Генри / Ю. И. Тарасевич, Е. В. Аксененко, С. В. Бондаренко // Журн. физ. хим. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 712–715.

7. Carrado, K. A. Interactions of water soluble porphyrins and metalloporphyrins with smectite clay surfaces / K. A. Carrado, R. E. Winans // Chem. Mater. – 1990. – Vol. 2, no. 3. – P. 328–335.

8. Ogawa, M. Preparation of montmorillonite – organic intercalation by solid – solid reactions / M. Ogawa, K. Kuroda, C. Kato // Chem. Lett. – 1989. – No. 9. – P. 1959–1962.

9. Endo, T. Intercalation of silica in smectite / T. Endo, M. M. Mortland, T. J. Pinnavaia // Clays and Clay Miner. – 1980. – Vol. 28, no. 2. – P. 105–110.

10. Berkheiser, V. E. Hectorite complexes with Cu (II) and Fe (II) – 1,10-phenanthroline chelates / V. E. Berkheiser, M. M. Mortland // Clays and Clay Miner. – 1977. – Vol. 25, no. 2. – P. 105–112.

11. High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite / S. Yamanaka [et al.] // Mater. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19. – P. 161–168.

12. Yamanaka, S. Preparation and properties of titania pillared clay / S. Yamanaka, T. Nichihara, M. Hattori // Mater. Chem. and Phys. – 1987. – Vol. 17, no. 1–2. – P. 87–101.

13. Barer, R. Smectite molecular sieves. P. 4 Kinetics of intercalation in microporous fluorhectorites / R. Barer, R. V. B. Graven // Journal Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – Vol. 88, no. 4. – P. 645–651.

14. Knudson, M. I. The effect of cation exchange of tris (ethylenediamine) cobalt (III) for sodium on nitrogen sorption by montmorillonite / M. I. Knudson, J. L. Mc. Atee // Clays and Clay Mineral. – 1973. – Vol. 21. – P. 19–26.

15. Mortland, M. M. Ion exchange and intercalation reactions of hectorite with tris-bipyridil metal complexes / M. M. Mortland, T. J. Pinnavaia // Clays and Clay Mineral. – 1978. – Vol. 26. – P. 318–326.

16. Christiano, S. P. Intercalation of niobium and tantalum Me Cl cluster cations in montmorillonite: a new route to pillared clay / S. P. Christiano, J. Wang, T. J. Pinnavaia // Inorg. Chem. – 1985 – Vol. 24, no. 8. – P. 1222–1227.

17. Sharma, G. V. M. Selective hydrogenation of organic azides to amines by interlamellar montmorillonite di-phenylphosphine palladium (II)

catalyst / G. V. M. Sharma, S. Chandrasekhar // *Synth. Commun.* – 1989. – Vol. 19, no. 19. – P. 2389–2393.

18. Srinivasan Kceran, R. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial waste waters: structural aspects / R. Srinivasan Kceran, H. Scott, Fogler // *Clays and Clay Mineral.* – 1990. – Vol. 38. – P. 277–286.

19. El-Rayah, H. M. E. The influence of iron and aluminium hydroxides on the swelling of Na-montmorillonite and the permeability of a Na-soil / H. M. E. El-Rayah, D. L. Rowell // *Journal Soil. Sci.* – 1973. – Vol. 24. – P. 137–144.

20. Turner, R. C. Factors affecting the solubility of $\text{Al}(\text{OH})_3$ / R. C. Turner, J. E. Brydon // *Journal Soil. Sci.* – 1965. – Vol. 100. – P. 176–181.

21. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия / Ю. И. Тарасевич [и др.] // *Коллоидный журн.* – 1986. – Т. 48, № 3. – С. 505–511.

22. Lahav, N. Cross-linked smectites. 1. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium-montmorillonite / N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai // *Clays and Clay Miner.* – 1978. – Vol. 26, no. 2. – P. 107–115.

23. Johansson, G. On the crystal of some basic aluminium salts / G. Johansson // *Acta Chem. Scand.* – 1960. – Vol. 14, no. 3. – P. 771–773.

24. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions / J. Y. Bottero [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84, no. 22. – P. 2933–2939.

25. Yamanaka, S. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride / S. Yamanaka, J. W. Brindley // *Clays and Clay Miner.* – 1979. – Vol. 27, no. 2. – P. 119–124.

26. Yamanaka, S. Hydroxy-nickel inter-layering in montmorillonite by titration method / S. Yamanaka, G. W. Brindley // *Clays and Clay Miner.* – 1978. – Vol. 26, no. 1. – P. 21–24.

27. Модифицирование монтмориллонита основными солями алюминия и исследование его адсорбционных свойств / Р. М. Верлинская [и др.] // *Химия и технология воды.* – 1983. – Т. 5, № 2. – С. 169–172.

28. Гулямова, Д. Б. Адсорбционные свойства монтмориллонитов, модифицированных низко- и высокоосновными полядерными катионами / Д. Б. Гулямова, С. З. Муминов // *Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях.* – 1990. – С. 49–59.

29. Endo, T. Properties of silica-intercalated hectorite / T. Endo, M. M. Mortland, T. J. Pinnavia // *Clays and Clay Miner.* – 1981. – Vol. 29, no. 2. – P. 153–156.

30. Auer, H. Pillared Clays – Ein neue klasse von mikroporösen Feststoff-katalysatoren mit sauren zentren / H. Auer, H. Hofmann // Chem. Ing. Techn. – 1991. – Vol. 63, no. 12. – P. 1250–1252.

31. Bandosz, T. Structural parameters of intercalated smectite in the light of sorption and other physico-chemical studies / T. Bandosz // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. – 1991. – Vol. 39, no. 2. – P. 167–176.

32. Taqui Khan, M. M. A novel ruthenium pillared montmorillonite, a heterogeneous catalyst for the facile dehydroxylation of olefins by H₂O: Abstr./ M. M. Taqui Khan, H. C. Bajaj, V. P. Pandia // 8-th Int. Symp. Homogeneous Catal., Amsterdam, Aug. 2–7, 1992. – Amsterdam. – 1992. – P. 101.

33. Chemistry of [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ (ruthenium red) intercalated in smectite clay: molecular behaviour, reactivity with CO and CO/H catalytic activity / M. Lenarda [et al.] // Journal Mol. Catal. – 1991. – Vol. 67, no. 3. – P. 295–307.

34. Preparation of calcium hydroxide pillared montmorillonite and characterization of basicity by indicator method / Mizutani Tadashi [et al.] // Chem. Express. – 1992. – Vol. 7, no. 6. – P. 509–512.

35. Choudary, B. M. Vanadium-montmorillonite catalyst for selective oxidation of sulphides to sulphoxides / B. M. Choudary, S. Shobha Rani // Journal Mol. Catal. – 1992. – Vol. 75, no. 1. – P. 7–12.

36. Bermer, A. Synthesis and characterization of titanium pillared clays. Influence of the temperature of preparation / A. Bermer, L. F Admaia, P. Grande // Appl. Catal. – 1984. – Vol. 57, no. 2. – P. 269–281.

37. Baksh, M. S. A. Unique adsorption properties and potential energy profiles of microporous pillared clays / M. S. A. Baksh, R. T. Yang // AIChE Journal. – 1992. – Vol. 38, no. 9. – P. 1357–1368.

38. Bellalou, A. Gallium containing pillared interlayer clays. Preparation, characterization and catalytic properties / A. Bellalou, D. Plice, P. Mariandeau // Appl. Catal. – 1990. – Vol. 63, no. 2. – P. 7–10.

39. Characterization and molecular shape selectivity of cross-linked montmorillonite (CLM) catalysts / J. Shabtai [et al.] // 8th Int. Congr. Catal., Weinheim e. a. – 1984. – Vol. 4. – P. 735–745.

40. Vapor phase hydroformylation of ethylene and proper catalyzed by a rhodium-containing aluminium pillared smectite clay / M. Lenarda [et al.] // Journal Mol. Catal. – 1992. – Vol. 72, no. 1. – P. 75–84.

41. Технология катализаторов / И. П. Мухленов [и др.]; под ред. И. П. Мухленова. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1979. – 272 с.

42. Сорбция кислых и основных газов монтмориллонитом, модифицированным основными солями алюминия / Е. К. Малиновский [и др.] // ЖПХ. – Т. 66, № 2. – С. 277–282.

43. Zhao, D. Preparation and characterization of hydroxysilicoaluminium pillared clays / D. Zhao, Y. Yang, X. Guo // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31, no. 23. – P. 4724–4732.

44. Yamanaka, S. Adsorption and acidic properties of clays pillared with oxide sols / S. Yamanaka, T. Nichihara // Microstruct. and Prop. Catal. Symp., Boston Mass, Nov. 30 – Dec. 3., 1987. – Boston – Pittsburgh (Pa). – 1988. – P. 283–294.

45. Brandley, Susan M. Comparison on the thermal stability Ga, Ga-Al and Al-pillared clay minerals / Susan M. Brandley, Ronald A. A. Kydd // Catal. Lett. – 1991. – Vol. 8, no. 2–4. – P. 185–192.

46. Preparation and properties of clay pillared with SiO-TiO₂ sol particles / S. Yamanaka [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1992. – Vol. 65, no. 9. – P. 2494–2500.

47. Synthesis of thermalstable pillared clays / S. Mendioroz [et al.] // 10-th Int. Congr. Catal., Budapest, 19–24 July, 1992. – Budapest: Prep. and Abstr. Book, 1992. – P. 37.

48. Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония / В. С. Комаров [и др.] // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – № 2. – 1992. – С. 8–12.

49. Ратько, А. И. Монтмориллонит, интеркалированный олигомерными комплексами Fe-Ni / А. И. Ратько, А. С. Панасюгин, Н. П. Машерова // ЖПХ. – 1993. – № 5. – С. 1030–1034.

50. The Intercalation of Polyhydroxocomplexes of Polyvalent Metals in the Interlayer Space of Montmorillonite / A. S. Panasugin [et al.] // 37 Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft: Grenzflächen, Tenside und Kolloide in der Technik, Dresden, 26–29 Sept., 1995 / Institut für Polymerforschung Dresden, Technische Universität Dresden. – Dresden: Institut für Polymerforschung Dresden, 1995. – P. 55.

51. Ратько, А. И. Монтмориллонит, интеркалированный гетероядерными гидроксокомплексами Fe³⁺-Cr³⁺ / А. И. Ратько, А. С. Панасюгин, Н. П. Машерова // ЖНХ. – 1998. – Т. 43, № 9. – С. 1437–1440.

52. Влияние смешанных гидроксо-комплексов Fe-Al на пористую структуру монтмориллонита / А. И. Ратько и [др.] // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 62, № 5. – С. 1–6.

53. Panasugin, A. S. The use of bimetallic oligomeric complexes as interlayers fixers of montmorillonite / A. S. Panasugin, N. P. Masherova,

A. I. Rat'ko // 6 Wolfgang–Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft, Julich, 4–6 Juni, 1998. – Germany. – P. 31.

54. Панасюгин, А. С. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева // Коллоидный журн. – 2003. – № 3. – С. 520–523.

55. Панасюгин, А. С. Адсорбция аммиака и диоксида серы сорбентами на основе модифицированного монтмориллонита / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Г. В. Бондарева // ЖПХ. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 851–852.

56. Панасюгин, А. С. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, фиксированного гидроксокомплексами Cr (III) и Cr (III)–Cu (II) / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, О. А. Белый // Коллоидный журн. – 2001. – Т. 63, № 5. – С. 1–5.

ГЛАВА 3

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ



Как отмечалось выше, состоянию гидролизированных форм переходных металлов до недавнего времени уделялось крайне мало внимания. Большой толчок исследованиям в данной области дал открытый в 70-е гг. XX в. новый класс веществ, который называют столбчатыми слоистыми силикатами (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами. Эти вещества относятся к соединениям внедрения.

Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных адсорбентов и катализаторов составили главным образом природные монтмориллониты, сшитые неорганическими полигидроксикомплексами переходных металлов. Интерес, проявленный к изучению гидролизированных форм, был обусловлен прежде всего тем, что по данным исследований [1], природа иона-комплексообразователя, концентрации реагентов, степень основности n (количество OH^- -групп, приходящихся на один ион Me^{n+}) оказывают значительное влияние на свойства полученных материалов.

В предыдущей главе рассматривались способы получения сшитых глин, но немаловажным моментом является определение метаморфизма сшивающих реагентов под тепловым воздействием. В связи с вышеизложенным в данной главе представлены материалы о термических превращениях, что в последующем может влиять на конечные свойства синтезированных слоисто-столбчатых материалов.

С учетом анализа объема исследовательских работ, посвященных получению столбчатых слоистых силикатов, можно констатировать, что основная масса данных получена при использовании соединений алюминия около (75–80%).

Тем не менее представляют значительный интерес слоисто-столбчатые материалы, полученные на основе железа и его гетероядерных соединений.

3.1. Соединения Fe

В работе [2] изучен процесс щелочного гидролиза железа (III) в нитратных растворах. В зависимости от соотношения n (количество OH^- -групп на один ион Fe^{3+}) определен ряд стадий при его гидролитическом осаждении из растворов. На первой стадии ($0 < n < 0,65$) по мере увеличения n наблюдается увеличение количества свободных ионов NO_3^- в растворе, что свидетельствует о формировании биядерных гидроксоаквакомплексов Fe^{3+} . В интервале $0,65 < n < 1,3$ происходит поликонденсация биядерных комплексов с образованием полигидроксокомплексов (ПГК), имеющих цепочечную структуру. Этот процесс сопровождается связыванием анионов NO_3^- .

По данным работ [3, 4] при гидролизе разбавленных растворов солей железа (III) образуется биядерный комплекс состава $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}aq$. В источнике [5] указывается на возможность формирования наряду с би- и трехъядерного гидроксоаквакомплекса состава $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}aq$. Исследования показали, что в концентрированных растворах присутствует непрерывный ряд ПГК железа (III), содержащих от одного до пятидесяти атомов железа. Растворы солей железа (III) при добавлении щелочного агента становятся нестабильными. В них наблюдается с течением времени образование осадка из различных оксигидроксидов железа (III). В частично нейтрализованных растворах нитрата железа (III) авторами работы [6] обнаружен ПГК состава $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5]\text{NO}_3$, в работе [7] указывается на формирование в близких условиях стабильного по химическому составу полимерного соединения, имеющего сферическую форму частиц размером ~ 7 нм, следующего состава: $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}]_n$, где $x = 2,3-2,5$, а $n = 900$. При этом предполагается, что рост полимерных частиц осуществляется путем присоединения биядерных гидроксоаквакомплексов.

В рамках существующих представлений о кристаллообразовании полимерные молекулы – строительный материал для растущих кристаллов – следует рассматривать как кристаллообразующие комплексы (КОК), а процессы их взаимодействия и полимеризации представляют не что иное, как рост кристаллов. При встраивании КОК в поверхностный слой кристаллов протекают химические реакции (в данном случае оляции и дегидратации), в результате которых формируются координационные связи ионов металла КОК с матрицей. Для их активации необходимо затратить энергию E , величина которой в первом приближении пропорциональна числу связей,

образуемых комплексом с кристаллом. Вследствие этого вероятность встраивания КОК уменьшается с увеличением их размера. На рис. 3.1 в полиэдрической интерпретации приведена пространственная конфигурация полиядерных молекул с числом ионов железа 2–5.

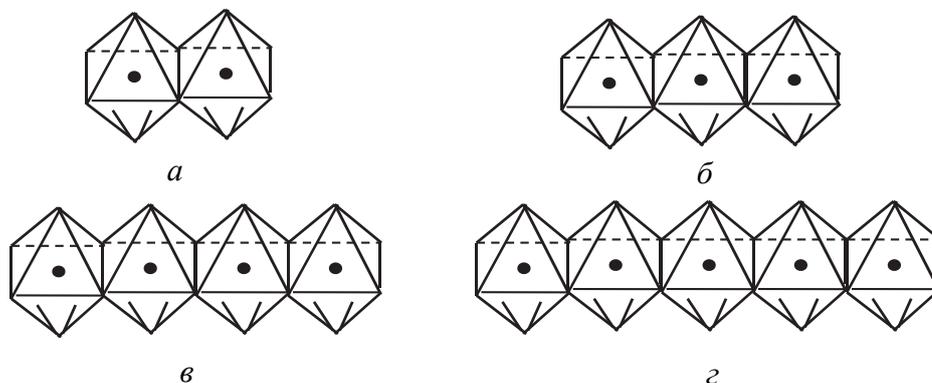


Рис. 3.1. Полиядерные комплексы с числом ионов железа 2–5

Комплексы с числом ионов комплексообразователей более 3 характеризуются несимметричным распределением лигандов (гидроксильных групп и молекул воды) относительно плоскости, проходящей через основание бипирамиды, а биядерный гидроксокомплекс симметричен и имеет две плоскости зеркального отражения и центр инверсии. Поскольку при встраивании КОК в поверхностные слои кристалла должны выполняться определенные ориентационные соотношения между КОК и кристаллом, а также с учетом поступательной и вращательной активности КОК в растворе под действием теплового движения можно сделать вывод о том, что вероятность встраивания КОК тем больше, чем выше его симметрия. Следовательно, наиболее вероятным КОК, образующимся при гидролитическом осаждении гидроксида железа (III), является биядерный гидроксокомплекс состава $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с экспериментальными данными [7].

При дальнейшем увеличении n наблюдается замедление обмена между молекулами растворителя и координационной сферой ионов металла, вызванное образованием объемных частиц золя и появлением вокруг частиц золя заряженного слоя из анионов NO_3^- . При $n > 2,7$ система переходит в гетерогенное состояние и начинается процесс выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В источнике [8] рассмотрен возможный механизм образования полимерных частиц гидроксида железа (III) при гидролитическом осаждении из солевых растворов для различных значений pH раствора.

При гидролитическом осаждении Fe^{3+} из хлоридных растворов в кислой области $3 < \text{pH} < 7$ основные закономерности формирования полимерных частиц гидроксида Fe^{3+} сохраняются [8], однако в полимерных молекулах часть концевых гидроксильных групп замещается на анионы Cl^- .

Из литературных данных следует, что фаза Fe_3O_4 образуется при $\text{pH} > 4,5$; при более низких значениях pH образуются фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно данным источника [8], ионы Fe (II) в растворе существуют при $\text{pH} < 4,5$ в виде $\text{Fe}^{2+}aq$, а при более высоких значениях pH в растворе наряду с $\text{Fe}^{2+}aq$ присутствуют и частично гидролизованные ионы Fe (II) – FeOH^+aq , причем с ростом величины pH их концентрация монотонно возрастает [9].

В табл. 3.1 представлены уравнения возможных физико-химических процессов в системе Fe (II) – H_2O – O_2 – Fe (III) в двух диапазонах pH : $3,0\text{--}4,5$ и $4,5\text{--}6,0$. Механизм окисления ионов Fe (II) в вышеуказанных областях pH можно описать суммарными реакциями (1) (табл. 3.1). Окисление ионов Fe (II) в растворе при $\text{pH} < 4,5$ сопровождается образованием только ионов Fe (III), а при $\text{pH} > 4,5$ наряду с Fe (III) образуются и полностью гидролизованные ионы Fe (II) в соотношении Fe (II) / Fe (III) = 1 / 2, отвечающем стехиометрическому для фазы Fe_3O_4 . Различный состав продуктов реакции (1), по-видимому, и предопределяет образование в вышеуказанных интервалах pH фаз, отличающихся соотношением Fe (II) / Fe (III) в структуре.

Наряду с реакцией окисления ионов Fe (II) в системе протекают реакции гидролиза ионов Fe (III) и (или) Fe (II) с образованием электронейтральных КОК, взаимодействия КОК между собой или встраивания КОК в растущий кристалл, а также коррозии металлического железа, которые описываются реакциями (2)–(5) в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Возможные физико-химические процессы
в системе Fe (II) – H_2O – O_2 – Fe (III)**

| № реакции | Реакция | Диапазон pH | |
|-----------|----------------------------|---|---|
| | | $3 < \text{pH} < 4,5$ | $4,5 < \text{pH} < 6$ |
| 1 | Окисление Fe (II) | $4\text{Fe}^{2+}aq + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 4\text{Fe}^{3+}aq + 2\text{H}_2\text{O}$ | $6\text{FeOH}^+ + 6\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 4\text{Fe}^{3+}aq +$ $+ 2\text{Fe}(\text{OH})_2aq + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | Гидролиз Fe (III) | $\text{Fe}^{3+}aq + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3aq + 3\text{H}^+$ | $\text{Fe}^{3+}aq + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3aq + 3\text{H}^+$ |

Окончание табл. 3.1

| № реакции | Реакция | Диапазон pH | |
|-----------|--------------------------------|---|--|
| | | 3 < pH < 4,5 | 4,5 < pH < 6 |
| 3 | Образование КОК | КОК-1: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ aq} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | КОК-1: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ aq} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ КОК-2: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ aq} +$ $+ \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ aq} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | Взаимодействие КОК | $\begin{array}{c} (\text{FeOOH})_{2n} \\ \nearrow \\ n \text{ КОК-1} \\ \searrow \\ (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n \end{array}$ | $n\text{КОК-1} + 2n \text{ КОК-2} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{2n}$ |
| 5 | Коррозия металлического железа | $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ aq} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$ |

Однако в большинстве случаев данные процессы протекают не столь однозначно, так как этапу образования в водных растворах Fe^{3+} предшествует стадия образования Fe^{2+} с последующим его окислением до Fe^{3+} . Как отмечается в источнике [9], влияние pH раствора соли Fe^{2+} или суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ проявляется в зависимости химического состава соединений железа от условий их образования (табл. 3.2). В частности, для водных растворов солей железа (II) в интервале $\text{pH} = 1,0\text{--}1,5$ (нижний предел pH раствора, при котором удается при нормальных условиях получить методом окисления соединения железа (III)) и $\text{pH} = 6,0\text{--}6,5$ (начало гидролитического осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из раствора) выделяются три участка (в дальнейшем первый-третий участки), отличающиеся друг от друга составом образующихся твердых продуктов. Первый участок ($1,0\text{--}1,5 < \text{pH} < 2,0$) характеризуется образованием в процессе окисления смешанных по анионному составу соединений Fe^{3+} . При окислении раствора сульфата железа (II) в указанном интервале pH образуется H^+ -форма ярозита, а при добавлении в указанный раствор сульфата аммония – NH_4^+ -форма ярозита. Наряду с H^+ возможно образование основного сульфата железа (III) состава $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$, массовая доля которого возрастает с увеличением кислотности раствора.

Таблица 3.2

Схема состояния ионов железа в растворе

| pH | Состояние ионов железа в растворе | | Возможный состав КОК | Фазовый состав осадка | |
|--------------------|--|-------------------------------------|---|--|--|
| | II | III | | | |
| 1. pH < 2,0 | Fe ²⁺ aq | Fe(OH) ₂ ⁺ aq | [Fe ₂ (OH) ₄ · 6H ₂ O] ²⁺ (КОК-3) | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | |
| 2. 2,0 < pH < 4,5 | Fe ²⁺ aq | Fe(OH) ₃ aq | Fe ₂ (OH) ₆ · 4H ₂ O (КОК-1) | α-FeOOH, α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ · nH ₂ O | |
| 3. 4,4 < pH < 6,0 | Fe ²⁺ aq · FeOH ⁺ aq | Fe(OH) ₃ aq | Fe ₂ (OH) ₆ · 4H ₂ O (КОК-1) | Fe ₃ O ₄ ; α-FeOOH | |
| | | | [Fe ₂ (OH) ₅ · 6H ₂ O] ⁺ (КОК-2) | | |
| 4. 6,0 < pH < 9,0 | Fe ²⁺ aq | Fe(OH) ₃ aq | [kFe(OH) ₃ · lFe(OH) ₂ · mFeOH ⁺] ^{m+} | Fe(OH) ₃ · Fe(OH) ₂ · FeSO ₄ | |
| | | | [Fe ₄ (OH) ₇ · 10H ₂ O] ²⁺ | | α-, γ-, δ-FeOOH |
| | | | Fe ₂ (OH) ₆ · 4H ₂ O (КОК-1) | | Fe ₃ O ₄ ; α-, δ-FeOOH |
| 5. 9,0 < pH < 12,0 | Fe(OH) ₂ aq | Fe(OH) ₃ aq | [Fe ₂ (OH) ₅ · 6H ₂ O] ⁺ (КОК-2) | | |
| | | | | | |
| 6. pH > 12,0 | Fe(OH) ₂ aq | Fe(OH) ₃ aq | | | |
| | | | Fe(OH) ₃ ⁻ aq | [kFe(OH) ₃ · lFe(OH) ₂ · nFe(OH)] _p ^{(l+m)-}] [NaFeO ₂ , Na ₅ [Fe(OH) ₃ · nH ₂ O] | |

При окислении раствора хлорида Fe^{2+} на первом участке рН наряду с оксигидроксидом Fe^{3+} α -модификации образуется фаза β - FeOОН , содержащая наряду с кислородом ионы хлора [10–12]. При добавлении в этот раствор хлорида аммония массовая доля β - FeOОН в осадке возрастает. Аналогичный эффект обнаружен и при уменьшении рН исходного раствора при фракционном окислении раствора FeCl_2 . На втором участке ($2,0 < \text{pH} < 4,5$) образуются оксидные, в том числе гидратированные соединения Fe^{3+} : гидроксид, оксигидроксиды α - и γ -модификаций, а также оксид α -модификации [9, 11, 13]. Отличительная особенность третьего участка, где $4,5 < \text{pH} < 6,0$ – $6,5$ – возможность получения при определенных условиях наряду с оксидными соединениями Fe^{3+} также и смешанного оксида Fe^{2+} и Fe^{3+} состава Fe_3O_4 [14].

В интервале рН частичного или полного осаждения железа (II) также можно выделить три участка (в дальнейшем – четвертый-шестой), различающихся как по химическому составу продуктов, так и по механизму их формирования. Четвертый участок ($6,0$ – $6,5 < \text{pH} < 9,0$) характеризуется неполным осаждением ионов Fe^{2+} из раствора, причем с увеличением рН концентрация Fe^{2+} в растворе монотонно уменьшается.

Образование оксидных соединений Fe^{3+} при окислении гидроксида Fe^{2+} и неполном осаждении ионов Fe^{2+} из раствора ($6,0$ – $6,5 < \text{pH} < 9,0$) протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется образованием смешанных по анионному составу фаз, известных в литературе под названием «зеленые ржавчины I и II». По окончании первой стадии зеленая ржавчина теряет устойчивость и начинает растворяться. На второй стадии окисления зеленая ржавчина превращается в оксидные соединения Fe^{3+} , фазовый и дисперсионный состав которых зависит от параметров процесса окисления, температуры и значения n для соли Fe^{2+} и щелочного агента. В частности установлено, что при фиксированных температуре и скорости подачи окислителя по мере увеличения n от 0,2 до 2,0 фазовый состав осадка изменяется в последовательности γ - $\text{FeOОН} \rightarrow \alpha$ - $\text{FeOОН} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. При дальнейшем возрастании n последовательность фазообразования противоположна предыдущей: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha$ - FeOОН .

При постоянной концентрации гидроксида Fe^{2+} в суспензии ($\sim 0,5$ моль/л), температуре и контакте с воздухом длительность первой стадии практически не зависит от концентрации ионов Fe^{2+} в

растворе, в то время как для второй стадии – монотонно уменьшается с увеличением их концентрации. При этом средняя скорость окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} на второй стадии меньше, чем на первой. При окислении на пятом участке $9 < \text{pH} < 12$ (полное осаждение Fe^{2+} из раствора) гидроксид Fe^{2+} в течение всего процесса не претерпевает существенных изменений.

Из данных химического анализа следует, что в пределах верхней границы pH пятого участка около 80–90% гидроксида Fe^{2+} превращается в оксидные соединения Fe^{3+} . Отсутствие каких-либо заметных изменений pH и окислительно-восстановительного потенциала при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ позволило высказать предположение о том, что в этом случае образование оксидных соединений Fe^{3+} протекает в одну стадию, минуя формирование промежуточных метастабильных продуктов окисления. В сильнощелочной среде (шестой участок, $\text{pH} > 12$) наряду с оксидами железа (III) [10, 14] могут образовываться гидроксоферраты и ферраты Fe^{3+} , а также гидроксоферраты железа (II).

Поскольку на многих предприятиях процесс осаждения ионов железа ведется не только методами реагентного осаждения, но и электрокоагуляцией, данный аспект рассмотрен более детально.

Как показано в работе [15], в электрохимическом способе осаждения процесс образования гидроксидов железа проводится, как правило, при установленных экспериментально оптимальных и выдерживаемых в ходе процесса параметрах (напряжение, плотность тока, время процесса). Кроме того, осаждение гидроксидов происходит при меньших значениях pH , чем при химическом осаждении, в узкой реакционной зоне межэлектродного пространства (шириной не более 8–10 мм). Вместе с тем процесс анодного растворения железа осуществляется в потоке, т. е. при постоянном движении электролита под напором со скоростью 1–2 м/мин, что обеспечивает перемешивание и усреднение величины pH в межэлектродном объеме. Известно, что свежесаждаемые гидроксиды железа сразу после осаждения и через 10 мин старения представляют собой коллоидную систему, состоящую из крупных (до нескольких тысяч ангстрем) агрегатов, находящихся в слабоокристаллизованном состоянии, и лишь по мере старения они постепенно переходят в кристаллическое состояние.

Таким образом, в установившемся процессе градиент pH на выходе из реактора значительно меньше, чем это имеет место при

перемешивании реагентов, обеспечивающих химическое осаждение; и формирование кристаллической структуры гидроксидов железа осуществляется практически при неизменяющемся значении pH. Это создает благоприятные условия для получения более стабильных, однородных по структуре и монодисперсных по размерам кристаллитов осадков.

В работе [16] показано положительное влияние затравочных кристаллов α -FeOOH, переходящих при прокаливании в α -Fe₂O₃, как инициатора процесса кристаллизации на формирование кристаллической структуры гетита. Однако модифицирование проходит лишь на 40%.

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов представлены в табл. 3.3.

Образцы № 1 и 2 были получены при значении pH осаждения 8 без использования затравочных кристаллов гетита.

Образцы № 3, 4, 5, 6, 7, 8 были получены при pH осаждения соответственно 6, 7, 8, 8, 9, 10. В свежеполученную суспензию этих образцов вводилась суспензия зародышей α -FeOOH, и продукт окислялся посредством барботажа воздуха в течение 2 ч.

Образцы № 2–4, 6–8 были высушены на воздухе при 105°C, образцы № 1 и 5 высушены и прокалены в течение 1,5 ч при температуре 700°C.

Таблица 3.3

**Данные рентгенофазового анализа
продуктов гидролиза ионов железа**

| № образца | Условия получения образцов | Фазовый состав |
|-----------|--|--|
| 1 | pH электрокоагуляции 8; без затравочных кристаллов; температура прокаливания 700°C | γ -Fe ₂ O ₃ , основная α -Fe ₂ O ₃ , побочная |
| 2 | pH электрокоагуляции 8; без затравочных кристаллов; температура высушивания 105°C | γ -Fe ₂ O ₃ , основная α -FeOOH, следы |
| 3 | pH электрокоагуляции 6; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура высушивания 105°C | γ -FeOOH, основная α -FeOOH, следы |
| 4 | pH электрокоагуляции 7; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура высушивания 105°C | α -FeOOH, основная γ -FeOOH, побочная |

Окончание табл. 3.3

| № образца | Условия получения образцов | Фазовый состав |
|-----------|---|---|
| 5 | pH электрокоагуляции 8; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура прокаливания 700°C | α -Fe ₂ O ₃ , основная |
| 6 | pH электрокоагуляции 8; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура высушивания 105°C | α -FeOOH, основная + неидентифицированная фаза |
| 7 | pH электрокоагуляции 9; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура высушивания 105°C | γ -FeOOH и α -FeOOH в соизмеримых количествах |
| 8 | pH электрокоагуляции 10; вводилась суспензия зародышей α -FeOOH; температура высушивания 105°C | γ -FeOOH, основная α -FeOOH, побочная |

Видно, что в образце № 2, полученном без использования затравочных кристаллов, была идентифицирована в качестве основной кристаллическая структура γ -Fe₂O₃ со средним размером микрокристаллитов 180 Å и следы α -FeOOH с размером кристаллитов 50 Å.

При прокаливании этого образца при температуре 700°C (образец № 1) сохраняется в основной массе кристаллическая структура γ -Fe₂O₃, однако микрокристаллиты под влиянием температуры увеличиваются до 220 Å.

В образце № 3, полученном при pH осаждения 6, основной рентгенофазовой структурой является γ -FeOOH с размером кристаллита около 50 Å и небольшое количество α -FeOOH. Поскольку величина pH гидратообразования ионов Fe³⁺ лежит в интервале 1,5–4,1, а Fe²⁺ – в интервале 7,5–9,7, по-видимому, при pH = 6 основную массу ионов железа в электролите составляют Fe³⁺, формирующиеся в кристаллическую структуру лепидокрокита.

В образцах № 4 и 6, полученных при pH = 7 и 8, соответственно, идентифицирована в качестве основной фаза α -FeOOH с размером кристаллитов 130 и 170 Å. Ионы Fe²⁺, содержание которых преобладает в этом интервале значений pH, под влиянием зародышей α -FeOOH и кислорода воздуха формируются в ту же модификацию.

При прокаливании (образец № 5) происходит дегидратация и переход в кристаллическую структуру α -Fe₂O₃. Размеры кристаллитов

увеличиваются до 230 Å. При pH осаждения 9 и 10, т. е. в образце № 7 идентифицированы в соизмеримых количествах фазы α -FeOOH и γ -FeOOH, а в образце № 8 основной фазой является γ -FeOOH, побочной – α -FeOOH. Размеры кристаллитов с увеличением pH уменьшаются до 100–70 Å.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод: величина pH процесса электроосаждения оказывает существенное влияние на формирование кристаллической структуры гидроксидов железа. Только в интервале pH = 7–8 происходит интенсивное образование α -модификации оксигидроксидов с величиной микрокристаллитов 130–170 Å.

Вместе с тем несомненный интерес, помимо изучения влияния pH на морфологию и структуру конечных продуктов гидролиза ионов железа, представляет изучение влияния температуры, при которой велся процесс осаждения гидроксида железа, а также температуры прокаливания образцов. Данные вопросы детально рассмотрены в работе [17].

Результаты исследования изменений морфологической и кристаллической структур образцов, происходящих при термическом обезвоживании, представлены на рис. 3.2.

При дегидратации игольчатой структуры гидроксида железа до оксида образуется псевдоморфоза по исходной структуре гидроксида.

Наиболее интересные изменения в морфологической структуре происходили при прокаливании на воздухе образца, полученного при pH = 12 и температуре раствора 80°C (ГЖ-12-80). Прогрев при 350°C приводил к появлению хорошо разрешаемой на электронном микроскопе зернистости игольчатых частиц, которые, сохраняя исходные внешние формы и размеры, состояли из мелких (60 Å) частиц.

По микродифракционным и рентгеновским данным при этой температуре уже образуется оксид α -Fe₂O₃. В этом случае рентгеновские дифракционные линии достаточно узкие и соответствуют размерам частиц в несколько сот ангстрем, т. е. размерам игольчатых частиц.

При температуре 450°C наблюдалось укрупнение первичных частиц, из которых состоят иголки, а при температуре выше 600°C начался распад иголок на отдельные частицы с последующим их спеканием.

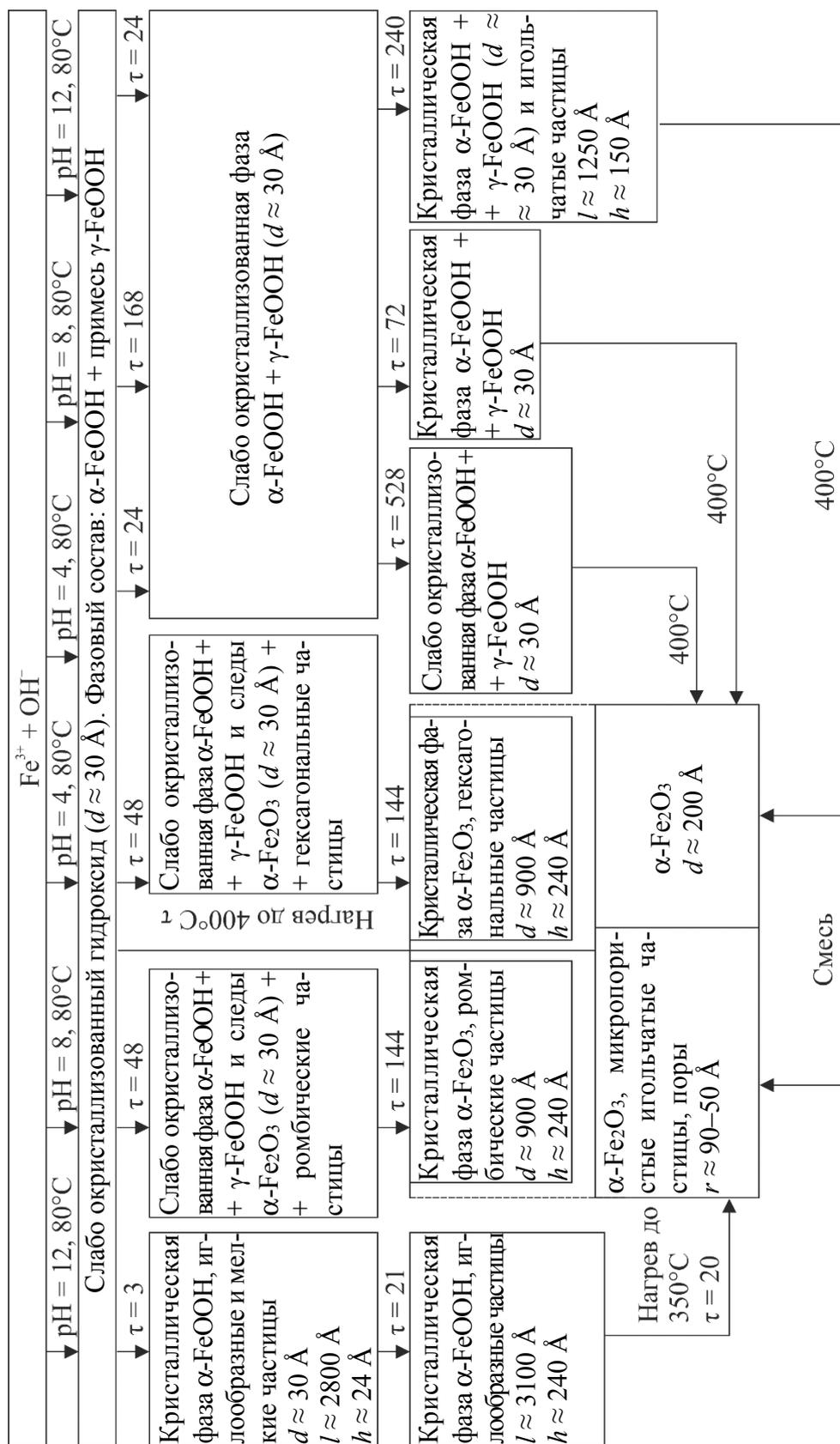


Рис. 3.2. Изменения морфологической и кристаллической структур образцов, происходящие при термическом обезвоживании, где τ – время в часах

Образец, полученный при $\text{pH} = 12$ и температуре раствора 20°C (ГЖ-12-20), при нагревании до 180°C терял $6,1\%$ физически связанной воды с минимумом эндотермического эффекта при 115°C . Далее следуют два перекрывающихся эндотермических эффекта с минимумами при 265 и 295°C . Суммарная потеря веса, отвечающая этим двум эффектам, составляла $10,3\%$ от навески после удаления физически связанной воды, что соответствует содержанию воды в FeOON . Эти данные коррелируют с наличием двух форм моногидрата, о чем говорилось выше. Подтверждением такого вывода являются результаты дериватографического анализа образца, полученного при $\text{pH} = 12$ и температуре раствора 80°C . Для этого образца, как указывалось выше, обнаружена лишь форма $\alpha\text{-FeOON}$. Соответственно, и дериватограмма такого образца имеет только два эндотермических эффекта с минимумами 90°C (удаление физически связанной воды) и при 300°C . Последний эффект характеризуется уменьшением веса на $10,7\%$, что близко к содержанию воды в FeOON . Таким образом, эндотермический эффект с минимумом при 300°C можно отнести к разложению $\alpha\text{-FeOON}$. По видимому, и у образца, полученного при $\text{pH} = 12$ и температуре раствора 20°C , эндотермический эффект с минимумом 295°C вызван разложением $\alpha\text{-FeOON}$. Тогда эффект с минимумом 265°C соответствует разложению $\gamma\text{-FeOON}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что на кривых ДТА образцов, полученных при $\text{pH} = 2$ и температуре раствора 20°C и при $\text{pH} = 12$ и температуре раствора 80°C , отсутствуют экзотермические эффекты кристаллизации оксидов. Термограмма гетита (образец ГЖ-12-80) при давлении 10^{-1} мм рт. ст. также не выявила экзотермического эффекта, несмотря на то, что эндотермический эффект разложения был значительно сдвинут в сторону низких температур. Это позволяет сделать предположение, что разложение кристаллических форм моногидрата и образование кристаллического оксида взаимосвязаны и идут параллельно.

У образца, полученного при $\text{pH} = 8$ и температуре раствора 20°C (ГЖ-8-20), уменьшение веса наблюдается в широком температурном интервале (от 60 до 300°C). Здесь по кривой ДТГ можно выделить три эффекта с минимумами при 140 , 260 и 290°C . На фоне широкого эндотермического эффекта с минимумом 140°C различить эффекты при 260 и 290°C на кривой ДТА очень трудно. Эффект с минимумом при 140°C , по-видимому, связан с удалением физически связанной

воды и разложением слабо окристаллизованного гидроксида железа до оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который кристаллизуется с экзотермическим эффектом с максимумом при 375°C . Природа эффектов с минимумом при 260 и 290°C , вероятно, связана с разложением γ - и $\alpha\text{-FeOOH}$. Эти формы могли образоваться как в процессе старения образца в маточном растворе, так и параллельно с обезвоживанием слабо окристаллизованного гидроксида во время нагревания. Эффекты на кривых ДТГ и ДТА для образца, полученного при $\text{pH} = 4$ и температуре раствора 20°C , расшифровываются аналогично.

Отметим, что последовательность превращений при нагревании слабо окристаллизованного гидроксида железа, подвергнутого старению при пониженных pH и температурах, отличается от таковой для образцов ГЖ-12-20 и ГЖ-12-80. Сначала при низких температурах ($60\text{--}200^\circ\text{C}$) происходит разложение слабо окристаллизованной части гидроксида, затем кристаллизуется аморфный оксид. Сразу же после кристаллизации оксида может происходить процесс укрупнения кристаллов.

Дериватограммы образцов, полученных при $\text{pH} = 8$ и температуре раствора 80°C (ГЖ-8-80) и при $\text{pH} = 4$ и температуре раствора 80°C (ГЖ-4-80), показывают, что в данном случае разлагаются только примеси γ - и $\alpha\text{-FeOOH}$ и слабо окристаллизованного гидроксида, которые не успели за период старения в маточном растворе дегидратироваться до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Действительно, кривая ДТА для образца ГЖ-8-80 имеет три слабых эндотермических эффекта с минимумами 100 ; 230 и 280°C , связанных, соответственно, с удалением физически удерживаемой воды и разложением γ - и $\alpha\text{-FeOOH}$. Суммарная потеря веса при этом составляет лишь $6,1\%$. Очевидно, что основная масса образца состоит из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Причем этот оксид окристаллизован, так как на кривой ДТА нет экзотермического эффекта кристаллизации. Образец ГЖ-4-80 в интервале $60\text{--}200^\circ\text{C}$ теряет воду, физически удерживаемую и частично связанную в слабо окристаллизованном гидроксида. Последнее подтверждается небольшим экзотермическим эффектом кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 350°C . Экзотермический эффект с началом при 220°C растянут до 340°C (максимум 290°C) и может быть объяснен рекристаллизацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая присутствует в образце как основная фаза.

Кроме термической обработки, представляет большой интерес изучение вопроса о причинах, приводящих к формированию тех или

иных морфологических форм при гидротермальном воздействии на γ -FeOOH.

Из данных источника [18] следует, что в системе γ -FeOOH – H₂O – NaOH в зависимости от параметров термообработки образуются фазы α -FeOOH, α -Fe₂O₃ или их смесь. Массовая доля фазы α -Fe₂O₃ в образцах при $t = \text{const}$ (время обработки) и $C = \text{const}$ (концентрация NaOH) монотонно возрастает с увеличением концентрации щелочи (температуры) (рис. 3.3).

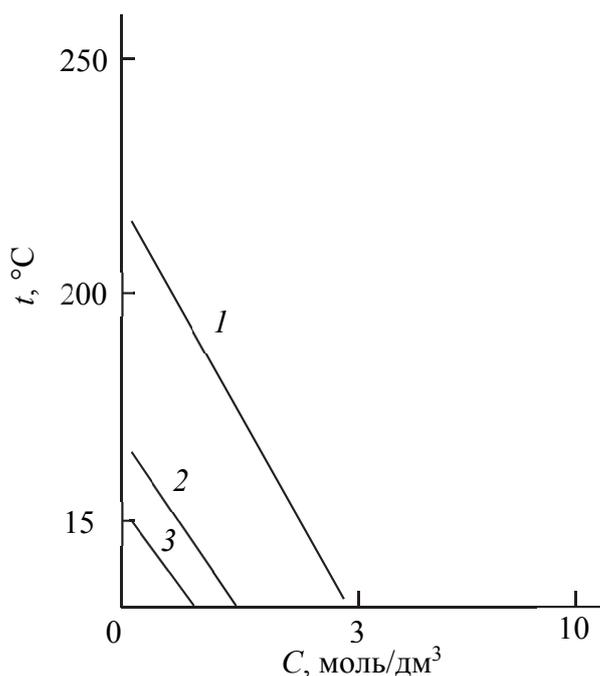


Рис. 3.3. Фазообразование в зависимости от количества NaOH в системе γ -FeOOH – H₂O – NaOH:
1 – α -Fe₂O₃; 2 – (α -FeOOH + α -Fe₂O₃); 3 – α -FeOOH

Существенные изменения среднего размера и морфологии кристаллов исходной (γ -FeOOH) и формирующихся при термообработке (α -FeOOH, α -Fe₂O₃) фаз свидетельствуют о том, что фазовые и химические превращения метастабильных модификаций FeOOH в щелочных средах, так же как в нейтральных и слабокислых растворах, происходят по механизму «растворение – осаждение» [19]. Механизм «растворение – осаждение» включает стадии растворения кристаллов метастабильной фазы, переноса через раствор КОК к образовавшимся зародышам равновесной для данных термодинамических условий фазы и встраивания КОК в поверхностный слой зародышей. Так как пластинчатые формы α -Fe₂O₃ образуются во всем

исследованном интервале температур (от 135 до 230°C), можно заключить, что первый из названных факторов не оказывает решающего влияния на морфологию кристаллов.

Поскольку для труднорастворимых оксидных соединений, в том числе и для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размер двумерного зародыша сопоставим с размером КОК, присутствующих в растворе, проблема его зарождения сводится к вопросу встраивания КОК в поверхностный слой кристалла [19].

В результате фазовых превращений метастабильных оксигидроксидов железа (III) в нейтральных растворах формируются изометрические по форме кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В сильнощелочных растворах, особенно при высоких температурах, щелочь может вступать в реакцию как с поверхностью кристалла, так и с кристаллообразующими комплексами. Соответствующий этому состоянию железа (III) в растворе биядерный кристаллообразующий комплекс описывается составом $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. В сильнощелочной среде на поверхности кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможен процесс оксоляция (между OH^- -группами поверхностного слоя и щелочи) с образованием мостиковых оксо-связей между ионами железа (III) на поверхности. В результате грани кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приобретают отрицательный заряд на один ион железа (III), который компенсируется ионами щелочного металла (в данном случае Na^+), находящимися в адсорбционном слое вблизи кристалла. В связи с этим в щелочных растворах по сравнению с нейтральными изменяется тип реакций, протекающих при встраивании КОК. В частности, реализуются реакции оксоляции, дегидратации и дегидроксолирования. С термодинамической точки зрения наиболее выгодными являются первые две реакции, которые сопровождаются установлением прочных оксосвязей между ионами железа (III) поверхности и кристаллообразующего комплекса.

Из рис. 3.3 следует, что фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\alpha\text{-FeOOH}$ формируется при более высоких температурах термообработки или концентрации гидроксида натрия в растворе. С увеличением температуры и концентрации щелочи возрастает равновесная концентрация КОК в растворе, а следовательно, и вероятность их взаимодействия между собой с образованием в растворе зародышей новой фазы, что согласуется с теорией гомогенного зародышеобразования. Поскольку в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре ниже 80°C термодинамически устойчивой является фаза $\alpha\text{-FeOOH}$, а при более высоких

температурах фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, следовало ожидать формирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во всем исследованном температурном интервале, что не согласуется с экспериментальными данными. Однако при уменьшении концентрации КОК в растворе в результате понижения температуры или концентрации щелочи гомогенный механизм зародышеобразования сменяется гетерогенным, при котором зародыши могут формироваться на поверхности кристаллов метастабильной фазы (в данном случае $\gamma\text{-FeOOH}$). Вследствие этого из-за близости структурных мотивов $\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$ [20] вместо зародышей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуются зародыши $\alpha\text{-FeOOH}$ и фаза $\gamma\text{-FeOOH}$ превращается в $\alpha\text{-FeOOH}$, которая в данных термодинамических условиях находится в метастабильном равновесии с раствором.

Таким образом, при гидротермальной обработке в растворах NaOH метастабильная фаза $\gamma\text{-FeOOH}$ превращается в фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [20].

В работе [21] представлены обобщенные результаты влияния коллоидно-химического состояния соединений железа на морфологию и фазовый состав их оксидных форм.

3.2. Соединения Al

Интерес, проявленный к изучению гидролизованных форм, был обусловлен прежде всего тем, что по данным исследований природа иона-комплексобразователя, концентрации реагентов, степень основности – n (количество OH^- -групп на один ион Al^{3+}) и другие факторы оказывают влияние на конечные свойства адсорбентов и катализаторов. Наиболее изучены в этом плане соединения, полученные на основе ионов Al^{3+} .

В растворах с $\text{pH} > 3$ ионы алюминия подвергаются гидролизу. Процесс гидролиза изучался многими исследователями различными методами. Противоречивость выводов различных авторов о составе и устойчивости продуктов гидролиза свидетельствует о сложности идентификации гидроксо соединений в растворах высокозарядных катионов. В разбавленных растворах с концентрацией ионов алюминия, не превышающей 10^{-3} г-ион/дм³, образуются мономерные гидроксокомплексы [22, 23].

При добавлении аммиака, щелочи и других соединений, способных повышать pH, из растворов солей алюминия выделяется его

гидроксид. Осаждение гидроксида алюминия начинается при $pH = 4$ и завершается при $pH = 5,0-7,5$. Кроме аморфного гидроксида алюминия, известны две кристаллические его формы: гиббсит $\alpha-Al(OH)_3$ (устойчивая модификация при комнатной температуре) и байерит $\gamma-Al(OH)_3$. С повышением температуры идет дегидратация гидроксида алюминия с образованием соответственно $\alpha-AlOOH$ и бемита $\gamma-AlOOH$. В зависимости от концентрации ионов алюминия, степени основности, способа добавления щелочи в раствор, присутствия анионов вследствие медленного протекания процессов полимеризации на стадиях, предшествующих образованию частиц золя гидроксида алюминия, в растворах находятся гидроксокомплексы, в состав которых входит от 2 до 13 ионов алюминия, средневесовая молекулярная масса которых изменяется от 138 до 1430 [24].

Иллюстрацией многообразия гидролизованых форм Al^{3+} может служить табл. 3.4, в которой представлены наиболее полно описанные в литературе комплексные ионы с различным количеством ионов Al^{3+} [25, 26].

Таблица 3.4

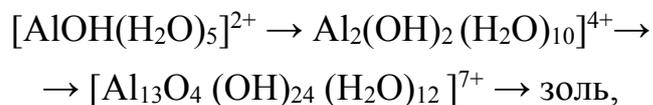
Зависимость строения комплексов от количества ионов Al^{3+}

| Количество ионов Al^{3+} в составе комплекса | Формула соединения |
|---|--|
| 1 | $Al(H_2O)_6^{3+}$ $Al(OH)_3$ $Al(OH)_2^+$ $Al(H_2O)_4^{3+}$ $Al(H_2O)_5^{3+}$ $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ |
| 2 | $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ $Al_2(OH)_5^+$ $Al_2(OH)_4^{2+}$ $Al_2(OH)_2^{4+}$ |
| 3 | $Al_3(OH)_4^{5+}$ $Al_3(OH)_5^{4+}$ $Al_3(OH)_7^{2+}$ $Al_3(OH)_8^+$ |
| 4 | $Al_4(OH)_8^{4+}$ $Al_4(OH)_{10}^{2+}$ |
| 6 | $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$ $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ |

Окончание табл. 3.4

| Количество ионов Al^{3+} в составе комплекса | Формула соединения |
|---|---|
| 7 | $Al_7(OH)_{16}^{5+}$ |
| 8 | $Al_8(OH)_{24}$ $Al_8(OH)_{22}^{2+}$ $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ |
| 13 | $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)^{7+}$ $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ |
| 14 | $Al_{14}(OH)_{34}^{8+}$ |
| 24 | $Al_{24}(OH)_{60}^{12+}$ |
| 30 | $Al_{30}(OH)_{81}^{9+}$ |
| 96 | $Al_{96}(OH)_{264}^{24+}$ |

В соответствии с представлениями полиядерные гидроксокомплексы определяют основные свойства конечного продукта гидролиза. Ход процесса гидролиза в значительной степени зависит от концентрации солей алюминия. В разбавленных растворах ($C_{Al^{3+}} \leq 0,2$ г-ион/дм³) с увеличением значения степени основности формирование золя идет через набор определенных гидроксокомплексов:



а не через непрерывный ряд всех возможных гидроксополимеров. Частицы золя формируются в растворах с $n \geq 2,3$. В концентрированных растворах ($C_{Al^{3+}} > 1$ г-ион/дм³) образуется золь при $n > 1,6$ из ненаблюдаемых в ЯМР ²⁷Al более низкомолекулярных гидроксокомплексов, в состав которых входит от 3 до 13 ионов алюминия.

По данным источника [27] из полиядерного комплекса $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ образуется байерит, поскольку существует связь между концентрацией этого полииона в растворе и содержанием байерита в осадке. Механизм формирования байерита рассмотрен в работе [28].

Реакция гидролиза с образованием бемита в водных растворах при различных температурах и pH изучена в источнике [29]. Поскольку анионы влияют на состав и образование растворимых полиядерных гидроксокомплексов, то они в значительной степени определяют свойства гидроксида алюминия. Интервал значений pH, в котором достигается максимальное осаждение гидроксида алюминия,

зависит от концентрации и природы присутствующих ионов в растворе [30]. Степень влияния анионов, согласно источнику [31], определяется прочностью их связей с алюминием. Если анионы сильно координируются ионами алюминия и не замещаются гидроксидом, то с повышением концентрации анионов рН максимального осаждения гидроксида алюминия снижается. В случае анионов, образующих прочные связи с ионом алюминия, но замещающихся гидроксидом, рН максимального осаждения гидроксида алюминия повышается основными и снижается слабоосновными анионами. Этот вывод был подтвержден данными, полученными при титровании щелочью растворов солей алюминия [32], которые показали, что для процессов гидролиза и коагуляции фактор образования комплексов с анионами, образующими прочные связи с Al^{3+} , важнее роли двойного электрического слоя. Так, фосфаты удаляются за счет образования малорастворимого $AlPO_4$. Хотя сульфат-ионы менее прочно связаны с Al^{3+} и замещаются на OH^- , однако они влияют не только на состав продуктов гидролиза, но и на механизм их образования. В присутствии SO_4^{2-} гидролиз ионов алюминия в разбавленных растворах идет по тому же пути, что и в концентрированных [33].

Осадки гидроксидов в зависимости от условий их образования обладают различной дисперсностью, фазовым составом, кислотно-основными свойствами, что часто объясняется локальными неоднородностями по концентрации гидроксильных ионов в растворах, возникающими при добавлении щелочи в раствор. Изучение влияния способа введения щелочи в раствор солей алюминия показало, что принципиальная причина невоспроизводимости свойств осадков гидроксида алюминия заключается в неравновесности процесса образования полиядерных гидроксосоединений на стадии формирования золя [34]. Структура, физические и химические свойства гидроксида алюминия зависят от условий его образования. Частичная дегидратация гидроксидов и метагидроксидов алюминия приводит к соединениям с общей формулой $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, где $0 < x < 1$, которые, как правило, плохо окристаллизованы. Существуют шесть основных фаз, обозначаемых греческими буквами: χ , η , γ , θ , δ и α . Природа получаемого при прокаливании продукта зависит от природы исходного гидроксида (гиббсит, бемит и др.) и условий прокаливания. Действительно, в ходе дегидратации происходит ряд последовательных превращений (рис. 3.4).

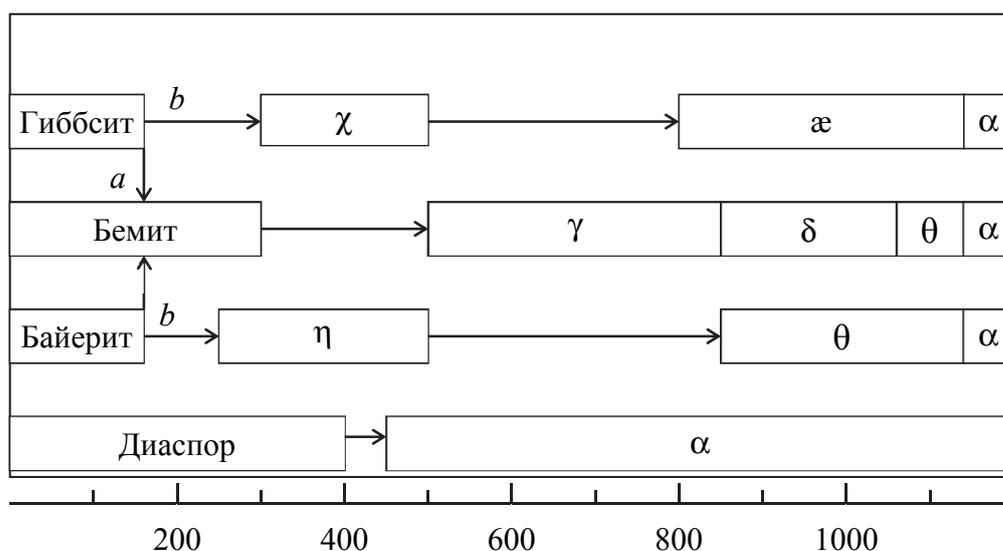


Рис. 3.4. Схема превращений гидроксида алюминия: прямоугольники обозначают область существования фазы; открытое пространство – переходную область в интервале от 0 до 1200°C

Во всех случаях окончательным продуктом дегидратации является корунд (α - Al_2O_3).

В табл. 3.5 приведены условия, способствующие разным путям превращений гидроксида алюминия [34].

Таблица 3.5

Условия, способствующие разным путям превращения гидроксида алюминия

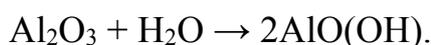
| Условия | Путь <i>a</i> | Путь <i>b</i> |
|----------------------------|----------------|---------------|
| Давление, МПа | >0,1 | 0,1 |
| Среда | Влажный воздух | Сухой воздух |
| Скорость нагревания, К/мин | >1 | <1 |
| Диаметр частиц, мкм | >100 | <10 |

Ситуация может быть сведена к простейшей на основании кристаллографического подхода, если принять во внимание, что имеется только два типа структур: шпинельная для η -, γ -, θ -, δ -форм и гексагональная для χ - и æ -форм. Происхождение этих различий обусловлено в основном присутствием дефектов или природой плоскостей, образующих поверхность, оба эти фактора связаны с природой исходного гидроксида и законами морфологического генезиса, определяющими изменения структуры при переходе от гидроксида к оксиду.

Термическое разложение байерита и гиббсита должно протекать по реакции



Эта реакция приводит к развитой поверхности, если ее проводят при 250°C и выше. Однако, учитывая, что внутри зерен создается высокое парциальное давление воды и существует возможность гидротермального процесса, по уравнениям



Такое течение процесса приводит к образованию хорошо окристаллизованного бемита с низким значением удельной поверхности. Было обнаружено, что прокаливание байерита короткими быстрыми импульсами ведет к развитию чрезвычайно большой поверхности и к получению реакционно-способного материала. Оксид алюминия обладает хорошими адсорбционными свойствами и способен активировать определенные типы связей, например углерод-водородные и углерод-углеродные. Благодаря этому Al_2O_3 проявляет активность в реакциях обмена, изомеризации двойной связи или скелетной изомеризации алкенов, крекинга углеводородов, дегидратации спиртов с образованием эфиров и т. д. [34].

В работе [35] представлены обобщенные результаты влияния коллоидно-химического состояния соединений алюминия на морфологию и фазовый состав их оксидных форм.

3.3. Соединения Cr

Следует отметить, что в гальваническом производстве в основном используются соединения Cr^{6+} . Это обстоятельство является главным препятствием для проведения эффективной нейтрализации отработанных гальванических растворов. Самый неприятный аспект в этом деле – необходимость перевода Cr^{6+} в Cr^{3+} . Как отмечалось выше, большой толчок исследованиям состояния ионов в водных растворах солей дало открытие поперечно-сшитых катализаторов на основе слоистых алюмосиликатов. В работе [36] показано, что для хромсодержащих глин структурный коллапс наступает при температуре ниже 300°C, так как Cr^{3+} -ионы легко переходят в

высшую степень окисления Cr^{6+} из-за высокой мобильности данной системы, при этом могут образовываться химически активные соединения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ [37]. На данные обстоятельства следует обратить особое внимание при разработке методов утилизации хромсодержащих соединений.

Литературные данные о составе и структуре гидроксида хрома противоречивы. Это объясняется в основном изменчивостью состава и свойств его осадков вследствие существования нескольких модификаций растворов солей хрома ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), из которых гидроксид чаще всего осаждается; рентгеноаморфным характером получаемых осадков, что не позволяет установить их кристаллическую структуру; окислением трехвалентного хрома до четырехвалентного.

Позже его отнесли к соединениям стехиометрического состава, подтвердив методом изобарического обезвоживания [38] существование только трех гидратов оксида хрома: моногидрата – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тригидрата – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и пентагидрата – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Установлены и температурные области устойчивости этих гидратов (до 420, 150 и 85–95°C соответственно). Так как кристаллическая решетка гидроксидов построена из катионов металла, OH-групп и анионов кислорода (в оксигидроксидах), то указанные гидраты правильнее называть так: оксигидроксид хрома – CrOОН , гидроксид хрома – $\text{Cr}(\text{ОН})_3$ и моногидрат гидроксида хрома – $\text{Cr}(\text{ОН})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Действительно, при изучении системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях установлено существование только трех равновесных фаз: Cr_2O_3 , CrOОН и $\text{Cr}(\text{ОН})_3$. Таким образом, реальный химический состав гидратов оксида хрома выражается двумя формулами – CrOОН и $\text{Cr}(\text{ОН})_3$.

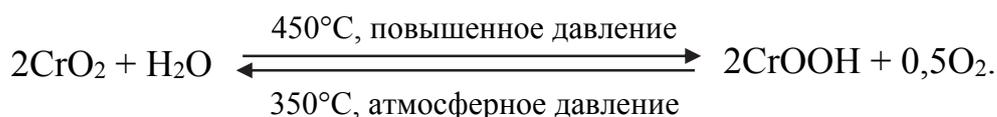
Оксигидроксид хрома в виде серо-фиолетового порошка слабо окристаллизованного был получен в 1926 г. в гидротермальных условиях в среде кислорода из растворов CrO_3 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Возможность синтеза в этих условиях подтверждена неоднократно. Со временем выяснилось, что оксигидроксид хрома – соединение полиморфное. Альфа-оксигидроксид хрома является единственным соединением типа MeOОН с короткой и симметричной водородной связью.

Позже была получена и исследована еще одна модификация – гамма-оксигидроксид хрома $\gamma\text{-CrOОН}$. По рентгенографическим данным он изоморфен с бемитом $\gamma\text{-AlOОН}$ и лепидокрокитом $\gamma\text{-FeOОН}$. Если судить по рентгенограммам, приведенным в работе [39], то

параметры его ромбической решетки имеют промежуточное значение между параметрами для γ -AlOOH и γ -FeOOH.

Новая модификация CrOOH получена в гидротермальных условиях из CrO₂ и рентгенографически исследована. Эта модификация не получила пока буквенного обозначения, но названа «зеленой орторомбической модификацией».

Она устойчива на воздухе при 110°C. Для нее характерны следующие превращения при термообработке в воздушной среде:



Для гидроксида хрома характерно то, что не все, а только некоторые свежеприготовленные осадки дают рентгеновскую дифракцию. В основном это относится к образцам, полученным при осаждении избытком аммиака из растворов Cr(NO₃)₃. При осаждении гидроксидом натрия, наоборот, все воздушно-сухие образцы получают рентгеноаморфными и переходят в Cr₂O₃ при более высокой температуре. Это явление объяснено влиянием адсорбированной щелочи (~ 1% NaOH).

Причина более упорядоченной кристаллической структуры осадков Cr(OH)₃, получаемых в системе Cr(NO₃)₃ – NH₄OH – H₂O, заключается в следующем. Поскольку в растворах зеленой и фиолетовой форм нитрата хрома равновесие устанавливается быстро и анионы NO₃⁻ не входят во внутреннюю координационную сферу комплексного катиона, осадки гидроксида хрома получают без примеси нитрат-ионов, легче рекристаллизуются, образуя более крупные блоки, достаточные для появления рентгеновской дифракции. Наоборот, в растворах зеленых форм хлорида и сульфата хрома комплексные катионы связаны с координированными анионами Cl⁻ и SO₄²⁻, способствующими осаждению рентгеноаморфного гидроксида хрома. Переход зеленых форм хлорида [40] и сульфата хрома в фиолетовые, не содержащие координированных анионов, ускоряется под влиянием ряда факторов и особенно сильно в присутствии ионов Cr²⁺ вследствие обмена электронами между Cr³⁺ и Cr²⁺. Кроме того, анион NO₃⁻ нитрата хрома и катион NH₄⁺ аммиака создают меньшее пространственное препятствие при агрегации частиц и при упорядочении кристаллической структуры Cr(OH)₃. Таким образом, структура и свойства осадков гидроксида хрома зависят от природы исходных солей этого металла.

Показано, что в зависимости от концентрации и скорости смешивания исходных растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и NH_4OH получаются два типа осадков гидроксида хрома, названные α - и β -формами, которые, конечно, не являются модификациями $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в кристалло-химическом понимании [40]. Они отличаются друг от друга только дисперсностью и цветом. α -Форма получается при быстром прибавлении 2 н. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ к раствору NH_4OH такой же концентрации, благодаря большой скорости образования зародышей она мелкодисперсна, имеет голубоватый цвет. β -Форма, наоборот, осаждается при очень медленном (по каплям) прибавлении 0,1 н. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ к раствору NH_4OH той же концентрации, она крупнодисперсна, черного цвета с зеленоватым оттенком. Дегидратация α -формы с образованием Cr_2O_3 происходит при более низкой температуре, чем β -формы.

Замечено, что способность хрома к окислению зависит от содержания воды в осадках его гидроксида [39]. При большем содержании воды, чем это соответствует формуле $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (например, для $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), образцы не подвергаются окислению при изобарическом обезвоживании. Наоборот, менее обводненные осадки легко окисляются, причем получают продукты с переменным содержанием кислорода и воды. Количество кислорода зависит от условий осаждения, температуры и продолжительности термообработки образцов. Максимальное окисление последних наступает после трехчасового нагревания при 320–350°C. Полученные при этом продукты, названные α -фазой переменного состава [39], отвечают формуле $\text{CrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x колеблется от 1,80 до 1,96, а n – от 0,60 до 0,65. Дальнейшее повышение температуры до 370°C и значительное удлинение термообработки приводит к распаду α -фазы с выделением кислорода и воды и образованием продукта состава $\text{CrO}_{1,54} \cdot (0,1-0,2)\text{H}_2\text{O}$. Последние следы воды и кислорода удаляются только при 800–900°C. Постаревшие образцы гидроксида хрома окисляются труднее.

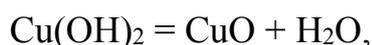
Старение вызывает изменение состава, структуры и свойств осадков гидроксида хрома. В гидротермальных условиях конечным продуктом старения является оксигидроксид, а в обычных условиях дегидратация $\text{Cr}(\text{OH})_3$ до CrOON не доходит. Процесс старения ускоряется при повышении температуры и давления и замене воды на раствор щелочи. Поскольку старение в обычных условиях не вызывает изменения фазового состава и перехода из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое, то осадки $\text{Cr}(\text{OH})_3$ исследовали не рентгенографически, а другими методами. Оказалось, что при их старении

уменьшается не только растворимость в кислотах и щелочах, но и величина теплоты растворения, магнитная восприимчивость, диэлектрическая постоянная, адсорбционная способность, способность восстанавливать Ag_2O до Ag , окисляемость перманганатом калия и др. Однако все эти свойства плохо воспроизводятся при малейшем изменении условий осаждения, условий старения и способов обработки образцов.

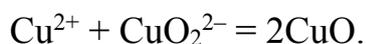
Согласно данным источников [41, 42], механизм старения гидроксида хрома при обычной температуре под водой или под маточным раствором нельзя свести ни к одному из трех процессов: дегидратации, уменьшению степени обводнения осадков молекулами воды; укрупнению частиц, т. е. собирательной рекристаллизации; упорядочению структуры в смысле образования полимерных молекул с оловыми связями.

3.4. Соединения Cu и Ni

Гидроксид меди в природе не встречается в свободном виде. Получение препаративным путем гидроксида меди (II), отвечающего формуле $\text{Cu}(\text{OH})_2$, – нелегкая задача. В одних условиях осадки загрязняются основными солями, а в других – чернеют (дегидратируются), превращаясь в CuO . Скорость дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ зависит от способа получения. Полное разложение наступает при 15°C через 9 мес., при 30°C – через 86 ч, при 45°C – через 45 ч. Процесс дегидратации нельзя выразить уравнением



поскольку образуются коллоидные частицы, в связи с чем решающим фактором для скорости дегидратации является дисперсность этих частиц. Поэтому отщепление воды следует рассматривать как интермолекулярную реакцию нейтрализации, и для гидроксида меди (II), обладающего слабо выраженными амфотерными свойствами, записывать этот процесс в виде таких уравнений:



После многих поисков был предложен удобный способ приготовления устойчивого к дегидратации чистого гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Этот способ основан на разложении аммиаката меди [19].

В работе [39] рассмотрен способ получения моногидрата гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Моногидрат гидроксида меди (II) более устойчив к дегидратации, чем $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Он не изменяется даже при температуре 140–150°C в течение 2–3 ч. Разложение начинается только при 160°C. Устойчивость $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вызвана образованием многоядерного комплекса с оловыми связями.

При осаждении гидроксида меди (II) пользуются главным образом растворами трех солей меди: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 и CuSO_4 . Реакциям образования $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из этих растворов посвящен ряд работ. Благодаря использованию более совершенных методов исследования различными авторами были получены совпадающие результаты о составе образующихся основных солей меди [40].

Осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из 0,1 М растворов нитрата, хлорида и сульфата меди протекает через промежуточную стадию образования основных солей постоянного состава $\text{CuAn} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, где An – анионы NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . Уже при соотношении $\text{NaOH} / \text{CuAn} = 1,5 / 1,0$ катионы меди переходят в осадок в виде вышеупомянутой основной соли, а при соотношении 2 / 1 – в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В интервале соотношений от 1,5 / 1,0 до 2,0 / 1,0 превращение основной соли в гидроксид протекает за счет твердофазной реакции.

Предложено различать два рода основных сульфатов: основные $n\text{MeO} \cdot m\text{MeSO}_4$ и гидроосновные $p\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot q\text{MeSO}_4$, где Me – двухвалентный металл (Ni, Cu). Установлено, что независимо от концентрации и температуры исходных растворов осадки всегда имеют одинаковый состав $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и дают сходные рентгенограммы. Методы дифференциальной термографии, термогравиметрии и ступенчато-изотермического обезвоживания до постоянного веса в сочетании с рентгенофазовым и химическим анализом показывают, что при нагревании соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходят три процесса превращения, из которых первое и второе обусловлены потерей одной и двух молекул воды (при 170 и 300°C соответственно, а третье – потерей молекулы SO_3 (при 690°C). При первом превращении изменяется цвет вещества (с зеленовато-голубого до зеленого) и уменьшаются межплоскостные расстояния в кристаллической решетке. Поэтому первая молекула H_2O в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ отнесена к воде цеолитного типа. При втором

превращении образуется CuO и основной сульфат $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, который является непосредственным продуктом дегидратации гидроосновного сульфата меди и переходит в последний при взаимодействии с водой. Третье превращение соответствует разложению $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$. Исходя из этих данных формулу гидроосновного сульфата меди можно писать так: $(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4) \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вместо $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это соединение, образующееся при соотношении (n) $\text{NaOH} / \text{CuSO}_4 = 1,5 / 1,0$, далее превращается в $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ соответственно при $n = 1,7 / 1,0$ и $2 / 1$.

По другим данным [39], $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, или $\text{Cu}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$, теряет две молекулы воды при 120°C , а третью – при 355°C , давая последовательно $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot \text{CuO}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CuO}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$. Последние два вещества при 510°C переходят в CuO .

Имеется различная трактовка термических превращений гидроосновного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Образование других основных сульфатов меди, кроме $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, не доказано ни при термическом разложении CuSO_4 (начало при 710°C), ни при твердофазном взаимодействии CuO с CuSO_4 . Основной сульфат $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ при 858°C начинает разлагаться до CuO . Методом ИК-спектроскопии в сочетании с изотермическим обезвоживанием до постоянного веса и химическим анализом подтверждено, что промежуточным продуктом термического разложения CuSO_4 является только $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$.

Гидроксид меди (II) обладает амфотерными свойствами, поэтому способен растворяться в щелочах, давая в зависимости от соотношения (n) $\text{NaOH} / \text{CuSO}_4$ либо CuO (при $n < 5$), либо тетрагидрокоуприт натрия $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ (при $n > 15$), причем цвет раствора изменяется от светло-голубого (при $n = 15$) до темно-синего (при $n \approx 200$) [39, 41, 42].

При изучении составов основных солей, осаждаемых аммиаком из растворов CuSO_4 , CuCl_2 и CuBr_2 , установлено много общих закономерностей независимо от природы солей меди [43]. Оказалось, что при различных соотношениях аммиак / соль меди осаждаются соединения двух типов – безаммиачные и аммиаксо-держачие. До соотношения $1,5 / 1,0$ аммиак действует как основание и осаждает основные соли $\text{CuAn} \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где An – анионы SO_4^{2-} , Cl^- или Br^- . Характерно, что в случае почти равных концентраций солей меди получают основные соли одинакового состава – $\text{CuAn} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. При соотношении $n > 1,5 / 1,0$

наблюдается растворение осадка с образованием основных солей типа $\text{CuAn} \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При изучении растворимости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в водных растворах аммиака установлено образование аммиакатов постоянного состава: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, из которых в литературе было известно только второе, а также аммиакосодержащих гидроосновных солей переменного состава [44].

Известен другой способ получения основных солей $\text{CuAn} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, заключающийся во взаимодействии водной суспензии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворами солей меди (сульфатом, нитратом, хлоридом, хлоратом, формиатом и трихлорацетатом). В связи с этим высказано даже мнение, что первоначально из растворов осаждается $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который затем реагирует с растворами солей меди, давая основные соли.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до 1960 г. не была установлена. Объясняется это трудностью получения монокристаллов, которые удовлетворяют требованиям методов рентгеноструктурного анализа. До этого времени приводили только значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий, штрих-рентгенограмму или параметры необычной для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ гексагональной решетки.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{OH})_2$ напоминает структуру слегка искаженного лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$. Структура $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отличается от структуры гидроксидов Mg, Ni (II) и Cd, что сказывается и на механизме старения (способность к дегидратации с образованием CuO).

Данные о кристаллической структуре некоторых основных солей меди важны в связи с сильным влиянием природы анионов на изменение структуры кристаллического $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В то время как для основного нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ даны только значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий, структура основных хлоридов $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuOHCl изучена подробно. Первое из этих соединений, как и его аналог – основной бромид $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, имеют слоистую решетку. $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет моноклинную решетку.

В структурах CuOHCl и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ очень много общего. Структура CuOHCl (моноклинная) образована из искаженных гексагональных, слегка гофрированных тройных слоев.

Характерная координация для катионов Cu^{2+} сохраняется и в других основных солях меди – $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$. Оба соединения, аналогично описанным выше, имеют моноклинную решетку.

Неустойчивая в твердом состоянии система Cu^{2+}I^- в структуре $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$ стабилизирована наличием OH -групп. При этом расстояние $\text{Cu}\text{--I}$ увеличивается.

В кристаллической структуре гидроосновного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеются два вида катионов Cu^{2+} по координации, из которых каждый находится внутри искаженного октаэдра. Одни ионы Cu^{2+} окружены в плоскости квадрата четырьмя OH -группами, а пятая OH -группа и ион O^{2-} расположены по обе стороны от этой плоскости на различных расстояниях. Ионы Cu^{2+} второго вида окружены в одной плоскости тремя OH -группами и ионом O^{2-} , расположенными на несколько различных расстояниях, и двумя ионами O^{2-} , которые по-разному удалены в обе стороны от этой плоскости. Оба вида катионов Cu^{2+} располагаются параллельно оси b ромбической решетки, имеющей следующие параметры: $a = 2,949$; $b = 10,58$; $c = 5,256$ Å; $z = 4$, пространственную группу $Cmcm$, структурное изображение которой приведено на рис. 3.5.

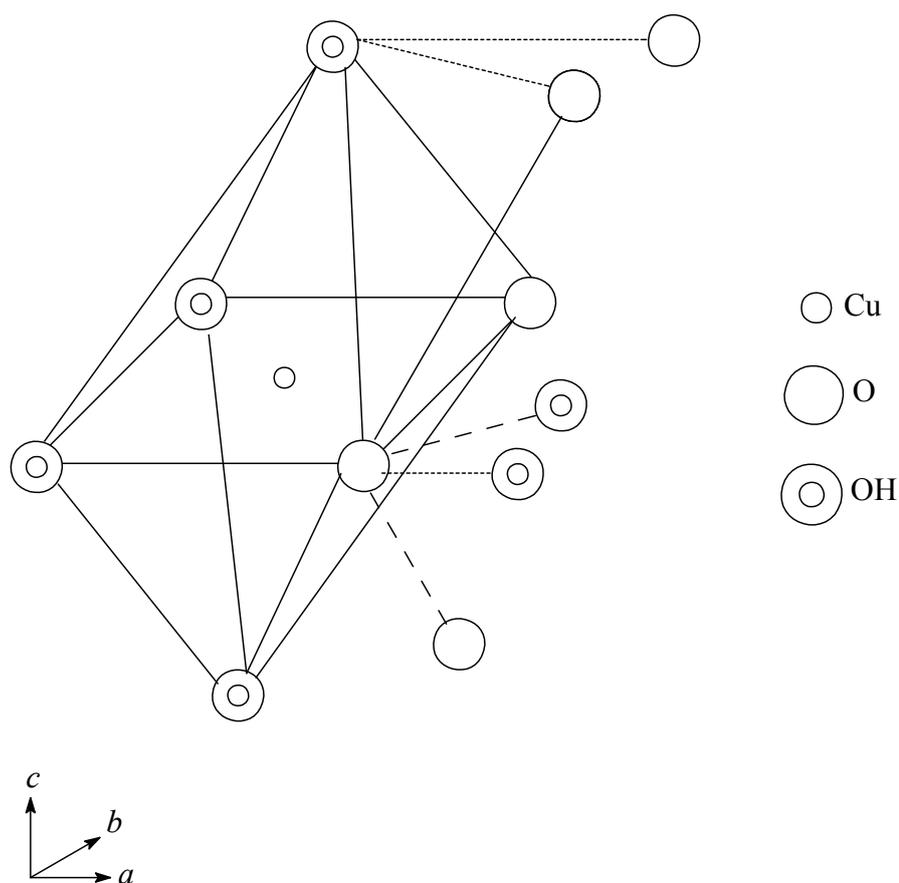


Рис. 3.5. Структура ромбической решетки $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Методами поглощения света изучена кристаллическая структура галогенидов, гидроксидов и гидроксогалогенидов меди. Установлено, что все изученные соединения имеют характерную для катиона Cu^{2+} координацию (4 + 2).

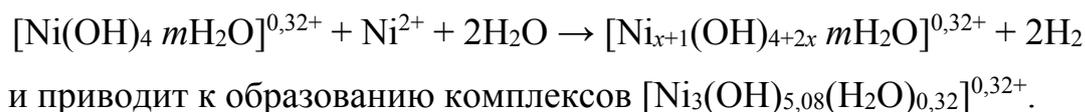
При нагревании и старении под маточным раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$ превращается в CuO . Вид термогравиметрических кривых гидроксида зависит от условий осаждения, т. е. природы соли меди и осадителя, что связано с возможностью загрязнения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ основными солями. Свободный от примесей основных солей гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ начинает дегидратироваться при 100–150°C, а при 400°C изменение веса образца уже прекращается. Старение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием CuO особенно быстро протекает в присутствии в маточном растворе следов щелочей [45–48].

Минералы состава $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в природе не встречаются. Гидроксид никеля (II) получают осаждением из растворов различных солей. В отличие от $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ происходит через промежуточную стадию образования основных солей переменного состава. Этот состав зависит от природы солей и осадителей, соотношения соли и осадителя, концентрации, температуры и порядка смешивания исходных растворов, продолжительности старения осадков. Естественно, что такое обилие влияющих факторов приводит к разнообразию образующихся основных солей никеля, о составе которых в литературе нет единого мнения.

Никель в соответствии с валентным состоянием дает два типа гидроксидов: светло-зеленый гексагональной структуры гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и черный оксигидроксид никеля (III) NiOOH в виде α -, β - и γ -модификаций. Условия получения, структура и свойства NiOOH описаны в источнике [39].

Для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ величина pH начала осаждения (6,7–7,7) возрастает с уменьшением концентрации раствора соли металла, а величина pH конца осаждения ($\approx 9,5$) не зависит от концентрации [47].

В источнике [49] описано получение гидроксокомплекса никеля. При повышении pH с учетом гидролиза формирование гидроксокомплекса идет по схеме



Такие предположения подтверждаются также и рентгенографическими данными.

При стехиометрическом количестве осадителя (NaOH) из 0,01M раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ выпадает $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без примеси основных солей, а при отношении $\text{Ni} / \text{OH} = 1,0 / 1,9$ образуется основная соль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,9\text{Ni}(\text{OH})_2$, которая при перемешивании с маточным раствором в течение 1 ч при 25°C полностью гидролизуеться.

Из раствора NiSO_4 в зависимости от концентрации осаждаются две основные соли – $\text{NiSO}_4 \cdot 9\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$. Первая с трудом разлагается щелочью в процессе образования, но с течением времени гидролизуеться водой, а вторая при гидролизе образует промежуточные продукты с пятью и шестью молекулами гидроксида на одну молекулу сульфата. Имеются сведения о наличии основных сульфатов никеля с соотношением $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiSO}_4$, равным 3, 4, 5 и 6 [49]. Однако образование первого из этих соединений не подтвердилось, а третье и четвертое, как оказалось, являются продуктами гидролиза $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$. Образование этого основного сульфата, а также его аналога $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$ доказано более поздними исследованиями. Известно, что из разбавленных (менее 0,1M) растворов NiSO_4 осаждается чистый гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а из более концентрированных – основная соль $3\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Рентгенографические данные показали, что $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{NiCl}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеют слоистую гексагональную решетку, подобную $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Проведены исследования структуры гидроксигалогенидов ряда металлов, в том числе основных хлоридов никеля типа NiOHCl и $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (иначе $\text{NiOHCl} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$) [50].

Недостаток или избыток осадителя (по 14,4% против стехиометрического количества) влияют на растворимость в аммиаке гидроксида никеля, полученного из 1 н. NiSO_4 и NaOH. Растворимость падает в ряду недостаток \rightarrow норма \rightarrow избыток NH_4OH и закономерно растет во всех случаях с повышением концентрации аммиака (применяли 0,5–3,0 н. растворы). Это явление объясняется не изменением дисперсности осадков (были поставлены специальные опыты), а уменьшением содержания в них основных солей при переходе к избытку осадителя.

Согласно термогравиметрическим исследованиям температура дегидратации $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в некоторой мере зависит от условий осаждения. После потери небольшого количества адсорбированной воды в интервале от 100–115 до $250\text{--}260^\circ\text{C}$ далее начинается разложение гидроксида, которое практически заканчивается при $500\text{--}530^\circ\text{C}$. Максимальная убыль в весе образцов происходит примерно около 330°C .

Гидроксид никеля (II), полученный из растворов NiSO_4 и NaOH , теряет воду, превращаясь в NiO при давлении 80 кбар и температуре $344 \pm 10^\circ\text{C}$.

Продукт термического разложения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – оксид никеля (II) NiO – является единственным оксидом этого металла, устойчивым при температуре выше 1100°C . В интервале от 250 до 1000°C состав продукта все время изменяется, поскольку образуется непрерывный ряд твердых растворов кислорода в NiO . Остальные оксиды никеля (Ni_3O_4 , Ni_2O_3 и NiO_2) представляют собой малоустойчивые соединения, которые следует считать твердыми растворами кислорода в NiO . В связи с этим они названы бунзенитовой фазой переменного состава [51].

Таким образом следует констатировать, что получаемые наиболее стабильные полигидроксикомплексы металлов содержат различное количество неструктурной воды (в виде молекул H_2O), которое зависит от условий образования. При переходе от разбавленных растворов к концентрированным и от медленного (по каплям) прибавления титранта к быстрому (струей), а также в ряду солей нитраты – хлориды – сульфаты степень обводнения осадков уменьшается.

Литература

1. Розенгарт, М. И. Слоистые силикаты как катализаторы / М. И. Розенгарт, Г. М. Вьюнова, Г. В. Исагулянц // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 2. – С. 204–227.
2. Lewis, D. The hydrolysis of iron (III) and iron (II) ions between 25°C and 375°C / D. Lewis // Trans. Roy. Inst. Techn. – 1972. – Vol. 58, no. 252. – P. 473–481.
3. Siddal, T. H. A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron (III) Ions / T. H. Siddal, W. C. Vosburg // Journal Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, no. 9. – P. 4270–4272.
4. Flynn, C. M. Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts / C. M. Flynn // Chem. Rev. – 1984. – Vol. 84. – P. 31–41.
5. Arnek, R. Thermochemical studies of hydrolytic reactions. 7. A recalculation of calorimeter data on iron (III) hydrolysis / R. Arnek, K. Schylter // Acta Chim. Scand. – 1968. – Vol. 22, no. 4. – P. 1327–1330.
6. Звягинцев, О. Е. Четырехъядерные оксигидроксикомплексы соединения трехвалентного железа / О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатто // ЖНХ. – 1961. – Т. 6, № 4. – С. 863–869.

7. The Hydrolytic Polymerization of Iron (III) / T. G. Spiro [et al.] // Journal Amer. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, no. 12. – P. 2721–2726.

8. Буянов, Р. А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко, И. А. Рыжак // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 470–478.

9. Исследования по проблемам малоотходных технологий синтеза неорганических пигментов / Ю. Г. Распопов [и др.]. – М.: НИИТЭхим, 1986. – С. 79–85.

10. Misawa, T. The solubility of γ -FeOOH in perchloric acid at 25°C / T. Misawa, K. Hashimoto // Corrosion Sci. – 1973. – Vol. 13. – P. 229–231.

11. Гетерогенные окислы железа / под ред. Н. В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 162 с.

12. Bernal, J. D. The Oxides and Hydroxides of Iron and their Structural Interrelationships / J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. S. Makay // Clay minerals bull. – 1959. – Vol. 4, no. 21. – P. 15–30.

13. Влияние структуры затравочных кристаллов на рост гетита и гематита / Ю. Г. Распопов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 299–301.

14. Feitknecht, W. Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen / W. Feitknecht // ZS. Fur Elektrochem. – 1959. – Bd. 63, no. 1. – S. 34–43.

15. Влияние pH электрокоагуляции в реакторах с железным анодом на структуру осадков / В. М. Макаров [и др.] // ЖПХ. – 1987. – Т. 60, № 1. – С. 26–30.

16. Исследование структуры осадков, образующихся при электрокоагуляционной очистке сточных вод / И. В. Савицкая [и др.] // ЖПХ. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 534–538.

17. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа / И. А. Рыжак [и др.] // Кинетика и катализ. – 1969. – Т. 10, № 2. – С. 377–385.

18. Толчев, А. В. Фазовые и химические превращения γ -FeOOH в растворах NaOH / А. В. Толчев, Р. Р. Багаутдинова, Д. Г. Клещев // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 11. – С. 1377–1380.

19. Клещев, Д. Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д. Г. Клещев, А. М. Шейнкман, Р. Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 248 с.

20. Современная кристаллография: в 3-х т. / под ред. А. А. Чернова. – М.: Наука, 1980. – Т. 3: Образование кристаллов. – 408 с.

21. Панасюгин, А. С. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) / А. С. Панасюгин, Д. П. Михалап, С. Л. Римосhevский // Литье и металлургия. – 2006. – № 1. – С. 44–51.
22. Baes, C. F. The hydrolysis of cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. – New York: Wiley, 1976. – 489 p.
23. Назаренко, В. А. Спектрофотометрическое определение констант мономерного гидролиза ионов алюминия / В. А. Назаренко, Е. М. Невская // ЖНХ. – 1969. – Т. 14, № 12. – С. 3215–3220.
24. Криворучко, О. П. О влиянии неравновесности процессов поликонденсации акваионов Al (III) на фазовый состав продуктов старения гидрогелей Al (III) / О. П. Криворучко, Р. А. Буянов, М. А. Федотов // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 4. – С. 1070–1072.
25. Takashi, N. The formation of $Al^{3+}-SO_4^{2-}$ ion pair in aqueous solution of potassium aluminum alum / N. Takashi, T. Ryokichi. – Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, no. 8. – P. 1398–1400.
26. Волохов, Ю. А. О состоянии сульфатных комплексов алюминия в водных растворах / Ю. А. Волохов, Н. И. Еремин, В. Е. Мионов // Исследование в области неорганической технологии. – 1972. – С. 258–261.
27. Waters, D. N. Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium (III) salts / D. N. Waters, M. S. Henty // Journal Chem. Dalton Trans. – 1977. – No. 3. – P. 243–245.
28. Macdonald, D. D. Hydrothermal hydrolysis of Al^{3+} and the precipitation of boehmite from aqueous solution / D. D. Macdonald, P. Butler, D. Owen // Journal Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77, no. 20. – P. 2474–2479.
29. Ross, S. W. Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous specie of aluminum hydroxide complexes / S. W. Ross // Nonequilibrium systems nature: Water Chem. Symp. Amer. Chem. Soc., Houston, 1970. – Washington. – 1971. – P. 250–279.
30. Hem, J. D. Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution / J. D. Hem, C. E. Roberson // Geol. Survey Water Supply Paper. – 1967. – No. 1827-A. – P. 3–55.
31. Федотов, М. А. Взаимодействие анионов исходных солей с продуктами гидролитической полимеризации акваионов Al (III) / М. А. Федотов, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // Изв. АН СССР. – Сер. хим. – 1977. – № 12. – С. 2647–2651.
32. О механизме формирования байерита и псевдобемита / О. П. Криворучко [и др.] // ЖНХ. – 1978. – Т. 23, № 7. – С. 1798–1803.

33. Stumm, W. Chemical aspects of coagulation / W. Stumm, J. J. Morgan // *Journal Amer. Water Works Assoc.* – 1962. – Vol. 54, no. 8. – P. 971–976.

34. Стайлз, Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика / Элвин Б. Стайлз. – М.: Химия, 1991. – 232 с.

35. Панасюгин, А. С. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Al) / А. С. Панасюгин, Д. П. Михалап, С. Л. Римонский // *Литье и металлургия.* – 2005. – № 3 – С. 64–68.

36. Yang-Su Han. A new thermally stable $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ sol pillared montmorillonite with high surface area / Han Yang-Su, Shoji Yamanaka, Jin-Ho Choy // *Applied Catalysis A: General.* – 1998. – Vol. 174, no. 1. – P. 83–90.

37. Cavani, Fabrizio Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties / Fabrizio Cavani // *Catalysis Today.* – 1998. – Vol. 41. – P. 73–86.

38. Роде, Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т. В. Роде. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 279 с.

39. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства) / В. П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 178 с.

40. Гидроэлектрометаллургия хлоридов / Институт общей и неорганической химии АН УССР; отв. ред. В. В. Стендер. – Киев: Наукова думка, 1964. – 180 с.

41. Анализ источников образования гальваношламов в Республике Беларусь и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе Республики Беларусь / А. С. Панасюгин [и др.] // *Литье и металлургия.* – 2005. – № 1. – С. 76–79.

42. Theoretical calculations of the Jahn-Teller effect in the hexahydrated copper (II), chromium (II) and manganese (III) ions, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, and comparisons with the hexahydrated copper (I), chromium (III) and manganese (II) clusters / R. Åkesson [et al.] // *Journal Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 150.

43. Ochromowicz, K. Copper (II) extracting from ammonio leach solution / K. Ochromowicz, M. Jeziorek, K. Wejman // *Physicochemical problems of mineral processing.* – 2014. – Vol. 50, no. 1. – P. 327–335.

44. Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики

Беларусь / В. Л. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2005. – № 1. – С. 103–104.

45. Маргулис, Е. В. О твердофазном взаимодействии между окислами и сульфатами цинка, кадмия и меди / Е. В. Маргулис, Ю. С. Ремизов, Н. И. Копылов // Журн. неорган. хим. – 1963. – № 8. – С. 1862.

46. Подчайнова, В. Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

47. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – С. 447.

48. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / Г. В. Петров и [др.] // Цветные металлы. – 2016. – № 10. – С. 23–28.

49. Yamanaka, S. Hydroxy-nickel inter-layering in montmorillonite by titration method / S. Yamanaka, G. W. Brindley // Clays and Clay Miner. – 1978. – Vol. 26, no. 1. – P. 21–24.

50. Набойченко, С. С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Я. М. Шнеерсон, М. И. Калашникова // УПИ. – 2008. – Т. 1. – С. 145 – 147.

51. Снурников, А. П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии / А. П. Снурников. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

ГЛАВА 4 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ СЛОИСТО-СТОЛБЧАТЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ



Свойства модифицированных монтмориллонитов исследовались с помощью следующих методов.

Изотермы адсорбции аммиака, диоксида серы и бензола снимали в вакуумных установках при 293К. Образцы предварительно вакуумировали в течение 8 ч при температуре 473К и давлении $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Значение $S_{уд}$ образцов рассчитывали по БЭТ на основании данных низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе Micromeritics 2200.

Значения первого базального отражения (d_{001}) определяли на дифрактометре Simens 5000 (Cu-K $_{\alpha}$ – излучение).

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 на KBr.

Содержание модифицирующих ионов в образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-3.

Дериватографический анализ проводили на STA 409 в интервале температур 20–800°C при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (масса навески 500 мг).

Значения рН суспензий модифицированного монтмориллонита после стадии отмывки измеряли на прецизионном цифровом рН-метре ОР 208/1.

В основе всех встречающихся в литературе способов получения глин столбчатой структуры лежит ионообменная адсорбция катионов из растворов. В случае адсорбции гидроксокомплексов металлов возможны несколько вариантов проведения процесса. Большинство авторов [1–5] пользовались следующей методикой: смешивали разбавленные (0,1 М) растворы NaOH и соли металла, получали раствор с определенным молярным соотношением OH^{-} / Me^{n+} , которое составляло обычно от 0 (отсутствие NaOH) до 2,5–3,0. Полученный раствор оставляли стоять на продолжительное время в разных работах от 1 до 20 сут для старения с целью установления равновесия в процессах образования и распада продуктов гидролиза – полиядерных

гидроксокомплексов металла. Затем такой раствор добавляли медленно, при перемешивании, к разбавленной (100 мг/л) водной дисперсии глинистого минерала (в ряде случаев для облегчения процессов обмена использовали предварительное набухание глины в водных растворах ПАВ (поливиниловые спирты, карбоксиметилцеллюлоза, амины и др.) [6, 7]. Через 2–3 ч отцентрифугированный и промытый продукт просушивали на воздухе при температурах от 60 до 120°C. При таком способе получения в межслоевые пространства глины проникают положительно заряженные олигомеры – гидроксокомплексы металла, которые замещают там обменные катионы глинистого минерала (обычно использовался Na-монтмориллонит). В этом случае структура и свойства конечного продукта зависят прежде всего от строения гидроксокомплексов, которое, в свою очередь, определяется количеством и природой модифицирующего агента, временем старения раствора, соотношением в нем $\text{OH}^- / \text{Me}^{n+}$, температурой раствора.

Схема установки получения гидроксокомплексов, используемой авторами данной монографии, приведена на рисунке.

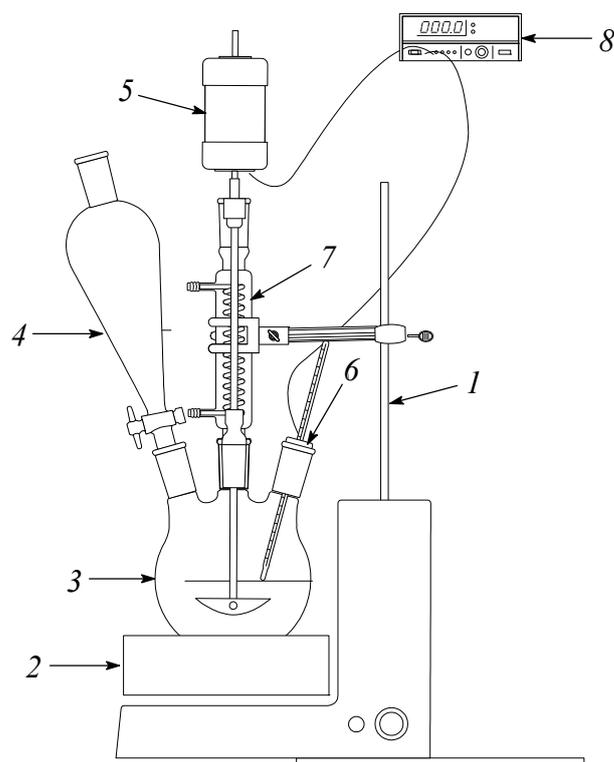


Схема установки получения гидроксокомплексов:
 1 – штатив; 2 – водяной термостат; 3 – реактор; 4 – дозатор;
 5 – мешалка с регулируемым числом оборотов; 6 – термопара;
 7 – холодильник; 8 – управляющий потенциостат

При синтезе гидроксокомплексов температура составляла $25 \pm 2^\circ\text{C}$, число оборотов мешалки – 500 об/мин. Смешением растворов NaOH и соли металла получали раствор с определенным молярным соотношением $\text{OH}^- / \text{Me}^{n+}$, которое обычно имело значение 2,0.

Случаи с параметрами отличающегося синтеза более подробно рассматриваются в гл. 5.

Литература

1. El-Rayah, H. M. E. The influence of iron and aluminium hydroxides on the swelling of Na-montmorillonite and the permeability of a Na-soil / H. M. E. El-Rayah, D. L. Rowell // *Journal Soil Sci.* – 1973. – Vol. 24. – P. 137–144.
2. Brown, G. The reaction of soluble aluminium with montmorillonite / G. Brown, A. C. D. Newman // *Journal Soil Sci.* – 1973. – Vol. 24. – P. 339–354.
3. Turner, R. C. Factors affecting the solubility of $\text{Al}(\text{OH})_3$ / R. C. Turner, J. E. Brydon // *Journal Soil Sci.* – 1965. – Vol. 100. – P. 176–181.
4. Lahav, N. Cross-linked smectites. 1. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium-montmorillonite / N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai // *Clays and Clay Miner.* – 1978. – Vol. 26, no. 2. – P. 107–115.
5. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия / Ю. И. Тарасевич и [др.] // *Коллоидный журн.* – 1986. – Т. 48, № 3. – С. 505–511.
6. Srinivasan, Kceran R. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial waste waters: adsorption of benzo (a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions / R. Kceran Srinivasan, H. Fogler Scott // *Clays and Clay Mineral.* – 1990. – Vol. 38. – P. 287–293.
7. Srinivasan, Kceran R. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial waste waters: structural aspects / R. Kceran Srinivasan, H. Scott Fogler // *Clays and Clay Mineral.* – 1990. – Vol. 38. – P. 277–286.

ГЛАВА 5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНТМОРИЛЛОНИТА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ



Несмотря на многообразие методов повышения активности природных алюмосиликатов, возможности их модифицирования далеко не исчерпаны. Подобное модифицирование может быть осуществлено как путем изменения структуры алюмосиликатов, так и химии поверхности.

В этом плане особый интерес в качестве объектов исследований представляют слоистые алюмосиликаты, в частности монтмориллонит. В предыдущих главах отмечалось, что одним из эффективных методов придания дополнительной пористости слоистым минералам является модифицирование структуры глин неорганическими соединениями, такими как полигидроксокомплексы многовалентных металлов.

Внедрение олигомерных катионов в слоистые минералы протекает путем обмена межслоевых катионов на комплексные гидроксокатионы с последующей их фиксацией в межслоевом пространстве. При этом, по мнению многих исследователей, сорбция олигомерных катионов в структуре глин сопровождается образованием равномерных слоев гидроксокатионов, расположение которых позволяет получать при термической обработке фиксированные алюмосиликаты с регулярной пористой структурой, размеры пор которых могут быть значительно больше, чем в крупнопористых цеолитах. Это обстоятельство открыло возможность использования фиксированных глин для каталитических превращений крупных молекул, которым недоступна внутренняя поверхность цеолитов.

Несмотря на определенные успехи в области синтеза и изучения кристаллической структуры глинистых минералов со столбчатой структурой, в литературе отсутствуют систематические исследования по сравнительному изучению влияния условий синтеза (количества, природы, основности модифицирующих агентов, соотношения

металлов-комплексообразователей для гетероядерных полигидроксикомплексов, концентрации глинистой суспензии) на пористую структуру минералов.

Недостаточны также исследования по изучению возможности использования получаемых сорбентов в качестве катализаторов органических реакций.

Наиболее изучены в этом плане монтмориллонитовые глины, интеркалированные полигидрохсокатионами Al и Zr. Сведения о свойствах материалов, которые содержат олигокатионы Fe, Cr, Ni и ряда других металлов, представляющих большой интерес в качестве фиксирующих агентов, носят отрывочный характер.

5.1. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Al, Fe и Zr

Для выяснения влияния природы и количества гидроксокомплексов многовалентных металлов на структуру и свойства монтмориллонита были синтезированы образцы монтмориллонита, модифицированного индивидуальными полигидрохсокомплексами алюминия, железа, циркония.

Выбор соединений Al, Fe, Zr для модифицирования глинистого минерала определялся широким использованием оксидных форм этих металлов в качестве составной части катализаторов и адсорбентов, в том числе и в виде добавки к глинистым минералам группы монтмориллонита.

Проведенные ранее исследования таких систем были направлены в основном на изучение влияния условий формирования гидроксокомплексов в водном растворе на структуру конечного продукта. Поэтому для более детального изучения влияния количества введенных гидроксокомплексов на свойства глины в работе [1] были получены образцы модифицированного монтмориллонита растворами, содержащими гидроксокомплексы Al, Fe и Zr в количестве 5, 10, 15, 20, 25 мг-экв Me^{n+} /г глины. Образцы были синтезированы путем сливания водных суспензий Na-монтмориллонита с водными растворами полигидрохсокомплексов. На основании данных рентгенофазового анализа (табл. 5.1) установили, что при введении в состав глины гидроксокомплексов всех изученных металлов происходит раздвижение пакетов

глины, о чем свидетельствуют изменения первого базального отражения (d_{001}) с 9,2 Å у исходной глины и до 17–20 Å у модифицированных образцов. При этом зависимость степени раздвижения пакетов от количества введенного гидроксокомплекса имеет экстремальный характер.

Положение максимума определяется природой металла, образующего «столбик». Так, для образцов, модифицированных гидроксохлоридом циркония в количестве 15 мг-экв/г глины, максимальное значение межслоевого расстояния составляет 20,36 Å.

Таблица 5.1

**Адсорбционно-структурные параметры
и межслоевые расстояния образцов модифицированного
монтмориллонита**

| Концентрация гидроксокомплекса металла, мг-экв Me^{n+} /г глины | $S_{уд}$, м ² /г | | V_s , см ³ /г (C ₆ H ₆) | d_{001} , Å |
|---|------------------------------|----------------------------------|---|---------------|
| | по N ₂ | по C ₆ H ₆ | | |
| Исходный монтмориллонит | | | | |
| – | 80 | 65 | 0,089 | 9,20 |
| Гидроксокомплекс алюминия | | | | |
| 5 | 136 | 96 | 0,201 | 17,65 |
| 10 | 182 | 149 | 0,213 | 18,90 |
| 15 | 203 | 157 | 0,131 | 17,63 |
| 20 | 371 | 168 | 0,134 | 17,60 |
| 25 | 311 | 194 | 0,127 | 17,60 |
| Гидроксокомплекс железа | | | | |
| 5 | 266 | 213 | 0,137 | 15,57 |
| 10 | 237 | 207 | 0,152 | 16,40 |
| 15 | 204 | 186 | 0,132 | 16,07 |
| 20 | 197 | 180 | 0,131 | 15,87 |
| 25 | 182 | 167 | 0,130 | 15,59 |
| Гидроксокомплекс циркония | | | | |
| 5 | 181 | 173 | 0,144 | 16,09 |
| 10 | 208 | 151 | 0,150 | 17,65 |
| 15 | 214 | 165 | 0,160 | 20,36 |
| 20 | 212 | 112 | 0,121 | 16,54 |
| 25 | 193 | 112 | 0,107 | 16,05 |

При использовании в качестве фиксирующих агентов гидроксохлоридов алюминия или железа максимальное значение d_{001} наблюдается при их исходном содержании 10 мг-экв $Me^{n+}/г$ глины и соответственно составляет 18,9 и 16,4 Å. При сравнении форм пиков первых базальных отражений для всех систем прослеживается определенная тенденция: после достижения максимального значения d_{001} при дальнейшем увеличении количества введенных гидроксохлоридов алюминия и железа наблюдается уменьшение значений d_{001} с одновременным снижением интенсивности пиков, а также их уширением.

Это происходит, во-первых, из-за разупорядочения структуры образцов, связанного с процессом внедрения гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония не только между слоями, но и частично внутрь их.

Во-вторых, с увеличением содержания комплекса при сохранении одинакового объема растворов, происходит сдвиг рН среды в более кислую область, а это ведет к образованию комплексов с меньшей степенью полимеризации, что и способствует уменьшению межслоевого расстояния.

Анализ ИК-спектров свидетельствует об аналогичных изменениях. На ИК-спектрах модифицированных образцов по сравнению с исходной глиной наблюдается увеличение интенсивности линий поглощения валентных и деформационных колебаний молекул воды при 3440 и 1625–1635 $см^{-1}$ соответственно. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы олигомерных гидроксокомплексов вносят свой вклад в усиление интенсивности данных колебаний.

Максимальная интенсивность этих полос соответствует и максимальному значению межслоевого расстояния. При введении гидроксокомплекса в количестве, большем чем то, при котором наблюдается максимальное значение d_{001} , происходит уширение и снижение интенсивности этих полос. Кроме того, наличие плеча при 3440 $см^{-1}$ указывает на уменьшение содержания кремния вследствие замещения его в тетраэдрических слоях монтмориллонита. Следует отметить, что в зависимости от природы металла, образующего олигомерный комплекс, размеры плеча меняются. По величине влияния, приводящего к данным изменениям, металлы-комплексобразователи можно расположить в следующий ряд: $Al < Zr < Fe$.

Общая характеристика адсорбционно-структурных свойств исследованных образцов может быть дана на примере изотерм адсорбции-десорбции паров бензола монтмориллонитом, модифицированным гидроксокомплексами циркония.

По классификации ИЮПАК эти изотермы можно отнести к типу H4, характерному для микропористых образцов, содержащих щелевидные поры. О наличии микропор свидетельствует резкий подъем изотерм в области низких относительных давлений. Петли гистерезиса, наблюдаемые при более высоких относительных давлениях, указывают на присутствие пор переходных размеров (мезопор).

Результаты адсорбционно-структурных измерений, представленные в табл. 5.1, свидетельствуют о том, что для всех модифицированных образцов наблюдается увеличение площади удельной поверхности и сорбционного объема по сравнению с исходной глиной в 2–4 и 1,5–2 раза соответственно. Параметры образцов с увеличением количества модифицирующего гидроксокомплекса изменяются экстремально.

Так, например, глины, интеркалированные комплексами алюминия и железа, обладают максимальным значением сорбционного объема при содержании 10 мг-экв Me^{n+} на 1 г глины, а в случае модифицирования ее комплексами циркония – при 15 мг-экв Me^{n+} на 1 г глины. Дальнейшее увеличение в образцах содержания гидроксокомплексов указанных металлов приводит к понижению сорбционной емкости. Увеличение количества модифицирующего комплекса вызывает постепенное уменьшение удельной поверхности в случае комплексов железа и циркония и увеличение ее в случае комплекса алюминия.

К изменению величины удельной поверхности и объема пор при модифицировании глины гидроксокомплексами приводят два основных процесса: сорбция комплексов на поверхности частиц монтмориллонита и образование комплексами самостоятельных агломератов. В первом случае после высушивания образуются преимущественно щелевидные микропоры, размеры которых определяются природой гидроксокомплекса, его количеством и условиями формирования пористой структуры. Причем структура комплекса в большей степени влияет на раздвижение слоев глины и «вертикальный» размер пор, а его количество – на плотность адсорбированного поверхностью пакетов слоя и расстояние между «столбиками»

после высушивания. Образование из гидроксокомплексов более крупных частиц приводит в дальнейшем к увеличению количества мезо- и макропор. Однако это становится заметным только при значительном избытке гидроксокомплекса по сравнению с обменной способностью глины.

С учетом сказанного результаты исследования позволяют предположить, что при определенных количествах гидроксокомплексов (5–10 мг-экв Me^{n+} на 1 г глины для комплексов железа и алюминия, 10–15 мг-экв Me^{n+} /г глины для комплексов циркония) достигается наибольшая плотность их равномерного расположения в адсорбционном слое на поверхности глины.

Дальнейшее увеличение концентрации комплексов приводит к «забиванию» микропор и значительному уменьшению сорбционного объема. Повышение удельной поверхности Al-монтмориллонита может быть связано с увеличением степени сшивки слоев при повышении содержания гидроксокомплекса. Это становится вполне вероятным с учетом того, что уменьшение pH среды при больших концентрациях гидроксокомплекса способствует образованию олигомерных частиц с меньшей степенью полимеризации и меньшими размерами. Более плотная упаковка таких гидроксокомплексов в межслоевом пространстве монтмориллонита приводит к образованию после термической обработки столбчатой структуры с порами меньших размеров. Следует отметить, однако, что при этом практически не изменяется межслоевое расстояние глины (см. табл. 5.1).

Такое противоречие можно объяснить, по-видимому, различным геометрическим расположением адсорбированных гидроксокомплексов.

Наличие микропор подтверждается сравнением величин удельной поверхности, полученных как методом низкотемпературной адсорбции азота, так и по сорбции паров бензола. В первом случае величины удельной поверхности модифицированных образцов, как видно из табл. 5.1, существенно выше, чем в случае сорбции бензола. Причина этого, по-видимому, обусловлена тем, что в процессе модифицирования структуры монтмориллонита формируются поры, недоступные для крупных молекул бензола.

На кривых распределения объема переходных пор по диаметрам наблюдается два четко выраженных максимума, лежащих в областях 40–50 и 70–80 Å (рис. 5.1). Образование бипористой структуры

образцов, по-видимому, связано с агломерацией глинистых частиц, характером их объемной упаковки и взаимной ориентацией деформированных кристаллов монтмориллонита как относительно друг друга, так и относительно их конгломератов.

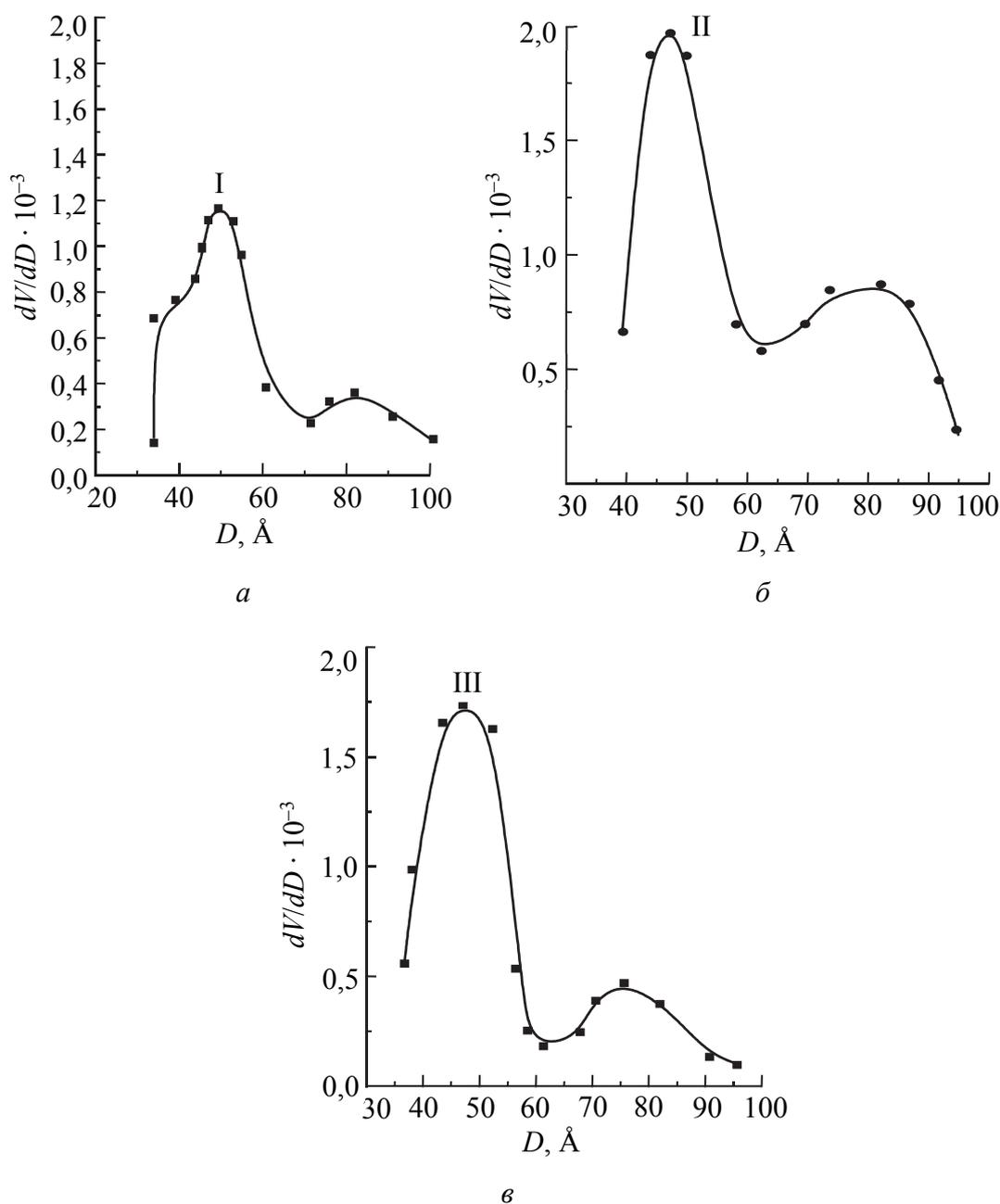


Рис. 5.1. Кривые распределения пор по диаметрам на образцах монтмориллонита, интеркалированного гидроксохлоридными комплексами циркония в следующих количествах:
 a – 0 (I); $б$ – 15 (II); $в$ – 20 (III) мг-экв Zr/г глины

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что структура слоисто-столбчатых сорбентов, синтезированных путем введения в монтмориллонитовую глину полигидроксикомплексов алюминия, железа и циркония, зависит от количества введенного гидроксохлорида металла в межпакетное пространство глинистого минерала, природы и размера модифицирующего агента.

5.2. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe^{3+}

В данном разделе представлены результаты исследований по выявлению факторов, оказывающих определяющее влияние на параметры пористой структуры и термостабильность на стадии синтеза слоисто-столбчатого железосодержащего монтмориллонита [2]. Для этого были получены четыре серии образцов, в каждой из которых варьировался один из следующих параметров при постоянстве других: основность ($n = \text{OH}^- / \text{Fe}^{3+}$), концентрация ($C_{\text{ПГК}}$) и объем ($V_{\text{ПГК}}$) приливаемого раствора полигидроксикомплекса, концентрация глинистой суспензии ($C_{\text{глины}}$).

Первая серия образцов (табл. 5.2, образцы № 1–5) была получена путем контактирования равных объемов (по 1 дм^3) 1%-ной суспензии глины и раствора олигомерного полигидроксикомплекса с постоянной основностью ($\text{OH}^- / \text{Fe}^{3+} = 2$), но с различной концентрацией железа. Рост удельной поверхности и первого базального отражения на дифрактограммах синтезированных сорбентов показывают, что в результате взаимодействия полигидроксикомплексов (ПГК) Fe^{3+} с глиной последние, проникая в межслоевое пространство минерала, вызывают раздвижение его элементарных слоев. Из данных табл. 5.2 и рис. 5.2–5.5 видно, что для образцов, полученных таким образом, характерно экстремальное изменение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$), межслоевого расстояния d_{001} и содержания железа в конечном продукте в зависимости от исходной концентрации Fe^{3+} в ПГК. Так, например, при концентрации Fe^{3+} в ПГК 10 мг-экв/г глины наблюдаются наибольшие значения величин $S_{\text{уд}}$ и d_{001} , а максимальное содержание железа в конечном образце фиксируется при концентрации 20 мг-экв Fe^{3+} /г глины в составе ПГК. Увеличение концентрации ПГК Fe^{3+} вызывает уменьшение pH смеси. Известно, что по мере уменьшения концентрации гидроксид-ионов в растворе происходит

снижение степени полимеризации фрагментов ПГК с последующим их переходом сначала в моноядерные гидроксокомплексы (МГК), а затем в негидролизированные ионы Fe³⁺. Вследствие этого при концентрациях ПГК выше 10 мг-экв Fe³⁺/г глины наряду с процессом обмена основных полигидроксокатионов железа все большую роль начинает играть обмен на моноядерные и негидролизированные формы железа.

Таблица 5.2

**Влияние условий синтеза
на свойства образцов монтмориллонит – ПГК Fe**

| № образца | Постоянные параметры синтеза | Варьируемый параметр синтеза | Адсорбировано на глине Fe ³⁺ , мас. % | рН смеси перед отмывкой | <i>d</i> ₀₀₁ , Å |
|--------------|--|------------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|
| Первая серия | | | | | |
| | | | <i>S</i> _{ПГК} , мг-экв/г глины | | |
| 1 | <i>V</i> _{ПГК} = 1000 мл ОН ⁻ /Fe ³⁺ = 2 <i>C</i> _{глины} = 1 мас. % | 5 | 4,28 | 2,86 | 15,57 |
| 2 | | 10 | 7,78 | 2,70 | 16,40 |
| 3 | | 15 | 9,34 | 2,53 | 16,07 |
| 4 | | 20 | 10,89 | 2,44 | 15,87 |
| 5 | | 25 | 8,94 | 2,35 | 15,59 |
| Вторая серия | | | | | |
| | | | <i>V</i> _{ПГК} , мл | | |
| 6 | ОН ⁻ /Fe ³⁺ = 1 <i>S</i> _{ПГК} = 300 мг-экв/л <i>C</i> _{глины} = 1 мас. %, <i>C</i> _{глины} = 1 мас. % | 6,7 | 2,73 | 2,03 | 17,54 |
| 7 | | 13,5 | 4,67 | 0,01 | 17,65 |
| 8 | | 27,0 | 5,84 | 2,01 | 17,60 |
| 9 | | 40,5 | 7,79 | 2,01 | 17,42 |
| 10 | | 54,0 | 8,56 | 2,01 | 17,35 |
| 11 | | 67,5 | 10,12 | 2,01 | 17,30 |
| Третья серия | | | | | |
| | | | <i>n</i> = ОН ⁻ / Fe ³⁺ | | |
| 12 | <i>V</i> _{ПГК} = 1000 мл <i>S</i> _{ПГК} = 15 мг-экв/г глины <i>C</i> _{глины} = 1 мас. % | 0,00 | 4,69 | 2,06 | 13,40 |
| 13 | | 0,50 | 6,23 | 2,07 | 21,10 |
| 14 | | 1,00 | 8,17 | 2,10 | 24,00 |
| 15 | | 1,50 | 11,67 | 2,25 | 25,00 |
| 16 | | 2,00 | 9,34 | 2,53 | 16,20 |
| 17 | | 2,37 | 8,86 | 4,49 | 16,07 |

Окончание табл. 5.2

| № образца | Постоянные параметры синтеза | Варьируемый параметр синтеза | Адсорбировано на глине Fe^{3+} , мас. % | pH смеси перед отмывкой | d_{001} , Å |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|--|-------------------------|---------------|
| Четвертая серия | | | | | |
| | $V_{\text{ПГК}} = 1000$ мл | $C_{\text{глины}}$, мас. % | | | |
| 18 | | 1,0 | 5,84 | 2,01 | 17,60 |
| 19 | $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 1$ | 3,0 | 1,95 | 2,39 | 16,20 |
| 20 | | 6,0 | 1,56 | 2,46 | 16,08 |
| 21 | $C_{\text{ПГК}} = 10$ мг-экв/г глины | 9,0 | 1,17 | 2,65 | 15,97 |
| 22 | | 12,0 | 0,79 | 2,90 | 15,80 |

По-видимому, максимальному содержанию железа в образцах, наблюдаемому при концентрациях ПГК 20 мг-экв Fe^{3+} /г глины, соответствует своеобразное равновесие, при котором все незанятые основными катионами ионообменные центры занимают несвязанными в олигомер ионами железа.

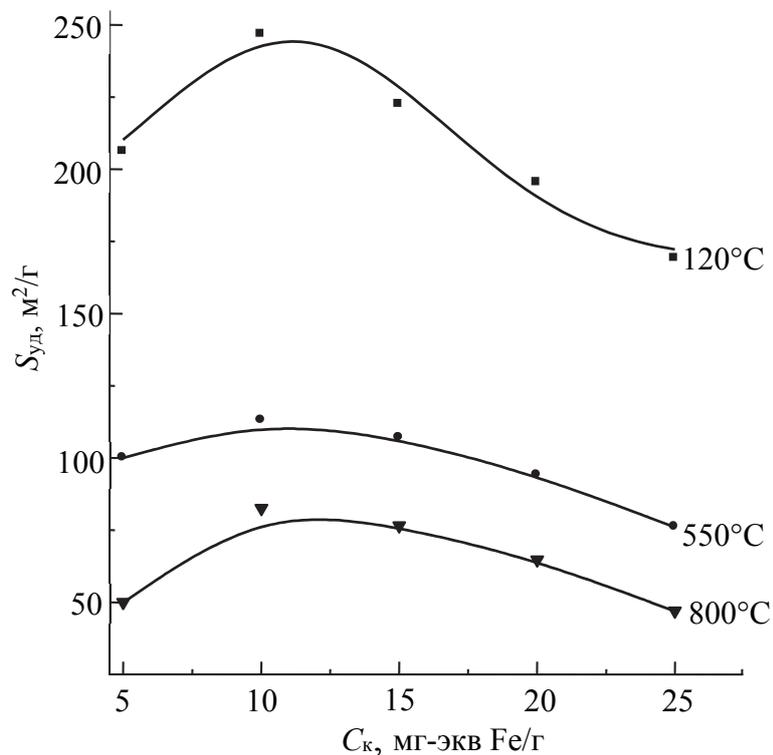


Рис. 5.2. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов, прокаленных при различных температурах, от концентрации полигидроксикомплекса железа

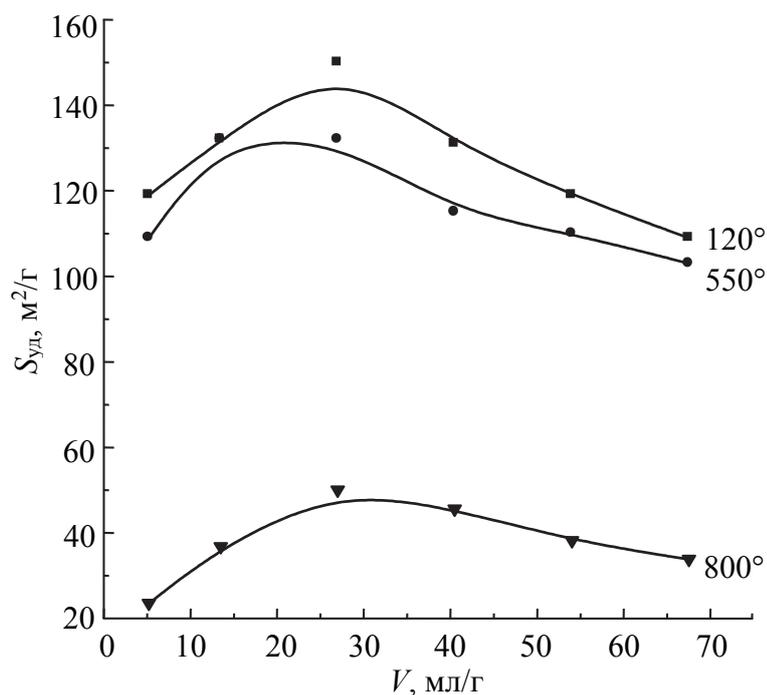


Рис. 5.3. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов, прокаленных при различных температурах, от объема ($V_{ПГК}$)

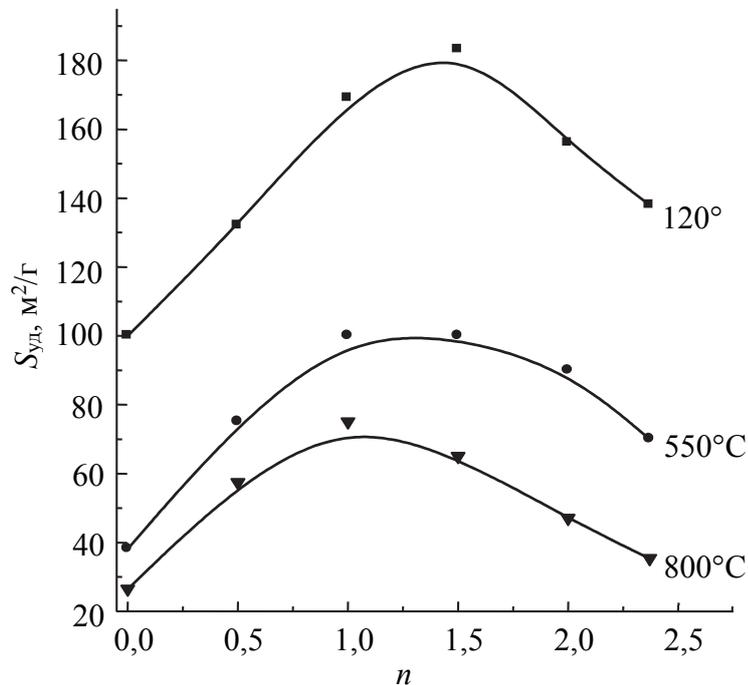


Рис. 5.4. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов, прокаленных при различных температурах, от основности $n = \text{OH}^- / \text{Fe}^{3+}$ ПГК

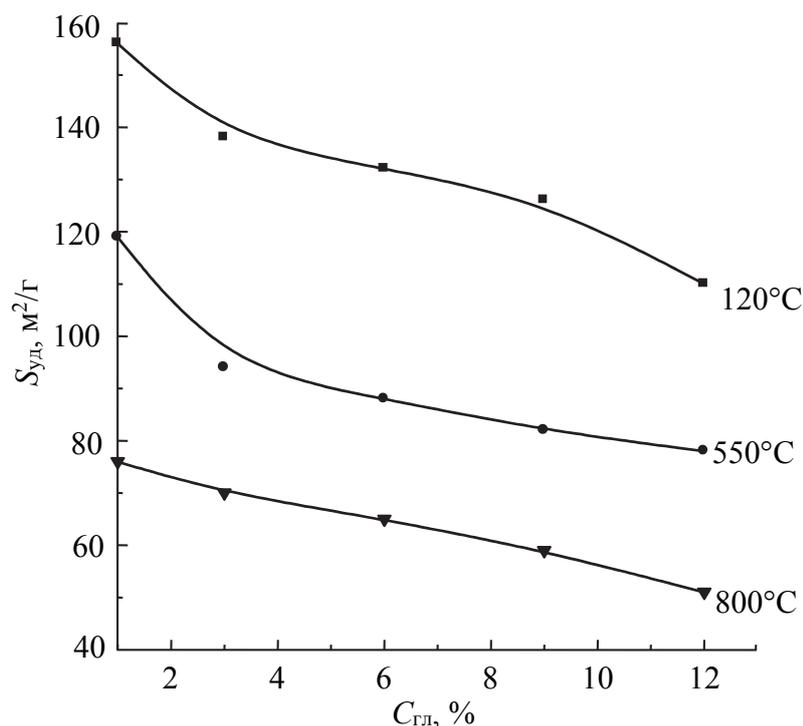


Рис. 5.5. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов, прокаленных при различных температурах, от концентрации глинистой суспензии ($C_{гл}$)

При дальнейшем увеличении концентрации до 25 мг-экв Fe^{3+} /г глины процесс обмена на негидролизированные формы Fe становится преобладающим, обуславливая тем самым уменьшение содержания Fe в конечном образце.

Подтверждением сказанному могут служить данные для образцов второй серии, синтезированных аналогично первой, но с той лишь разницей, что содержание железа в комплексе изменялось за счет приливания к глине различных объемов раствора ПГК Fe^{3+} одинаковой основности ($OH^- / Fe^{3+} = 1$) и концентрации ($C_{ПГК} = 300$ мг-экв/дм³).

Из табл. 5.2 видно, что величины d_{001} и pH смеси практически не изменяются по мере увеличения железа в исходной смеси. Содержание же железа в образце непрерывно растет (с 2,73 до 10,12 мас. %). Изменение $S_{уд}$ носит экстремальный характер с максимумом при концентрации 8,04 мг-экв Fe^{3+} /г глины. Однако, в отличие от образцов первой серии, удельная поверхность существенно ниже (236 м²/г и 145 м²/г соответственно). Это обусловлено тем, что при данном способе модифицирования природного минерала $S_{уд}$ определяется

в основном микропорами, количество которых напрямую связано с содержанием железа между слоями. Более низкие значения рН суспензии в случае образцов второй серии обуславливают обмен катионов Na⁺ на слабогидролизированные формы железа (III), что и ведет к уменьшению содержания Fe³⁺, а соответственно, и удельной поверхности.

Увеличение основности ($n = \text{ОН}^- / \text{Fe}^{3+}$) модифицирующего раствора с 0,5 до 2,37 (табл. 5.2, третья серия, образцы 12–17), также как и выше рассмотренные факторы, обуславливает экстремальное изменение величин d_{001} и $S_{\text{уд}}$.

Проведенные исследования позволили определить оптимальное значение основности для железосодержащего монтмориллонита ($n = 1,5$).

Использование же модифицирующего раствора с $n = 2,37$ способствует значительному росту содержания железа в составе образца. Причину этого можно объяснить исходя из предположения о возможном соосаждении глинистой суспензии, имеющей рН = 10,2, и значительной части ПГК Fe³⁺ в виде гидроксида с образованием глинисто-гидроксидного материала.

Подтверждением сказанному могут служить, во-первых, значение рН смеси перед отмывкой образца (4,49), которое значительно превышает рН начала осаждения гидроксида при заданной концентрации железа. При этом часть межслойного пространства все же занята ПГК Fe (III), о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Во-вторых, результаты исследований по изменению кажущегося объема осадка в зависимости от степени основности смеси (рис. 5.6).

Известно, что при струйном методе сливания растворов соли и осадителя, т. е. растворов комплекса и суспензии глины соответственно, кажущийся объем осадка в основном определяется количеством неструктурной воды. Поэтому при увеличении основности в интервале $n = 0,5–2,0$ уменьшение кажущегося объема происходит за счет более сильной сшивки слоев глины, так как с ростом n увеличивается число ионов Fe³⁺, связанных в комплекс, затрудняющих доступ воды в межслойное пространство монтмориллонита.

Наличие в образцах свободного гидроксида вызывает резкое увеличение кажущегося объема осадка за счет адсорбированной на нем воды, что и наблюдается при $n > 2$.

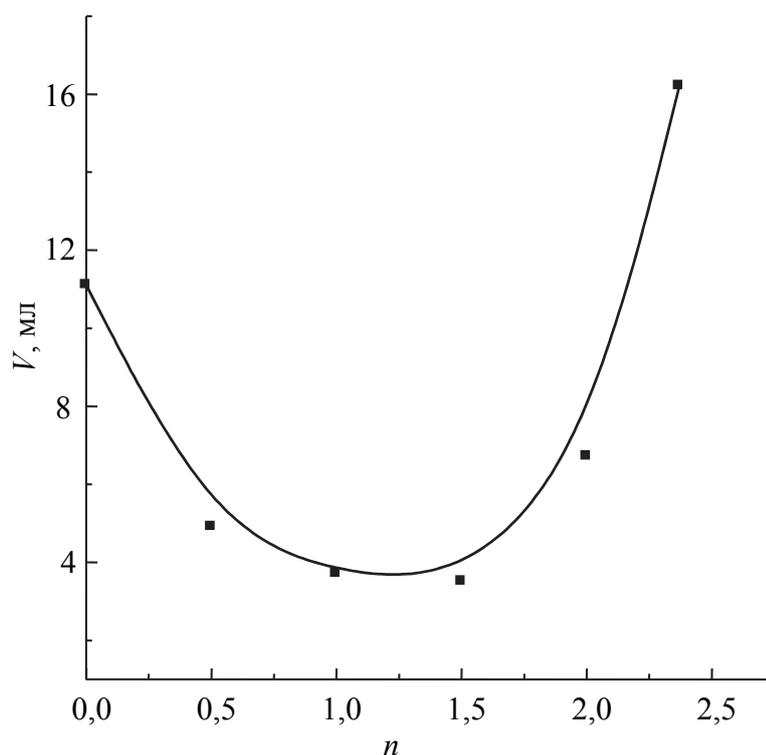


Рис. 5.6. Зависимость кажущегося объема осадка (V) от степени основности полигидроксикомплекса Fe (III), $n = \text{OH}^- / \text{Fe}^{3+}$

Для образцов четвертой серии, полученных обработкой глинистых суспензий различной концентрации (от 1 до 12 мас. %) раствором полигидроксикомплекса железа постоянного объема, концентрации и основности, в отличие от рассмотренных ранее серий, наблюдается равномерное снижение d_{001} , $S_{\text{уд}}$ и содержание Fe с ростом концентрации глинистой суспензии. Данные изменения обусловлены в основном тем, что с ростом концентрации глины в единице объема суспензии на ее модифицирование приходится все меньшее количество ПГК Fe^{3+} .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что условия синтеза железомодифицированного монтмориллонита оказывают существенное влияние на термостабильность его пористой структуры. При этом, как видно из рис. 5.2, характер изменения удельной поверхности образцов, прокаленных при 550 и 800°C, в зависимости от любого из варьируемых параметров остается таким же, как и для сорбентов, термообработанных при 120°C.

Различия носят лишь количественный характер. При этом отметим, что оптимизация условий синтеза позволяет получить образцы,

обладающие высокой величиной $S_{уд}$ даже после прокаливании их при 800°C ($50\text{--}76\text{ м}^2/\text{г}$).

Приведенные выше результаты дают возможность утверждать, что основными факторами, влияющими на параметры пористой структуры и термическую стабильность слоисто-столбчатых сорбентов, синтезированных путем введения в монтмориллонитовую глину полигидроксикомплексов железа, являются основность и концентрация модифицирующего раствора ПГК Fe^{3+} .

5.3. Органомодифицированные сорбенты на основе монтмориллонита, фиксированного гидроксикомплексами железа (III)

Промышленные процессы генерируют большое количество загрязнений, среди которых особую опасность представляют органические вещества, поскольку они трудно поддаются удалению обычными способами водоподготовки. Удаление органических загрязнителей можно провести посредством глубокого окисления, мембранной технологии, адсорбции, аэробной и анаэробной биологической обработки.

Наиболее часто для очистки загрязненных природных вод используют гранулированный активированный уголь, который очень эффективен при удалении ряда летучих органических соединений, пестицидов, ПАВ, хлора.

Однако в присутствии гуминовых кислот емкость гранулированных активных углей и срок их работы значительно снижаются. В противоположность гранулированным углям для вышеуказанных целей могут применяться модифицированные глинистые материалы с высокой обменной емкостью, способность которых связывать и удерживать токсичные химические вещества и патогенные микроорганизмы неоднократно становилась объектом исследования в ряде научных работ.

Для повышения избирательности сорбции по отношению к органическим молекулам поверхности сорбента необходимо придать гидрофобный характер. Одним из способов модифицирования глин, первоначально имеющих гидрофильный характер, является замена способных к обмену неорганических катионов на органические,

содержащие длинноцепные алкильные группы. В результате такой обработки поверхность глины покрывается гидрофобными частицами. Такие глины эффективно сочетают в себе сорбцию как ароматических углеводородов, хлорфенолов, так и токсичных металлов. Другой способ модифицирования – насыщение органическими катионами межслоевого пространства слоистого глинистого материала, слои которого зафиксированы столбиками оксидов металлов. Такие материалы после прокаливания превращаются в обычные столбчатые глины, которые после повторного насыщения органическим модификатором могут быть снова использованы как органомодифицированные сорбенты.

Фенол – один из наиболее токсичных органических загрязнителей, который даже в малых количествах представляет большую опасность как для здоровья человека, так и для окружающей среды. Попадая в воздух, воду и грунт, фенол и его производные способны вызывать генные мутации в живых организмах, а в больших количествах – влиять на их видовое разнообразие.

Цель работы [3] заключалась в получении органомодифицированного столбчатого монтмориллонита и изучении его сорбционной способности по отношению к фенолу. В качестве тестовых веществ использовали метиленовый голубой и йод.

В качестве исходного материала брали монтмориллонитовую глину Асканского месторождения.

В настоящем исследовании использовали образец монтмориллонита, фиксированного полигидроксикомплексами железа (Fe-ФМ), полученный обработкой 3%-ной суспензии глины раствором ПГК железа с мольным соотношением $\text{OH}^- / \text{Fe}^{3+} = 2,0$ из расчета 10 мг-экв Fe^{3+} на грамм глины. Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) образца Fe-ФМ, служившего исходным при последующем модифицировании органическими добавками, составила 124 м²/г. Полученный образец Fe-ФМ после отмывки, не высушивая, обрабатывали водным раствором бромиды цетилпиридиния из расчета 1, 3, 5, 8 и 10 ммоль органической фазы на грамм глины. После отстаивания в течение суток серию образцов органомодифицированного Fe-ФМ (R · Fe-ФМ) отмывали и сушили сначала на воздухе в течение 2 сут, затем при 120°C в течение 3 ч.

Адсорбционную способность образцов R · Fe-ФМ по отношению к фенолу и метиленовому голубому (МГ) измеряли в условиях термодинамического равновесия. Для этого к образцу массой 100 мг добавляли 20 мл раствора фенола известной концентрации. Суспензию

выдерживали при 20°C при периодическом встряхивании в течение 6 ч. После центрифугирования остаточное содержание фенола в прозрачном растворе определяли фотоколориметрически, используя для этого реакцию фенола с диазотированным *n*-нитроанилином. Сорбцию метиленового голубого проводили при аналогичных соотношениях твердой и жидкой фазы, количество метиленового голубого определяли исходя из данных фотоколориметрического анализа. Сорбционную способность по йоду определяли титриметрически.

В табл. 5.3 представлены свойства полученных органомодифицированных образцов R · Fe-ФМ.

Таблица 5.3

Свойства исходного Fe-ФМ и образцов, модифицированных различным количеством цетилпиридинийбромида

| Номер образца | Содержание цетилпиридинийбромида в модифицирующем растворе, ммоль/г глины | $S_{уд}$, м ² /г | Адсорбционная способность, мг/г | | Данные ДТА | | | |
|---------------|---|------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| | | | | | 1 эндо-термический эффект | | 2 эндо-термический эффект | |
| | | | по йоду | по МГ | T , °C | потеря массы, % | T , °C | потеря массы, % |
| 1 | Исходный Fe-ФМ | 124 | 44 | 66 | 137 | 16,0 | – | – |
| 2 | 1 | 90 | 135 | 34 | 125 | 11,5 | 425 | 5,8 |
| 3 | 3 | 48 | 162 | 36 | 110 | 6,5 | 425 | 8,6 |
| 4 | 5 | 40 | 174 | 40 | 105 | 2,6 | 425 | 9,6 |
| 5 | 8 | 30 | 170 | 47 | 100 | 2,4 | 430 | 10,0 |
| 6 | 10 | 26 | 180 | 52 | 100 | 2,2 | 425 | 10,4 |

Данные табл. 5.3 свидетельствуют о том, что по мере увеличения содержания бромидцетилпиридиния в модифицирующем растворе от 1 до 5 ммоль на грамм глины увеличивается содержание органической фазы в образце R · Fe-ФМ от 5,8 до 10,4%. Использование растворов, содержащих бромидцетилпиридиния в количествах 8 и 10 ммоль на грамм глины, приводит к получению образцов R · Fe-ФМ, содержание органической фазы в которых мало отличается друг от друга и от образца № 4.

Кривые ДТА образцов R · Fe-ФМ, представленные на рис. 5.7, характеризуются наличием интенсивного низкотемпературного эндоэффекта, сопровождающегося потерей массы, который отражает потерю адсорбированной воды. По мере увеличения содержания

органической фазы в образце $R \cdot Fe\text{-ФМ}$ положение максимума эндоэффекта смещается в низкотемпературную область и сопровождается уменьшением потери массы от 16,0% для исходного образца до 2,2% – для образца с максимальным содержанием органического модификатора. По-видимому, увеличение содержания цетилпиридинийбромида в образцах $R \cdot Fe\text{-ФМ}$ уменьшает гидрофильные свойства $R \cdot Fe\text{-ФМ}$ и тем самым способствует удалению адсорбированной воды при более низкой температуре.

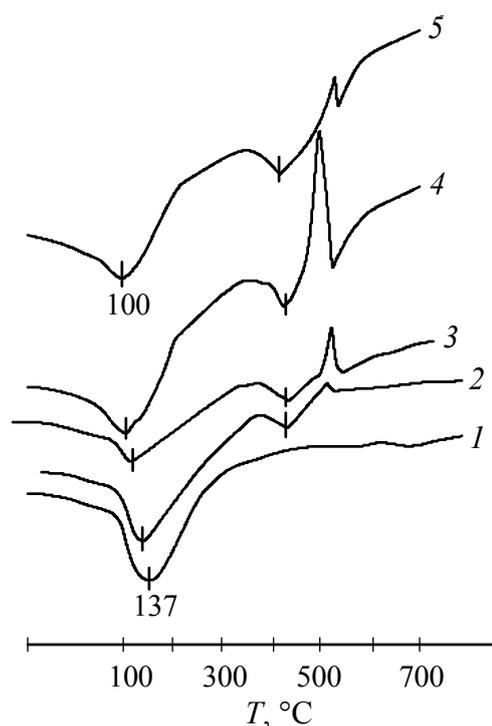


Рис. 5.7. ДТА кривые образцов исходного (1) и органомодифицированных $Fe\text{-ФМ}$ (2–5)

Термограммы образцов $R \cdot Fe\text{-ФМ}$ содержат еще один эндоэффект низкой интенсивности при 420–430°C, обусловленный десорбцией органического вещества, и экзоэффект при 500°C, связанный с его окислением.

Из данных табл. 5.3 видно, что количество органического модификатора почти не влияет на положение пика эндоэффекта, а потеря массы, ему соответствующая, увеличивается по мере увеличения содержания бромидцетилпиридиния. Интересен также тот факт, что интенсивность экзоэффекта для образцов с почти равным содержанием органического модификатора может значительно отличаться (рис. 5.7, кривые 4 и 5).

Сорбционные свойства образцов R · Fe-ФМ, представленные в табл. 5.3, свидетельствуют о существовании корреляции между количеством органического модификатора в образце и его адсорбционной способностью по йоду, которая увеличивается от 44 мг/г для исходного до 174 мг/г для образца № 4 и почти равна адсорбционной способности образцов № 5 и 6.

Адсорбция метиленового голубого использовалась для оценки сорбционной способности сорбента. Согласно данным табл. 5.3, максимальным значением сорбции по метиленовому голубому обладает исходный образец. Введение в состав Fe-ФМ бромидоацетилпиридиния приводит к уменьшению сорбции почти в 2 раза. Однако по мере увеличения содержания органического модификатора в образце R · Fe-ФМ сорбция метиленового голубого также возрастает несмотря на то, что $S_{уд}$ уменьшается. Вероятно, это может быть связано с тем, что адсорбция органокаатионов обычно не ограничивается количеством, эквивалентным катионной обменной емкости глины. Сверхэквивалентная сорбция обусловлена ассоциацией катионов алкиламмония с нейтральными молекулами аминов и их солей. В этом случае заряженные гидрофильные «головы» физически адсорбированных молекул ориентированы в водную фазу. В результате на поверхности среди гидрофобных цепей присутствуют несколько катионных групп, увеличению содержания которых способствует увеличение органического модификатора в модифицирующем растворе.

Изучение сорбции фенола образцами R · Fe-ФМ и исходным Fe-ФМ из растворов с концентрацией фенола 5–200 мг/л показало, что немодифицированный Fe-ФМ практически не сорбирует фенол. Введение бромидоацетилпиридиния в межслоевое пространство Fe-ФМ способствует увеличению сорбции фенола, причем адсорбционная способность по фенолу растет до 2,5 мг/г по мере увеличения содержания органической фазы в образце. Также как и в случае адсорбции йода, образцы № 4, 5, 6 не отличаются друг от друга по своей способности адсорбировать фенол из воды. По-видимому, адсорбцию йода можно использовать как экспресс-метод оценки сорбционной способности органомодифицированного монтмориллонита по отношению к фенолу.

Изотермы сорбции фенола из воды, представленные на рис. 5.8, характеризуются нелинейной зависимостью количества поглощенного фенола от равновесной концентрации раствора, что свидетельствует

о преобладании механизма физической адсорбции. Характерно, что при содержании фенола в количестве менее 1 мг/л его извлечение из раствора составляет 80–95%.

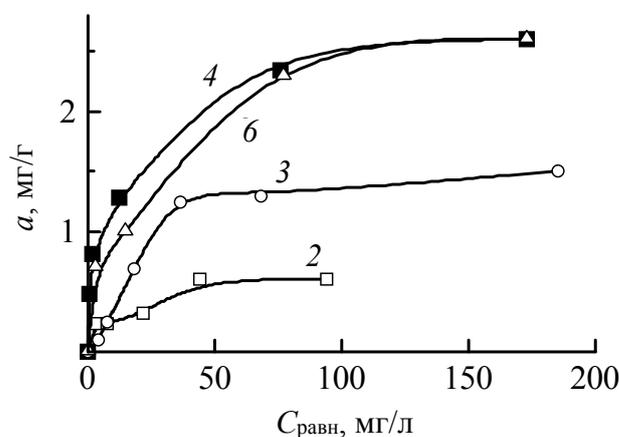


Рис. 5.8. Изотермы сорбции фенола органоимодифицированными образцами Fe-ФМ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 5.3

Установлено, что для получения органоимодифицированного сорбента на основе столбчатого железосодержащего монтмориллонита с наилучшими сорбционными свойствами по отношению к фенолу необходимо модифицировать его раствором, содержащим бромид-цетилпиридиния из расчета 5 ммоль на грамм глины.

5.4. Система монтмориллонит – полигидроксикомплексы Fe-Zr

В качестве модификаторов глин могут быть использованы не только индивидуальные гидроксокатионы, но и смешанные гидроксокомплексы металлов, которые после термообработки переходят в оксиды. В работе [4] предпринята попытка выяснить, какое влияние на пористую структуру монтмориллонита оказывает введение в его межслойное пространство комплексов железа-циркония. Методика получения образцов и методы их исследования описаны в гл. 4. Концентрация комплексов железа-циркония составляла 5, 10, 15, 20, 25 мг-экв/г глины, а процентное соотношение компонентов в олигомерном комплексе в пересчете на металлы-комплексобразователи составляло Fe / Zr = 95 / 5.

На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, что сорбенты, полученные на базе смешанных комплексов железа-циркония, имеют межслоевое расстояние (d_{001}) 19,63–24,20 Å. Эти величины заметно отличаются от аналогичных показателей образцов, синтезированных в присутствии индивидуальных комплексов железа (15,57–16,40 Å) и циркония (16,09–20,36 Å), а тем более от исходного монтмориллонита.

На ИК-спектрах модифицированных образцов по сравнению с исходным глинистым минералом наблюдается увеличение интенсивности линий поглощения валентных и деформационных колебаний гидроксогрупп, что обусловлено введением олигомерных комплексов в состав структуры монтмориллонита. Подобные изменения отмечались и у образцов, модифицированных индивидуальными гидроксикомплексами. Следует отметить, что максимальное усиление линий соответствует наибольшему значению межслоевого расстояния.

В табл. 5.4 представлены адсорбционно-структурные параметры модифицированных образцов в зависимости от применяемого модификатора и его содержания.

Для всех образцов наблюдается рост величин сорбционных объемов и удельных поверхностей по сравнению с исходным монтмориллонитом. При этом величины V_s и $S_{уд}$ в зависимости от количества введенного смешанного комплекса изменяются экстремально, достигая максимального значения при содержании 15 мг-экв Fe-Zr/г глины.

Таблица 5.4

Адсорбционно-структурные параметры и межслоевые расстояния образцов модифицированного монтмориллонита, высушенных при 120°C

| Концентрация гидроксикомплекса металла, мг-экв Me^{n+} /г глины | $S_{уд}$, м ² /г | V_s , см ³ /г | d_{001} , Å |
|---|------------------------------|----------------------------|---------------|
| Исходный монтмориллонит | | | |
| – | 65 | 0,089 | 9,20 |
| Монтмориллонит, модифицированный гидроксикомплексом циркония | | | |
| 5 | 173 | 0,144 | 16,09 |
| 10 | 151 | 0,150 | 17,65 |
| 15 | 165 | 0,160 | 20,36 |

Окончание табл. 5.4

| Концентрация гидрокомплекса металла, мг-экв Me^{n+} /г глины | $S_{уд}$, м ² /г | V_s , см ³ /г | d_{001} , Å |
|--|------------------------------|----------------------------|---------------|
| 20 | 112 | 0,121 | 16,54 |
| 25 | 112 | 0,107 | 16,05 |
| Монтмориллонит, модифицированный гидрокомплексом железа | | | |
| 5 | 213 | 0,137 | 15,57 |
| 10 | 207 | 0,152 | 16,40 |
| 15 | 186 | 0,132 | 16,07 |
| 20 | 180 | 0,131 | 15,87 |
| 25 | 167 | 0,130 | 15,59 |
| Монтмориллонит, модифицированный гидрокомплексом железа-циркония | | | |
| 5 | 148 | 0,138 | 22,05 |
| 10 | 160 | 0,140 | 22,97 |
| 15 | 300 | 0,187 | 24,20 |
| 20 | 269 | 0,170 | 22,19 |
| 25 | 256 | 0,160 | 19,63 |

Анализ изотерм адсорбции бензола образцами модифицированных глин показал, что их можно отнести по классификации ИЮПАК к типу H4, характерному для микропористых образцов, содержащих щелевидные поры. В их структуре присутствуют также и мезопоры, на что указывает петля гистерезиса, распространяющаяся в область относительно высоких давлений паров адсорбата.

Установленный характер изменения адсорбционно-структурных характеристик образцов, модифицированных смешанными комплексами, обусловлен условиями формирования их первичных частиц. Образование смешанных комплексов способствует формированию частиц золь с большими размерами, по сравнению с индивидуальными комплексами железа и циркония, полученными в таких же условиях, что приводит к увеличению межпакетного пространства кристаллов монтмориллонита до 24,20 Å, а соответственно, и его удельной поверхности за счет образования адсорбционного слоя на каждой из плоскостей пластин пакета.

Термическая стабильность синтезированных образцов определялась путем их прокаливания в течение 4 ч при различных температурах, вплоть до 700°C (табл. 5.5).

Таблица 5.5

**Адсорбционно-структурные параметры образцов монтмориллонита,
модифицированного комплексом Fe-Zr, в зависимости
от температуры прокаливания**

| Температура прокаливания образцов, °С | Концентрация гидроксикомплекса, мг-экв (Fe-Zr)/г глины | | | | | | | | | |
|---|--|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | 5 | | 10 | | 15 | | 20 | | 25 | |
| | $S_{уд}$ | V_s | $S_{уд}$ | V_s | $S_{уд}$ | V_s | $S_{уд}$ | V_s | $S_{уд}$ | V_s |
| 120 | 148 | 0,138 | 160 | 0,140 | 300 | 0,187 | 269 | 0,170 | 256 | 0,160 |
| 300 | 95 | 0,139 | 112 | 0,186 | 108 | 0,186 | 110 | 0,186 | 152 | 0,186 |
| 400 | 95 | 0,136 | 101 | 0,157 | 96 | 0,186 | 90 | 0,186 | 116 | 0,186 |
| 500 | 93 | 0,150 | 90 | 0,150 | 85 | 0,160 | 81 | 0,186 | 75 | 0,186 |
| 600 | 67 | 0,142 | 70 | 0,140 | 83 | 0,146 | 75 | 0,143 | 58 | 0,150 |
| 700 | 27 | 0,126 | 31 | 0,132 | 49 | 0,146 | 46 | 0,142 | 44 | 0,138 |

Примечание. $S_{уд}$, м²/г, и V_s , см³/г.

На рис. 5.9 приведены данные по относительному сокращению удельной поверхности образцов (A , %) в зависимости от температуры их обработки. Как видно из представленных сведений, удельная поверхность образцов, модифицированных олигомерными комплексами железа-циркония, уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания независимо от количества введенного модификатора.

Практически для всех образцов также наблюдается горизонтальное плато, что свидетельствует об их высокой термостабильности в температурном интервале 300–600°С. Сравнение степени сокращения величины удельной поверхности образцов, модифицированных различными количествами Fe-Zr комплекса, в зависимости от температуры прокаливания показывает, что величина $S_{уд}$ изменяется сложным образом.

Наибольшее уменьшение удельной поверхности наблюдается для образцов, модифицированных комплексом в количестве 15–20 мг-экв (Fe-Zr)/г глины, что обусловлено, по-видимому, особенностями их структуры. Так, если образцы, модифицированные 5–10 мг-экв (Fe-Zr)/г глины, имеют $S_{уд}$ 148–160 м²/г и объем микропор 0,05–0,06 см³/г, то при содержании комплекса в образце в количестве 15–20 мг-экв (Fe-Zr)/г глины аналогичные параметры составляют 270–300 м²/г и 0,10–0,11 см³/г. Это свидетельствует о присутствии значительного количества микропор в структуре синтезированных материалов. Известно, что пористая структура мелкопористых образцов в большей степени подвержена влиянию термообработки за счет спекания и уменьшения доли мелких пор.

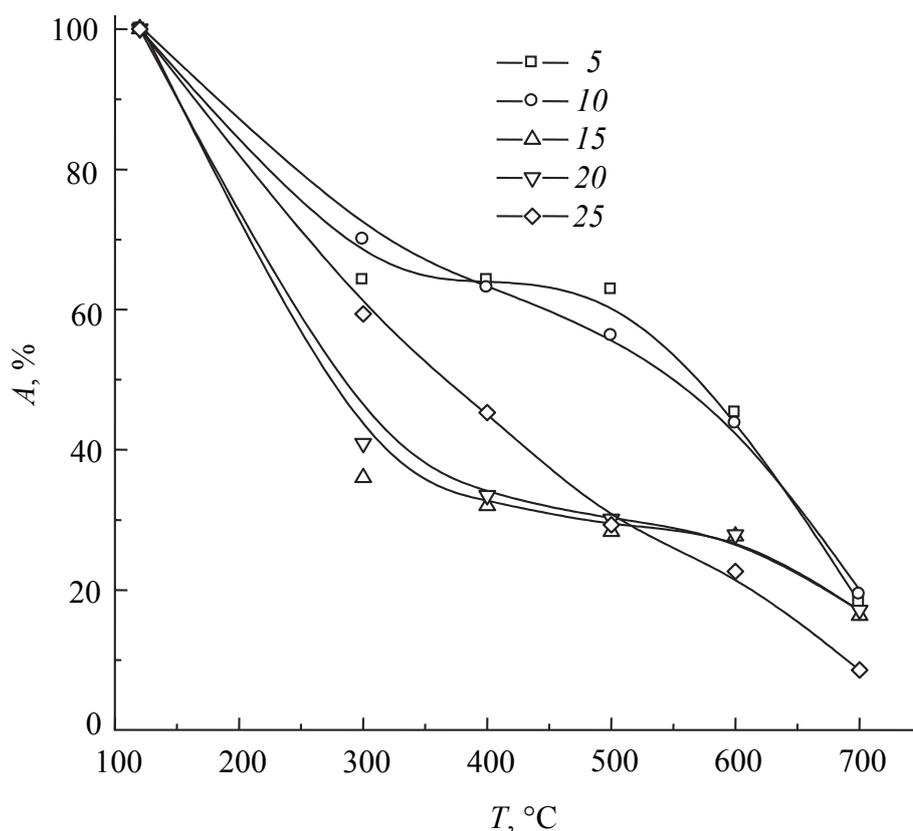


Рис. 5.9. Зависимость величины относительного изменения удельной поверхности образцов (A , %) от температуры прокаливания при различном количестве полигидроксикомплексов Fe-Zr (мг-экв/г глины)

Сорбционная емкость поглощения синтезированных смешанных образцов при термообработке не претерпевает существенных изменений вплоть до температуры 600°C , что обусловлено фиксированием глины оксидными «столбиками», препятствующими сжатию ее слоев.

Термостабилизирующее действие оксида циркония обусловлено распределением его мелких частиц в более крупных образованиях оксида железа и на поверхности частиц глины, что препятствует их спеканию при высоких температурах. Характер такого влияния сложным образом зависит от количества модифицирующего гидроксокомплекса (табл. 5.5). Это связано с тем, что при нагревании модифицированных глин протекают одновременно различные процессы: спекание оксидных частиц как в межслоевом пространстве, так и вне его, изменение поверхности частиц монтмориллонита и их спекание, а также усиление взаимодействия оксидных частиц с поверхностью материала.

Наиболее ярко стабилизирующее действие ZrO_2 наблюдается при низком содержании комплекса железа-циркония, что, очевидно, обусловлено более равномерным распределением гидроксокомплексов в межслоевых областях и формированием более упорядоченной структуры. В этом случае при 400–500°C удельная поверхность образца уменьшается всего на 30–50%.

Это открывает возможность получения более эффективных катализаторов на основе железифицированного монтмориллонита, а также других слоисто-столбчатых глин путем введения гидроксокатионов циркония.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование для модификации глин смешанных олигомерных гидроксокомплексов железа-циркония позволяет синтезировать адсорбенты со слоисто-столбчатой структурой с высокими адсорбционными характеристиками. Установлено оптимальное количество модифицирующих компонентов и их соотношение при синтезе образцов.

5.5. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe-Ni

Многочисленные исследования, проводимые в последнее время в области синтеза и изучения свойств сорбентов и катализаторов со слоисто-столбчатой структурой, базируются на фиксации межслоевого пространства глинистых минералов с помощью полиядерных гидроксокомплексов металлов, внедрение которых протекает в результате обмена с межслоевыми катионами.

В работе [5] при получении сорбционно и каталитически активных материалов на основе природного монтмориллонита для внедрения в межслоевое пространство последнего использовались смешанные гидроксокомплексы железа-никеля. Концентрация вводимого комплекса составляла 5, 10, 15, 20 мг-экв/г глины, соотношение Fe / Ni в полигидроксокомплексе составляло 1 / 1.

Выбор в качестве модификатора глинистого минерала системы железо-никель обусловлен двумя причинами. Во-первых, каталитической активностью данных оксидов в ряде реакций. В частности, дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта, окисления муравьиной кислоты. А во-вторых, расширением числа возможных фиксирующих агентов.

Внедрение смешанных гидроксокомплексов Fe-Ni в межслоевое пространство монтмориллонита подтверждается данными рентгенофазового анализа. У модифицированных образцов, прокаленных при 120°C, наблюдается раздвижение пакетов глины, о чем свидетельствует увеличение значения первого базального отражения (d_{001}) с 9,6 Å до 16,2–16,7 Å. При этом, в отличие от ранее изученных систем, модифицированных индивидуальными олигокатионами, межплоскостное расстояние d_{001} в данном случае не изменяется экстремально по мере увеличения содержания гидроксокомплекса. По-видимому, это связано с особенностями процесса получения модифицированной глины.

Понижение pH смеси монтмориллонита и полигидроксокомплекса при увеличении концентрации последнего, с одной стороны, затрудняет ионный обмен с межслоевыми катионами, способствуя уменьшению d_{001} , а с другой – ведет к снижению содержания никеля в конечном продукте из-за разрушения олигокатионов с большей степенью полимеризации, существование которых наблюдается при более высоких значениях pH (pH начала осаждения гидроксидов железа и никеля при заданных концентрациях 2,3 и 7,7 соответственно). Последнее обстоятельство обуславливает увеличение d_{001} , так как для глин с внедренными комплексами никеля зависимость межплоскостного расстояния от концентрации полигидроксокомплекса никеля имеет экстремальный характер с максимумом при 5 мг-экв/г глины. Данное предположение подтверждают результаты химического анализа образцов. При изменении концентрации комплекса от 5 до 15 мг-экв/г глины содержание железа в них увеличивается с 21,5 до 48 мг/г, при этом количество никеля уменьшается с 9 до 7,8 мг/г. Суммарный же эффект действия вышеописанных процессов заключается в том, что величина d_{001} практически не изменяется при повышении концентрации вводимого комплекса.

Повышение температуры прокаливания сопровождается изменением фазового состояния модифицированных образцов. Так, если на рентгенограммах образцов, прокаленных при 120°C, наблюдаются пики, относящиеся к бентониту и α -FeOOH, то при повышении температуры до 400°C появляются фазы α -Fe₂O₃ и NiFe₂O₄, хотя их характеристические линии несколько размыты. Для интервала температур 400–800°C характерно образование шпинелида состава α -Fe₂O₃-NiFe₂O₄-Fe₃O₄, который в высокотемпературной области становится более окристаллизованным.

Анализ ИК-спектров образцов с внедренными в межслоевое пространство смешанными комплексами железа-никеля показал, что интенсивность деформационных (1635 см^{-1}) и валентных ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) колебаний молекул воды по сравнению с исходным монтмориллонитом растет в связи с дополнительным вкладом ОН⁻-групп «столбиков».

В отличие от исходной глины и модифицированной индивидуальными полигидроксокомплексами Fe, на кривых ДТА синтезированных образцов наблюдается смещение в более высокотемпературную область пиков, соответствующих эндотермическим эффектам, относящимся к удалению воды. Первый из них, обусловленный потерей адсорбированной воды, смещается со 120 до $170\text{--}175^\circ\text{C}$, второй – удалением гидроксильной воды кристаллической решетки глины с 655 до 685°C , а третий – воды, связанной атомами в октаэдрической координации и потерей гидроксидов, находящихся в кремнийкислородных слоях в тетраэдрической координации монтмориллонита, с 835 до $910\text{--}915^\circ\text{C}$. Таким образом, образовавшийся в межслоевом пространстве монтмориллонита шпинелид способствует более сильному удержанию неструктурной и структурной воды. О структурных переходах, не связанных с удалением воды, по кривым ДТА судить крайне затруднительно ввиду отсутствия четко выраженных пиков, которые можно было бы отнести к конкретным изменениям. Сопоставление максимальных величин потери массы (кривая *TG*) в интервале температур до 1000°C с концентрацией гидроксокомплексов Fe-Ni позволяет выявить следующую закономерность: повышение концентрации гидроксокомплекса с 5 мг-экв/г до 15 мг-экв/г увеличивает потери массы образцов с 12 до 18% . Дальнейшее введение модифицирующего агента не приводит к каким-либо заметным изменениям, что свидетельствует наряду с данными химического анализа о завершении процесса внедрения полигидроксокомплексов в межслоевое пространство глины.

В табл. 5.6 представлены данные адсорбционно-структурных исследований полученных образцов в зависимости от количества модифицирующего агента и температуры прокаливания.

Изотермы сорбции бензола на изученных образцах имеют S-образный вид с хорошо выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса, начинающегося при относительных давлениях P/P_s выше $0,2\text{--}0,3$. При P/P_s , близких к $1,0$, почти для всех изотерм характерен резкий подъем величины сорбции, что свидетельствует

о наличии в образцах крупных пор с радиусом более 200 Å. Высокие значения сорбции в области малых относительных давлений указывают на присутствии в их структуре значительного количества микропор. В то же время отчетливый капиллярно-конденсационный гистерезис характерен для сорбентов с развитой переходной пористостью.

Таким образом, общий анализ изотерм адсорбции – десорбции бензола монтмориллонитом, модифицированным гидроксокомплексами Fe-Ni, позволяет отнести последний к сорбентам с неоднородно пористой структурой.

Таблица 5.6

**Влияние концентрации полигидроксокомплекса Fe-Ni
и температуры прокаливания на адсорбционно-структурные
параметры монтмориллонита**

| Температура прокаливания образцов, °С | Концентрация гидроксокомплекса, мг-экв (Fe-Ni)/г глины | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--|-------|--------------------|----------|-------|--------------------|----------|-------|--------------------|----------|-------|--------------------|
| | 5 | | | 10 | | | 15 | | | 20 | | |
| | $S_{уд}$ | V_s | $r_{эф}, \text{Å}$ | $S_{уд}$ | V_s | $r_{эф}, \text{Å}$ | $S_{уд}$ | V_s | $r_{эф}, \text{Å}$ | $S_{уд}$ | V_s | $r_{эф}, \text{Å}$ |
| 120 | 125 | 0,15 | 24 | 164 | 0,16 | 20 | 190 | 0,17 | 18 | 207 | 0,18 | 17 |
| 400 | 73 | 0,17 | 47 | 86 | 0,18 | 42 | 86 | 0,18 | 42 | 72 | 0,20 | 56 |
| 600 | 70 | 0,12 | 34 | 80 | 0,15 | 38 | 80 | 0,17 | 43 | 69 | 0,18 | 52 |
| 800 | 50 | 0,08 | 32 | 57 | 0,10 | 35 | 50 | 0,11 | 44 | 43 | 0,11 | 51 |

Примечание. $S_{уд}$, м²/г, и V_s , см³/г.

Для модифицированных образцов наблюдается рост адсорбционно-структурных параметров по сравнению с исходной глиной, для которой величины удельной поверхности и сорбционного объема пор составляют 65 м²/г и 0,09 см³/г соответственно. Данные, представленные в табл. 5.6, показывают, что с увеличением количества полигидроксокомплексов Fe-Ni в растворе с 5 мг-экв/г до 20 мг-экв/г, величина $S_{уд}$ модифицированного монтмориллонита повышается почти в 1,6 раза (от 125 до 207 м²/г). При этом сорбционный объем пор изменяется незначительно.

Температура прокаливания оказывает существенное влияние на параметры пористой структуры синтезированных образцов. На рис. 5.10 представлены кривые, характеризующие зависимость величины относительного изменения удельной поверхности (A , %) от температуры.

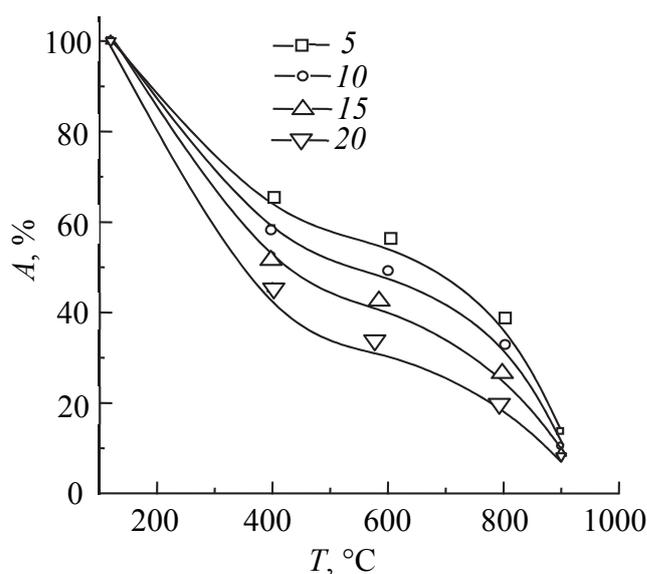


Рис. 5.10. Зависимость величины относительного изменения удельной поверхности образцов (A , %) от температуры прокаливании при различном количестве полигидроксокомплексов Fe-Ni (мг-экв/г глины)

Анализ данных рис. 5.10 показывает, что независимо от концентрации введенных комплексов Fe-Ni в интервале 400–800 °C наблюдается плато, что доказывает высокую термостабильность образцов в данной области. Рост температуры до 400 °C сопровождается значительным снижением $S_{уд}$, при этом сорбционный объем вследствие более полного удаления межпакетной и гидроксильной воды несколько увеличивается. Это связано с тем, что при данной температуре, несмотря на высокую кристалличность находящихся в межслоевом пространстве монтмориллонита «опор», обуславливающую снижение удельной поверхности, не начался процесс спекания, сопровождающийся исчезновением мелких пор, увеличением среднего эффективного радиуса пор и уменьшением $S_{уд}$ и V_s . Модифицированные образцы даже после прокаливании при 800 °C имеют развитую пористую структуру, что связано с фиксированием слоев монтмориллонита «столбиками» шпинелеобразной структуры, препятствующими их сжатию. Резкое снижение адсорбционных параметров наблюдается при температурах выше 800 °C.

Таким образом, на основании проведенных исследований были установлены закономерности изменения физико-химических и адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного полигидроксокомплексами железа-никеля, в зависимости от условий их синтеза и температуры прокаливании.

5.6. Система монтмориллонит – полигидроксикомплексы Fe–Cr

В данном разделе изучены физико-химические свойства глинистых образцов, модифицированных смешанными полигидроксикомплексами железа-хрома с различным соотношением Fe : Cr. Приведенная система представляет интерес, так как железохромовые контакты широко используются в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза.

На рис. 5.11 представлено изменение значений первого базального отражения монтмориллонита (d_{001}), выбранного в качестве критерия изменения структуры глинистого минерала при взаимодействии его с полигидроксикомплексами Fe–Cr при различном соотношении металлов.

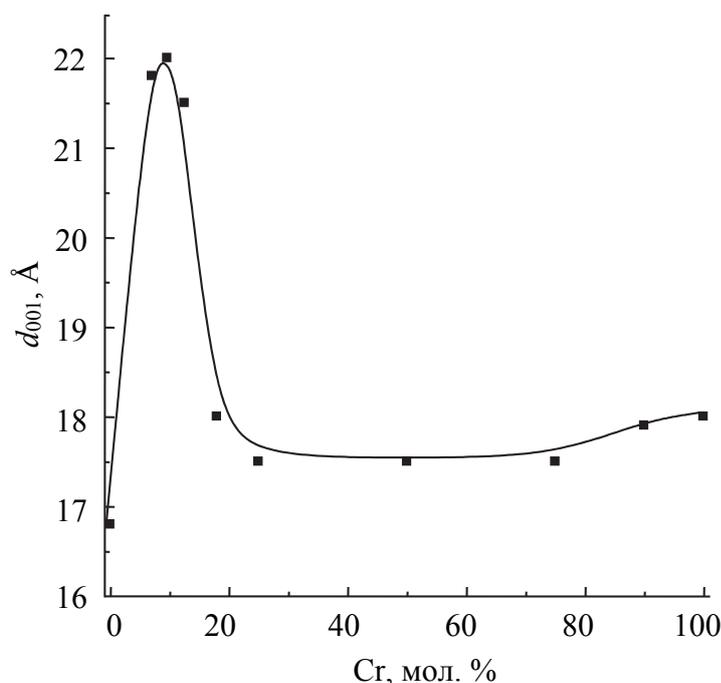


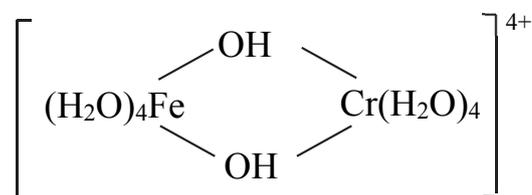
Рис. 5.11. Зависимость значений d_{001} от соотношения Fe / Cr в составе модифицирующего комплекса

Установлено, что d_{001} в зависимости от соотношения в гетерогидроксикомплексе Fe–Cr изменяется сложным образом. Так, d_{001} достигает максимального значения (22,1 Å) при соотношении Fe / Cr в комплексе, равном 90 / 10 мол.%, в интервале соотношений от 75–25 Fe / 25–75 Cr мол. % значение d_{001} практически не изменяется,

находясь в пределах 17,0–17,3 Å. Следует отметить, что для образцов с максимальным d_{001} на рентгенограммах в области малых углов (1–4 θ) имеется не один, а несколько пиков со значениями d_{001} 22,1 Å и 17,28 Å, а также очень слабый размытый пик с $d_{001} = 18,0$ Å. Наблюдаемый характер изменения d_{001} в зависимости от соотношения компонентов в системе Fe–Cr следует связать с закономерностями комплексообразования в процессе получения полигидрокси соединений.

Учитывая то, что рН образования индивидуальных полигидрокси комплексов железа и хрома значительно отличаются (2,71 и 4,30 соответственно), следует предположить, что присутствие ионов Cr^{3+} в растворах, содержащих ионы Fe^{3+} , способствует повышению степени гидролиза последних. Ионы Fe^{3+} в растворе ингибируют процесс гидролиза хрома.

Процесс образования гетероядерных полигидрокси комплексов сопровождается значительными изменениями в коллоидно-химическом состоянии индивидуальных компонентов, оказывающих взаимное влияние друг на друга. Состояние и строение гетероядерных полигидрокси комплексов подробно изучены в работах [6, 7], из которых следует, что при получении комплексных соединений возможно образование в процессе направленного гидролиза как смесей индивидуальных гидроксокомплексов, так и взаимодействие между ними. При соотношении компонентов, равном 90 мол.% Fe и 10 мол.% Cr, смешанный комплекс состоит, согласно данным работы [7], из полиядерных гидроксокатионов железа и моноядерных гидроксокатионов хрома, взаимодействие между которыми не происходит. В интервале соотношений 25–75 Fe / 75–25 Cr мол.% наблюдается образование смешанных гетероядерных гидроксокатионов железа-хрома следующего состава:



Обработка монтмориллонита полученными гидроксосоединениями сопровождается их внедрением по ионообменно-осадительному механизму в межпакетное пространство монтмориллонита с фиксацией слоев.

В табл. 5.7 представлены данные по поглощению Fe и Cr глиной.

Таблица 5.7

Поглощение комплекса Fe-Cr в зависимости от его состава

| Соотношение Fe-Cr, мол. % | | Fe | | Cr | | Σ Fe-Cr сорбция % | pH компл. |
|---------------------------|-----|------|---------|------|---------|----------------------|--------------|
| Fe | Cr | мг/г | % сорб. | мг/г | % сорб. | | |
| 100 | 0 | 143 | 50 | – | – | 50 | 2,71 |
| 90 | 10 | 135 | 53 | 10 | 38 | 52 | 3,05 |
| 75 | 25 | 92 | 44 | 32 | 48 | 45 | 3,71 |
| 50 | 50 | 70 | 50 | 94 | 72 | 61 | 4,24 |
| 25 | 75 | 26 | 37 | 112 | 57 | 52 | 4,50 |
| 10 | 90 | 12 | 43 | 98 | 41 | 41 | 4,06 |
| 0 | 100 | – | – | 41 | 16 | 16 | 4,30 |

Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами химического анализа. Из данных, представленных в табл. 5.7, видно, что введение в состав комплекса железа ионов хрома при соотношении Fe / Cr = 90 / 10 мол. % сопровождается повышением суммарной сорбции глиной ионов Fe и Cr. Максимальная сорбция комплексов глиной наблюдается при соотношении Fe / Cr = 50 / 50 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания Cr ведет к постепенному снижению поглощения полигидроксикомплексов из-за, как уже отмечалось выше, снижения полимеризуемости Cr в присутствии небольших количеств ионов железа.

Изотермы сорбции бензола модифицированных образцов имеют S-образный вид с хорошо выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса, начинающегося при относительных давлениях P / P_s выше 0,2–0,3.

Высокие значения величин сорбции в области малых относительных давлений указывают на наличие в их структуре значительного количества мелких пор. В то же время отчетливый гистерезис характерен для сорбентов с переходной пористостью. При P / P_s , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционных кривых, что указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 200 Å.

В результате анализ изотерм адсорбции – десорбции паров бензола для образцов, модифицированных гидроксикомплексами Fe-Cr, позволяет отнести последние к сорбентам с неоднородно-пористой структурой.

Установлено, что модифицирование монтмориллонита способствует синтезу образцов с развитой поверхностью. Монтмориллонит,

интеркалированный комплексами с различным соотношением Fe-Cr, имеет $S_{уд}$ в пределах 115–170 м²/г и V_s 0,1–0,17 см³/г. Величина удельной поверхности в зависимости от состава модифицирующего железохромового комплекса изменяется экстремально. Максимум ее значений приходится на состав комплексных ионов, соответствующий соотношениям 25–75 Fe / 75–25 Cr мол. % (165–170 м²/г) и представленных, как указывалось выше, гетероядерными полигидроксикомплексами железа-хрома. Установленный характер изменения $S_{уд}$ синтезированных образцов в зависимости от состава модифицирующего комплекса аналогичен изменению величины удельной поверхности соосажденных гидроксидов железа и хрома от состава [8]. Авторы этих работ связывали наблюдаемый характер изменения $S_{уд}$ от изменения состава со взаимным влиянием гидроксидов железа и хрома друг на друга, что выражалось в торможении роста частиц гидроксидов в процессе формирования осадков и, как следствие, увеличении удельной поверхности.

На рис. 5.12 представлены кривые, характеризующие относительные изменения $S_{уд}$ в зависимости от температуры прокаливания.

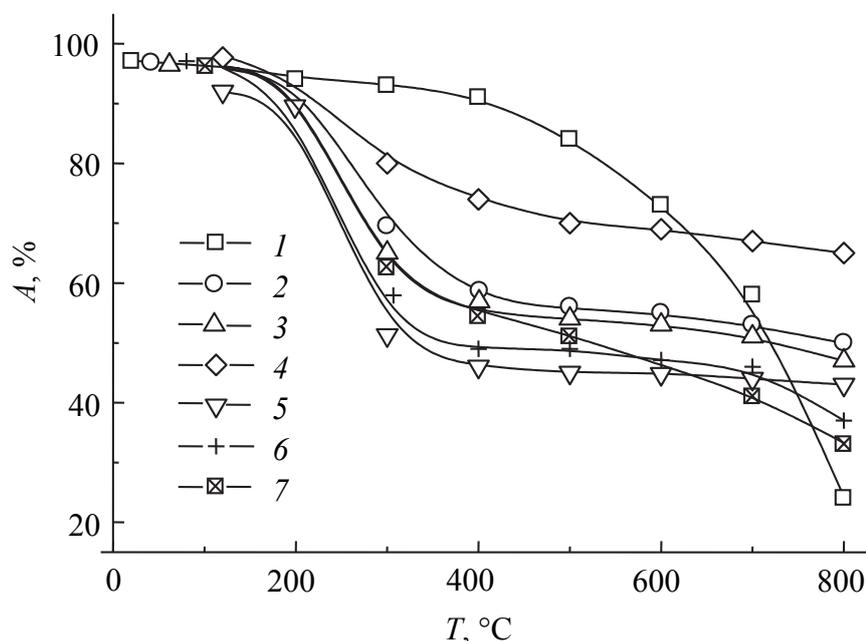


Рис. 5.12. Зависимость величины относительного изменения удельной поверхности (A , %) в интервале температур 120–800°C для образцов, интеркалированных олигомерами Fe-Cr:
 1 – Fe 100%; 2 – Fe 90% – Cr 10%; 3 – Fe 75% – Cr 25%;
 4 – Fe 50% – Cr 50%; 5 – Fe 25% – Cr 75%;
 6 – Fe 10% – Cr 90%; 7 – Cr 100%

Из представленных данных видно, что наиболее термостабильными являются образцы, при синтезе которых использовались смешанные гидроксокомплексы, содержащие Fe от 25 до 90 мол. %. С ростом содержания хрома в образце имеет место некоторое снижение $S_{уд}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование глин смешанными олигомерными полигидроксокомплексами железа-хрома позволяет существенно повысить их адсорбционно-структурные характеристики и термостабильность.

Установлено, что при использовании смешанных олигомерных комплексов для фиксации слоев глины наряду с такими параметрами синтеза монтмориллонитов со слоисто-столбчатой структурой, как концентрация глинистой суспензии, количество комплекса, его основность, большое влияние на физико-химические свойства получаемых образцов оказывает соотношение между металлами-комплексообразователями.

5.7. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Al-Fe

В данном разделе изучен процесс модифицирования монтмориллонита смесью гидроксокомплексов Al и Fe, исследованы процессы структурообразования, происходящие в данной системе, а также проведена оценка влияния условий модифицирования на пористую структуру получаемых адсорбентов. Выбор в качестве модифицирующих агентов смешанных соединений алюминия и железа обусловлен тем, что они представляют интерес для катализа.

В работе изучено влияние концентрации гидроксокомплексов Fe-Al, соотношение металлов комплексообразователей в комплексе, pH раствора гетероядерных полигидроксокомплексов на физико-химические свойства модифицированного монтмориллонита.

В первой серии образцов концентрация полигидроксокомплексов составляла 5, 10, 15, 20, 25 мг-экв/г глины при постоянном соотношении Fe / Al = 10 / 90 мол. %. Во второй серии образцов изменялось соотношение металлов-комплексообразователей Fe / Al = 100 / 0; 90 / 10; 75 / 25; 50 / 50; 25 / 75; 10 / 90; 0 / 100 мол. % при постоянной концентрации полигидроксокомплексов 15 мг-экв/г глины.

При анализе дифрактограмм первой серии образцов установлено, что значения d_{001} с ростом концентрации комплекса достигают

максимума при 10–15 мг-экв (Fe-Al)/г глины, а затем монотонно снижаются (от 18,1 до 15,7 Å). Данная тенденция наблюдалась ранее при модифицировании образцов монтмориллонита гомоядерными полигидроксокомплексами Fe, Zr, Al, Cr [1, 2]. Установленный характер изменения межслоевых расстояний модифицированных образцов связан, по-видимому, с составом и структурой полученных гетероядерных полигидроксокомплексов алюминия и железа (ПГК). Анализ литературных данных свидетельствует о том, что структура ПГК определяется условиями направленного гидролиза солей металлов, они устойчивы лишь при определенных значениях pH.

На рис. 5.13 представлена зависимость изменения pH растворов смешанных полигидроксокомплексов от концентрации полигидроксокомплекса и соотношения металлов-комплексобразователей в комплексе. Из рис. 5.13, *а* видно, что при изменении концентрации комплекса от 5 до 25 мг-экв/г глины pH комплекса снижается от 4,60 до 4,35, следовательно, степень полимеризации комплексных ионов снижается.

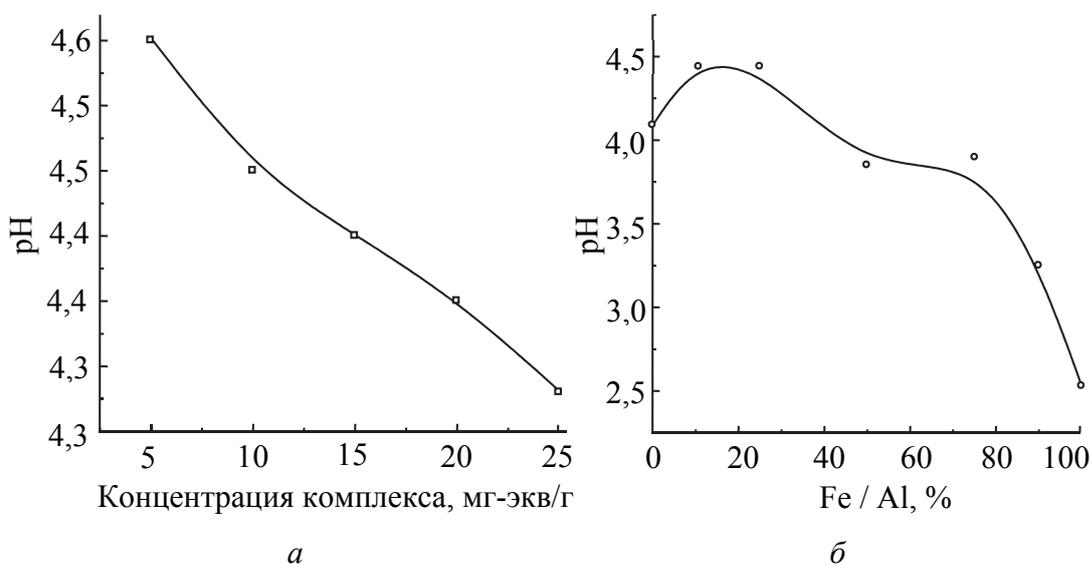


Рис. 5.13. Зависимость pH растворов полигидроксокомплексов:
а – от исходной концентрации комплекса;
б – соотношения Fe / Al в составе комплекса

На рис. 5.14 представлены данные элементного анализа образцов, которые показывают, как суммарное содержание катионов алюминия и железа в исследуемых образцах зависит от концентрации комплекса и соотношения катионов металла в комплексах.

По данным элементного анализа модифицированных образцов (рис. 5.14, *a*) видно, что при увеличении исходной концентрации комплекса от 5 до 25 мг-экв/г суммарное содержание в образцах поглощенных Al и Fe растет от 1 до 3,7 ммоль/г глины (или от 3,1 до 11 мг-экв/г глины).

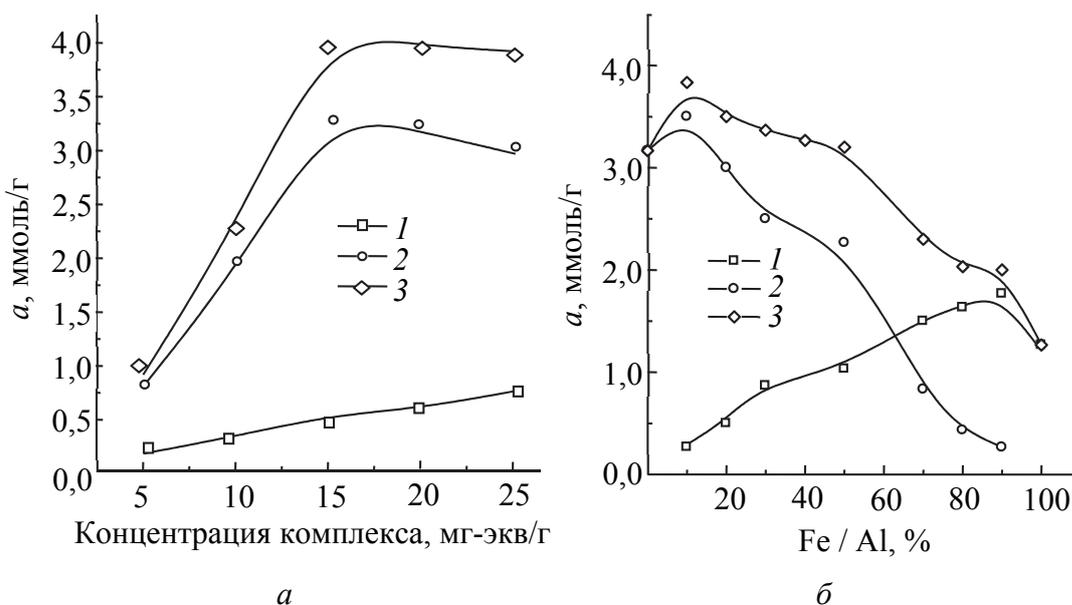


Рис. 5.14. Суммарное содержание в образцах поглощенных Al и Fe:
a – в зависимости от исходной концентрации комплекса;
б – соотношения Al / Fe в составе комплекса
 после прокаливании при 120 (1), 550 (2), 800°C (3)

Факт сверхэквивалентного поглощения модифицирующих ионов монтмориллонитовой глиной ранее был установлен в работе [9], в которой показано, что при модифицировании в межслойное пространство глины внедрилось более 9 мг-экв Al/г.

В работе [9] показано, что при частичной нейтрализации 0,1 М растворов солей железа или алюминия растворами NaOH при соотношении $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+} \geq 1,6$ до 13% от всего количества ионов в растворе находятся в виде полигидроксикомплексов, содержащих в своем составе от 3 до 13 атомов металлов-комплексобразователей. Дальнейшее повышение соотношения $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+} \geq 2,0$ способствует росту содержания ПГК до 70%, причем, как отмечают авторы, доминирующим становится образование комплексов с максимальным при данных условиях числом атомов металлов-комплексобразователей.

В случае использования в качестве межслойных опор бинарных комплексных соединений, образованных ионами металлов-комплексобразователей различной природы, рассмотренные выше процессы осложняются гетероядерным гидроксильным комплексобразованием, что выражается в более сложной зависимости изменения рН, количества суммарно поглощенных ионов Al и Fe, d_{001} от соотношения Fe / Al (рис. 5.14, б, 5.15). По мере увеличения содержания ионов железа в составе комплекса просматривается общая тенденция к снижению рН, количества суммарно поглощенных ионов Al и Fe, d_{001} , что связано с существенным различием в значениях рН начала осаждения ионов металлов-комплексобразователей.

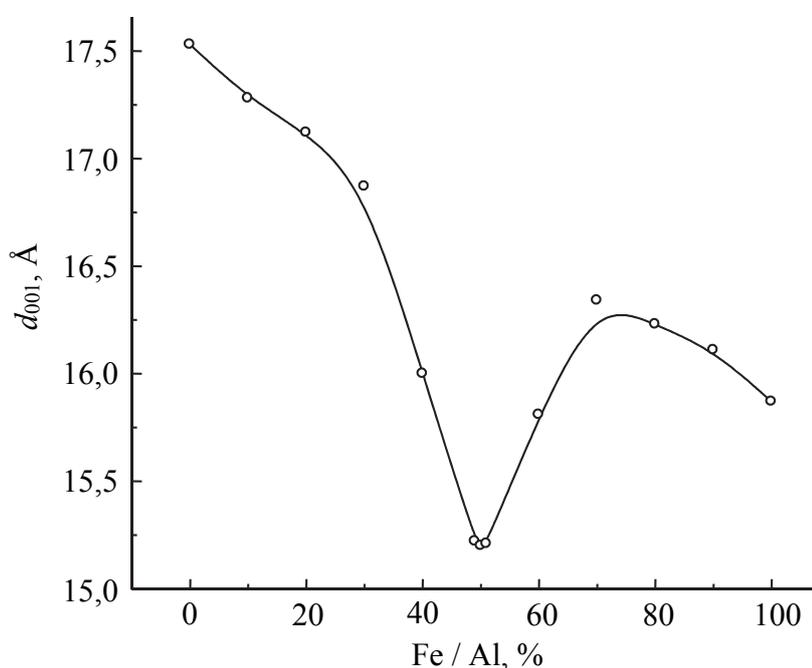
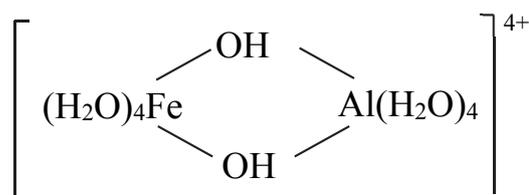


Рис. 5.15. Зависимость значений d_{001} от соотношения Fe / Al в составе модифицирующего комплекса

Так, при 0,1 М концентрации ионов Fe^{3+} рН начала осаждения гидроксида железа составляет 2,3–2,7, тогда как для ионов Al^{3+} в тех же условиях рН начала осаждения гидроксида алюминия составляет 3,6–3,7. Следовательно, при изменении соотношения Fe / Al протекают два встречных процесса. С одной стороны, введение в состав комплекса ионов железа способствует снижению рН раствора ПГК в целом. С другой – присутствие относительно небольших количеств ионов алюминия (до 20 мол. %) в растворе соли железа ведет к увеличению рН, степени полимеризации и гидролиза ионов

железа. В то же время из рис. 5.15 видно, что кривая зависимости d_{001} от соотношения Fe / Al в составе модифицирующего комплекса проходит через минимум при соотношении Fe / Al = 50 / 50 мол. %. Как следует из представленных в работе [10] данных, при соотношении Fe / Al = 50 / 50 мол. % происходит образование наиболее устойчивого гетероядерного гидроксокомплекса, имеющего структуру типа



Образование данного комплексного соединения сопровождается не только довольно заметным снижением pH, обусловленным образованием оловых связей между различными металлами-комплексобразователями, но и делает практически невозможным дальнейшую полимеризацию комплекса из-за трудностей с ориентацией моноядерных фрагментов по отношению к центрам полимеризации.

Особенности формирования смешанных полимерных катионов железа-алюминия и условия синтеза столбчатого монтмориллонита оказывают определяющее влияние на характер изменения структурных и адсорбционных свойств синтезированных образцов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и результатами адсорбционно-структурных измерений. На ИК-спектрах всех модифицированных образцов наблюдается усиление интенсивности линий поглощения валентных и деформационных колебаний молекул воды при 3440 и 1625–1635 см^{-1} соответственно. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы гидроксокомплексов вносят свой вклад в повышение интенсивности данных колебаний.

Из соотношения структурно-чувствительных полос D_{555} / D_{465} была оценена степень кристалличности синтезированных образцов. Сравнение степени кристалличности натриевой формы исходной монтмориллонитовой глины ($D_{555} / D_{465} = 0,878$) с данными для модифицированных глин показало, что последние обладают более высокой степенью кристалличности, чем исходная глина. Для образцов, модифицированных олигомерами различной концентрации, значения D_{555} / D_{465} меняются в зависимости от концентрации незначительно и находятся в пределах 0,971–0,976 (рис. 5.16). При варьировании состава комплекса максимальное значение D_{555} / D_{465} наблюдается при соотношении Al / Fe = 50 / 50 (рис. 5.16, б).

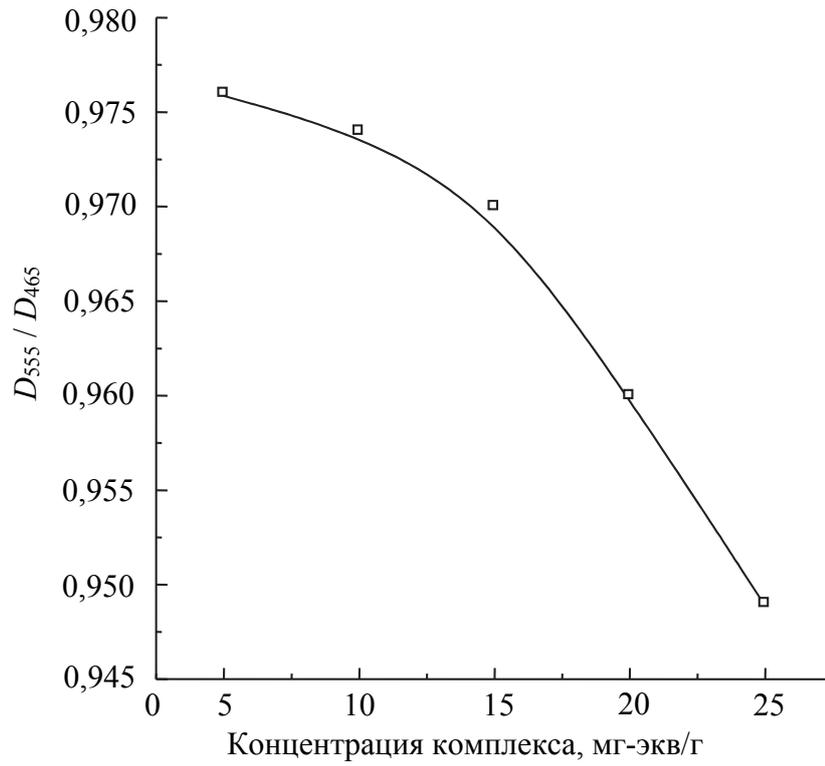
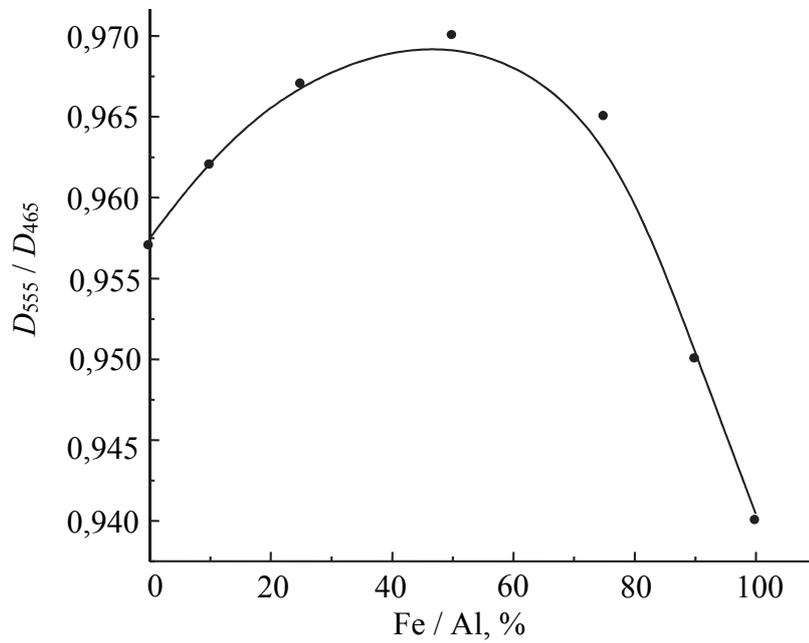
*a**б*

Рис. 5.16. Зависимость степени кристалличности образцов (D_{555} / D_{465}):

a – от исходной концентрации комплекса;

б – соотношения Al / Fe в составе комплекса

При 505 см^{-1} появляется размытый малоинтенсивный пик, который можно отнести к колебаниям связи Al-O-Fe в составе смешанного гидроксокомплекса.

Из данных табл. 5.8 и 5.9 видно, что модифицирование монтмориллонита способствует синтезу образцов с развитой пористой структурой.

Таблица 5.8

Зависимость адсорбционных параметров образцов, модифицированных гетероядерными комплексами с различным соотношением Fe : Al при постоянной степени основности ($\text{OH}^- / (\text{Fe-Al}) = 2$) и концентрации (15 мг-экв (Fe-Al)/г глины), от температуры прокаливания

| Соотношение Fe / Al, мол. % | | Температура прокаливания, °C | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | | 120 | | 400 | | 600 | | 800 | |
| Al | Fe | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s |
| 100 | | 143 | 0,11 | 127 | 0,15 | 107 | 0,12 | 17 | 0,05 |
| 90 | 10 | 185 | 0,11 | 122 | 0,15 | 105 | 0,11 | 36 | 0,07 |
| 75 | 25 | 134 | 0,10 | 116 | 0,14 | 123 | 0,10 | 42 | 0,08 |
| 50 | 50 | 109 | 0,10 | 113 | 0,12 | 104 | 0,11 | 46 | 0,09 |
| 25 | 75 | 166 | 0,12 | 78 | 0,16 | 74 | 0,17 | 45 | 0,15 |
| 10 | 90 | 142 | 0,15 | 107 | 0,16 | 71 | 0,17 | 44 | 0,14 |
| | 100 | 142 | 0,17 | 108 | 0,15 | 74 | 0,17 | 31 | 0,13 |

Примечание. $S_{\text{уд}}$, м²/г, и V_s , см³/г.

Таблица 5.9

Зависимость адсорбционных параметров образцов, модифицированных гетероядерными комплексами Fe-Al различной концентрации при соотношении Fe / Al = 10 / 90, от температуры прокаливания

| Концентрация комплекса, мг-экв (Fe-Al)/г глины | Температура прокаливания, °C | | | | | | | |
|--|------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | 120 | | 400 | | 600 | | 800 | |
| | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s | $S_{\text{уд}}$ | V_s |
| 5 | 152 | 0,19 | 117 | 0,12 | 100 | 0,1 | 29 | 0,05 |
| 10 | 153 | 0,15 | 118 | 0,13 | 102 | 0,11 | 31 | 0,06 |
| 15 | 185 | 0,11 | 122 | 0,13 | 105 | 0,11 | 46 | 0,07 |
| 20 | 159 | 0,13 | 152 | 0,14 | 124 | 0,13 | 44 | 0,09 |
| 25 | 147 | 0,13 | 137 | 0,13 | 108 | 0,12 | 38 | 0,08 |

Примечание. $S_{\text{уд}}$, м²/г, и V_s , см³/г.

Монтмориллонит, интеркалированный комплексами Fe-Al, имеет $S_{уд}$ в пределах 110–185 м²/г и V_s 0,1–0,19 см³/г, что существенно выше адсорбционно-структурных параметров исходного монтмориллонита, для которого величины удельной поверхности и сорбционного объема пор по C₆H₆ составляют 65 м²/г и 0,09 см³/г соответственно.

Величина удельной поверхности в зависимости от состава модифицирующего железоалюминиевого комплекса изменяется экстремально. Максимум ее приходится на состав комплексных ионов, соответствующий соотношению Fe / Al = 10 / 90 мол. %. Установленный характер изменения $S_{уд}$ синтезированных образцов в зависимости от состава модифицирующего комплекса аналогичен изменению величины удельной поверхности соосажденных гидроксидов железа и алюминия в зависимости от соотношения гидроксидов [8].

Авторы этих работ связывали наблюдаемый характер изменения $S_{уд}$ от состава со взаимным влиянием гидроксидов железа и алюминия, что выражалось в торможении роста частиц гидроксидов в процессе формирования осадков и, как следствие, сопровождалось увеличением удельной поверхности. Для серии образцов, полученных с использованием комплексов различной концентрации, максимум $S_{уд}$ (185 м²/г) соответствует исходной концентрации модификатора, равной 15 мг-экв (Fe-Al)/г.

Изотермы сорбции бензола имеют S-образный вид (тип H4 по классификации ИЮПАК) с хорошо выраженной петлей гистерезиса, начинающегося при относительных давлениях P / P_s выше 0,2–0,3. Высокие значения величин сорбции в области малых относительных давлений указывают на наличие в их структуре значительного количества мелких пор. В то же время отчетливый гистерезис характерен для сорбентов с переходной пористостью. При P / P_s , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, что указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 200 Å. Таким образом, анализ изотерм адсорбции – десорбции паров бензола для образцов, модифицированных гидроксокомплексами Al-Fe, позволяет отнести последние к сорбентам с неоднородно пористой структурой.

На рис. 5.17 представлены кривые ДТА для системы монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe-Al с меняющимся соотношением металлов-комплексобразователей (серия 2).

Для всех представленных образцов эндоэффекты, относящиеся к удалению адсорбированной воды, находятся в интервале температур 120–130°C, что не отличается от исходной глины.

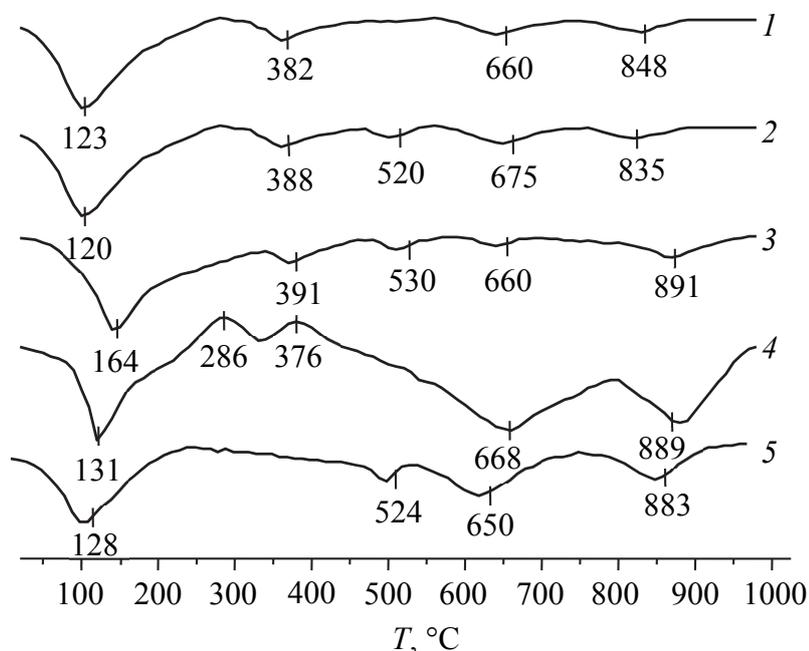


Рис. 5.17. Кривые ДТА монтмориллонита, модифицированного комплексами с меняющимся соотношением Al / Fe:
 1 – 100% Al; 2 – 90% Al / 10% Fe; 3 – 50% Al / 50% Fe;
 4 – 10% Al / 90% Fe; 5 – 100% Fe

Исключением является образец, обработанный комплексом, содержащим 50% Fe и 50% Al, для которого данный эффект смещен в более высокотемпературную область (160–170°C). Два других эндоэффекта, соответствующие удалению конституционной воды из структуры глины, находятся в том же температурном интервале, что и для исходного монтмориллонита (650–675 и 835–890°C).

На кривой ДТА образца, модифицированного полигидроксокомплексом алюминия, проявляется эндоэффект при 380°C, относящийся к дегидратации гиббсита с выделением основной массы его конституционной воды и частичному образованию бемита γ -AlOOH. Данный эффект становится менее выраженным и проявляется при несколько более высоких температурах (до 395°C) по мере повышения содержания Fe и снижения содержания Al в модифицирующем комплексе. Для образца с 75%-ным содержанием Fe он вообще не проявляется. Введение в состав комплекса железа

приводит к появлению эндоэффекта при 520–530°C, соответствующего удалению воды из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, интенсивность которого растет по мере повышения содержания Fe. Для образца, обработанного олигомером, содержащим Fe 90% и Al 10%, характерно появление двух экзоэффектов. Первый (286°C) относится к переходу Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, второй (376°C) соответствует образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8].

При увеличении концентрации сшивающего агента от 5 до 25 мг-экв/г (при соотношении металлов-комплексобразователей 90% Al и 10% Fe) существенных изменений на кривых ДТА не наблюдалось. По мере роста концентрации модифицирующего комплекса увеличивалась интенсивность пиков, что связано с увеличением количества «опор».

Термическая обработка оказывает существенное влияние на параметры пористой структуры синтезированных образцов. На рис. 5.18 представлены кривые, характеризующие относительное изменение величины удельной поверхности (A) в зависимости от температуры прокаливания.

Анализ данных табл. 5.8, 5.9, рис. 5.18 показал, что наиболее термостабильными являются образцы, при синтезе которых использовались смешанные гидроксокомплексы, содержащие Al от 90 до 25 мол. %. Об этом свидетельствует появление горизонтального плато на кривых зависимости относительного изменения величины удельной поверхности A от температуры прокаливания. Относительное снижение $S_{\text{уд}}$ в интервале температур 350–700°C составляет не более 10–35%.

Сорбционный объем пор с ростом температуры прокаливания для всех изученных образцов несколько увеличивается при 400–500°C (табл. 5.8 и 5.9), что обусловлено, с одной стороны, тем, что в данном температурном интервале достигается наиболее полное удаление с поверхности образцов как адсорбированной воды, так и воды, входящей в состав модифицирующих гидроксокомплексов, с другой – образование пор более крупных размеров.

При использовании в качестве модификаторов комплексов с меняющимся соотношением Al / Fe (серия 2), кроме рассмотренной тенденции, просматривается еще одна особенность: повышение содержания Fe в составе смешанных гидроксокомплексов приводит к увеличению V_s образцов от 0,07 см³/г (Al / Fe = 90 / 10) до 0,15 см³/г (Al / Fe = 10 / 90) при 800°C (табл. 5.8).

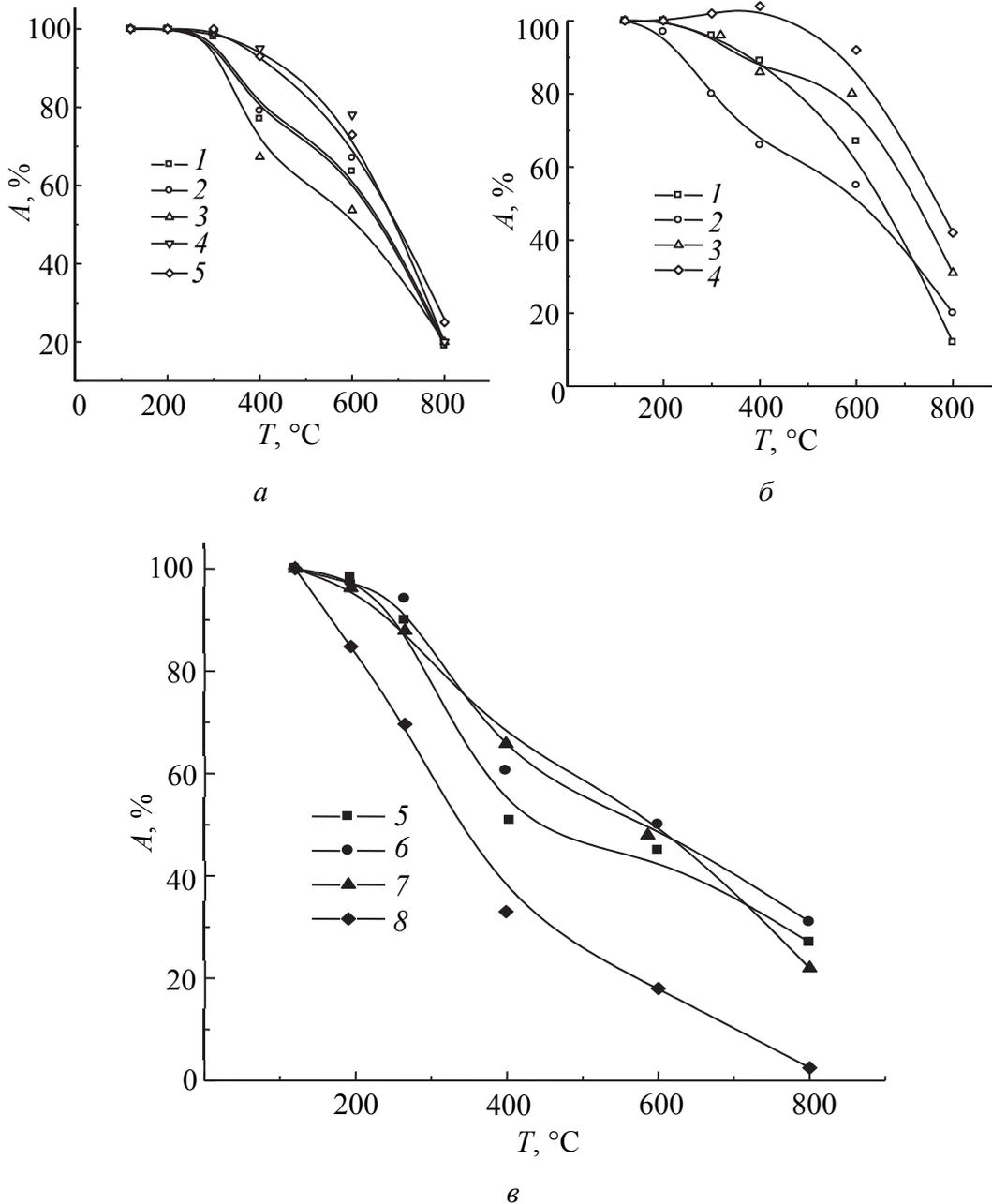


Рис. 5.18. Относительное изменение удельной поверхности (A) в зависимости от температуры прокаливании для образцов, модифицированных:

a – комплексами различных концентраций:

1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 (мг-экв/г);

$б$ – комплексами с различным соотношением Al / Fe:

1 – 100% Al; 2 – 90% Al / 10% Fe; 3 – 75% Al / 25% Fe; 4 – 50% Al / 50% Fe;

$в$ – комплексами с различным соотношением Al / Fe:

5 – 25% Al / 75% Fe; 6 – 10% Al / 90% Fe;

7 – 100% Fe; 8 – Na-монтмориллонит

Проведенные исследования показали, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных комплексов Al-Fe, обладают высокими адсорбционными характеристиками и термостабильностью, что делает перспективным их использование в качестве сорбентов и катализаторов [11].

5.8. Адсорбция бензола, аммиака и диоксида серы сорбентами на основе монтмориллонита

Защита окружающей среды от загрязнений вредными выбросами промышленности и транспорта является в настоящее время одной из основных проблем.

Большую роль в удалении токсичных примесей из отходящих газов и сточных вод играют адсорбционные методы. До недавнего времени большинство адсорбционных процессов базировалось на синтетических адсорбентах (углях, цеолитах, ионитах и ряде других материалов) [10]. Между тем их можно заменить на сорбенты, полученные на основе недорогих минералов смектитового ряда [12].

Для повышения эффективности природных сорбентов разработаны различные методы модифицирования их поверхности. Особый интерес в этом плане представляют глинистые материалы с расширяющейся структурной ячейкой, полученные путем внедрения в их межслойное пространство органических или неорганических олигомерных катионов. Такая обработка открывает широкие возможности для синтеза сорбционно-активных материалов с заданными свойствами [12, 13].

Одним из наиболее вредных с точки зрения экологии промышленным процессом, при котором выделяется в атмосферу большое количество загрязняющих веществ, является изготовление стержней и форм. Состав газовой выделений обусловлен наличием легколетучих соединений в используемом связующем. Анализ выбросов образующихся при использовании различных типов связующих, показал, что практически во всех имеются аммиак, оксиды серы и бензол.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности использования микропористых сорбентов, полученных на основе

монтмориллонита и гидроксокомплексов многовалентных металлов различной природы, для поглощения паров аммиака, оксидов серы и бензола.

В качестве основы для модифицирования был взят монтмориллонит Асканского месторождения, который имеет катионную обменную емкость $E = 1,05$ мг-экв/г.

Образцы для исследований синтезировали путем контактирования 3%-ной суспензии монтмориллонита с растворами гидроксокомплексов Fe, Al, Fe-Al, Fe-Zr, Fe-Ni с последующей отмывкой, сгущением, формовкой и сушкой. Концентрации растворов комплексов составляли 5 мг-экв/г глины, основность комплексов $\text{OH}^- / \text{Me}^{n+}$ была равна 2. Соотношение металлов-комплексообразователей в гетероядерных комплексах составляло $\text{Fe} / \text{Al} = 15 / 85$, $\text{Fe} / \text{Zr} = 95 / 5$, $\text{Fe} / \text{Ni} = 50 / 50$ мол. %. Как показано в работах [2–5], при данных соотношениях обеспечиваются максимальные значения сорбционных параметров.

Как видно из данных табл. 5.10, в зависимости от природы металлов-комплексообразователей исследуемые образцы значительно различаются по величине первого базального отражения, количеству поглощенных металлов-комплексообразователей и pH суспензии модифицированных образцов.

Таблица 5.10

Зависимость содержания в образцах металлов-комплексообразователей, pH и d_{001} от природы модифицирующего комплекса

| Модифицирующий комплекс ($\text{Me}_1\text{--Me}_2$) | Количество поглощенных металлов-комплексообразователей, ммоль/г | | | pH | d_{001} |
|--|---|---------------|--------------------------------------|------|-----------|
| | Me_1 | Me_2 | $\Sigma = \text{Me}_1 + \text{Me}_2$ | | |
| Al | 3,18 | – | 3,18 | 4,73 | 17,53 |
| | 0,48 | 3,40 | 3,89 | 4,42 | 16,34 |
| Fe-Al | 1,26 | 0,11 | 1,38 | 2,36 | 24,20 |
| Fe-Zr | 0,82 | 0,14 | 0,96 | 2,29 | 16,55 |
| Fe-Ni | 1,23 | – | 1,23 | 2,52 | 15,90 |

Значения первых базальных отражений d_{001} на дифрактограммах высушенных при 120°C модифицированных образцов составляют 15,9–24,2 Å, в то время как для монтмориллонита в натриевой форме данный показатель будет 9,3 Å. Количество поглощенных

модификаторов изменялось от 0,96 до 3,89 ммоль на грамм глины. Величины значений рН находились в пределах 2,29–4,73.

На рис. 5.19 представлены изотермы сорбции бензола модифицированными образцами.

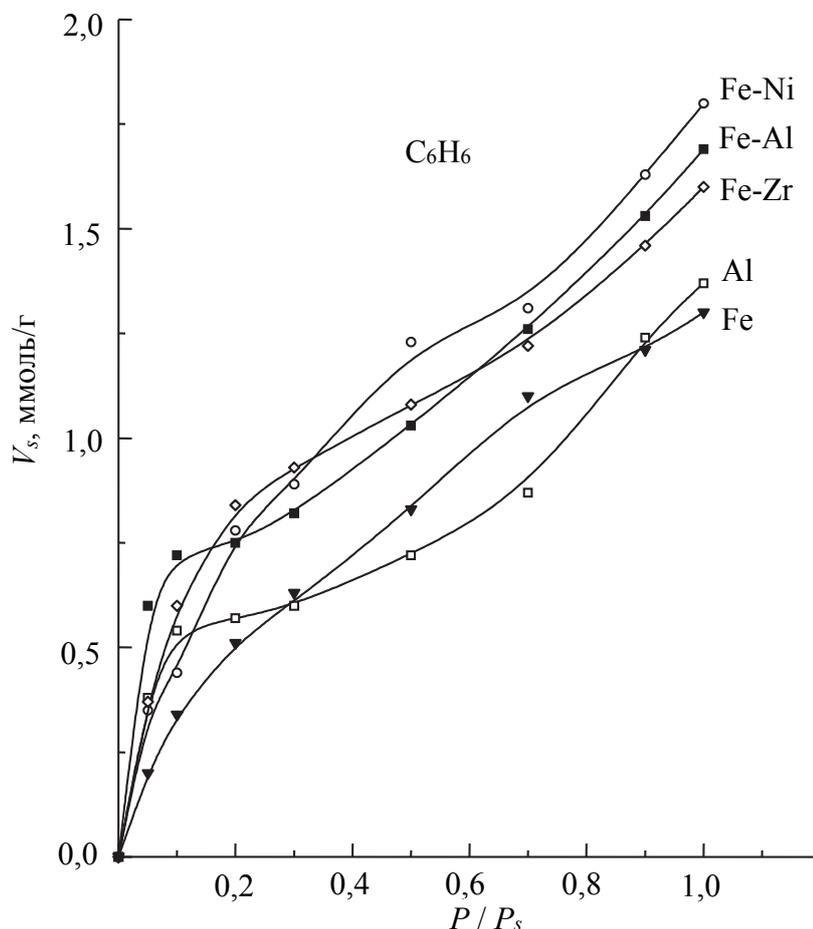


Рис. 5.19. Изотермы адсорбции бензола образцами модифицированного монтмориллонита

Рассмотрение форм изотерм сорбции бензола на различных образцах (рис. 5.19) позволяет отнести рассматриваемые материалы к сорбентам с неоднородно-пористой структурой. Резкий подъем изотерм в области малых относительных давлений адсорбата ($P/P_s = 0,05-0,10$) свидетельствует о наличии микропор, а общий вид изотерм, близкий к S-образному (тип Н4 по классификации ИЮПАК), и резкий подъем сорбционных кривых при относительных давлениях, близких к 1, указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 200 Å.

В табл. 5.11 представлены сорбционные характеристики природного и модифицированного монтмориллонита.

В процессе модифицирования монтмориллонита многозарядными катионами последние вытесняют с обменных позиций катионы натрия, занимают их места, вызывая перезарядку поверхности минерала и увеличение пористости. В результате сорбционный объем и удельная поверхность в зависимости от природы модификатора увеличиваются по бензолу в 1,2–1,8 и 3,00–4,66 раза. Вместе с тем величины сорбционных характеристик не находятся в прямой зависимости от значений d_{001} .

Таблица 5.11

**Сорбционные характеристики образцов природного
и модифицированного монтмориллонита**

| Образец | $S_{уд}$, м ² /г | V_s , см ³ /г |
|---|------------------------------|----------------------------|
| Монтмориллонит в Na ⁺ -форме | 60 | 1,01 |
| Монтмориллонит + Al | 183 | 1,21 |
| Монтмориллонит + Fe-Al | 250 | 1,18 |
| Монтмориллонит + Fe-Ni | 272 | 1,80 |
| Монтмориллонит + Fe-Zr | 280 | 1,49 |
| Монтмориллонит + Fe | 190 | 1,42 |

Характер сорбции бензола в зависимости от природы модифицирующего агента имеет свои особенности. Наиболее высокими сорбционными параметрами отличается образец монтмориллонита, модифицированный смешанным комплексом железа-никеля, который характеризуется наименьшим содержанием модифицирующих катионов (табл. 5.10 и 5.11).

Выбранные условия синтеза обеспечивают оптимальное количество полигидроксикомплексов, поглощенных монтмориллонитом. С одной стороны, количество межслойных опор достаточно для поддержания слоев глины на определенном расстоянии друг от друга. С другой – межслойное пространство остается достаточно свободным и доступным для различных адсорбатов (табл. 5.10 и 5.11).

Так как поверхность монтмориллонита несет как отрицательные, так и положительные заряды, то данный минерал способен сорбировать газы и кислого, и основного характера [14–17].

Для оценки возможности практического использования полученных образцов было изучено поглощение ими NH₃ и SO₂, являющихся основными загрязнителями атмосферы.

Изотермы адсорбции диоксида серы и аммиака модифицированными образцами монтмориллонита представлены на рис. 5.20, 5.21.

Ранее в работе [14] было установлено, что адсорбция молекул диоксида серы и аммиака протекает не только как физический процесс, но и по хемосорбционному механизму. Активными центрами при этом являются модифицирующие комплексные катионы, которые в зависимости от своей природы могут проявлять более выраженное сродство к тому или иному адсорбату.

Так, модифицирование монтмориллонита поликатионами алюминия и гетероядерными комплексами алюминия-железа приводит к ярко выраженному сродству к диоксиду серы, что отражается в увеличении поглотительной способности данных образцов по сравнению с глинистыми образцами, обработанными другими модификаторами, в 1,2–4,5 раза (рис. 5.20).

Использование для модифицирования соединений железа способствует повышению сорбционной емкости по отношению к аммиаку (рис. 5.21).

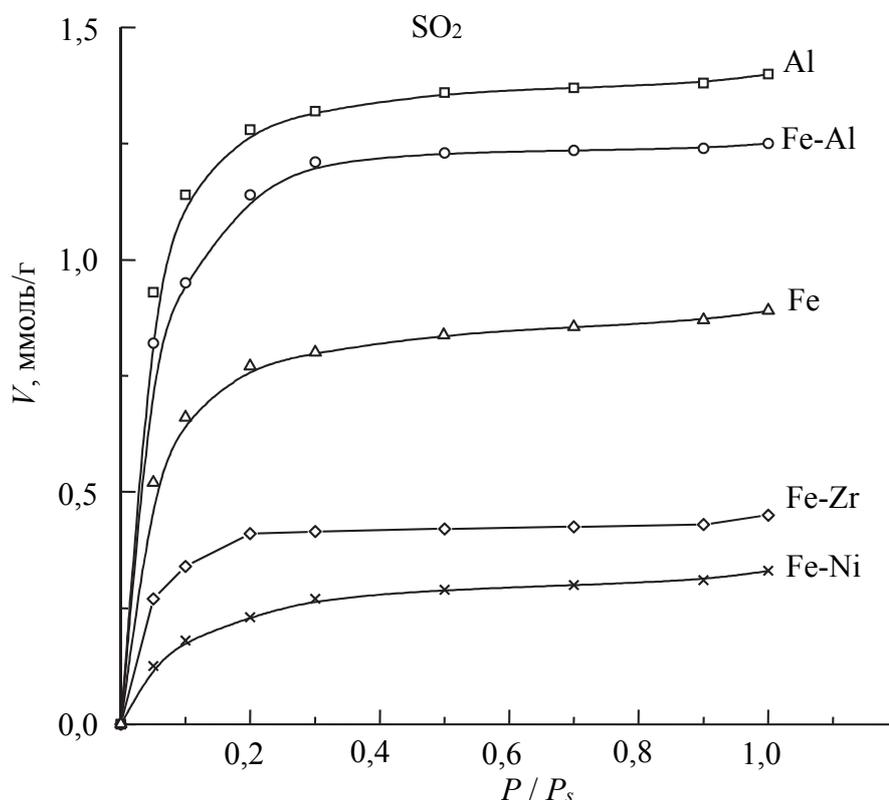


Рис. 5.20. Изотермы адсорбции диоксида серы образцами модифицированного монтмориллонита

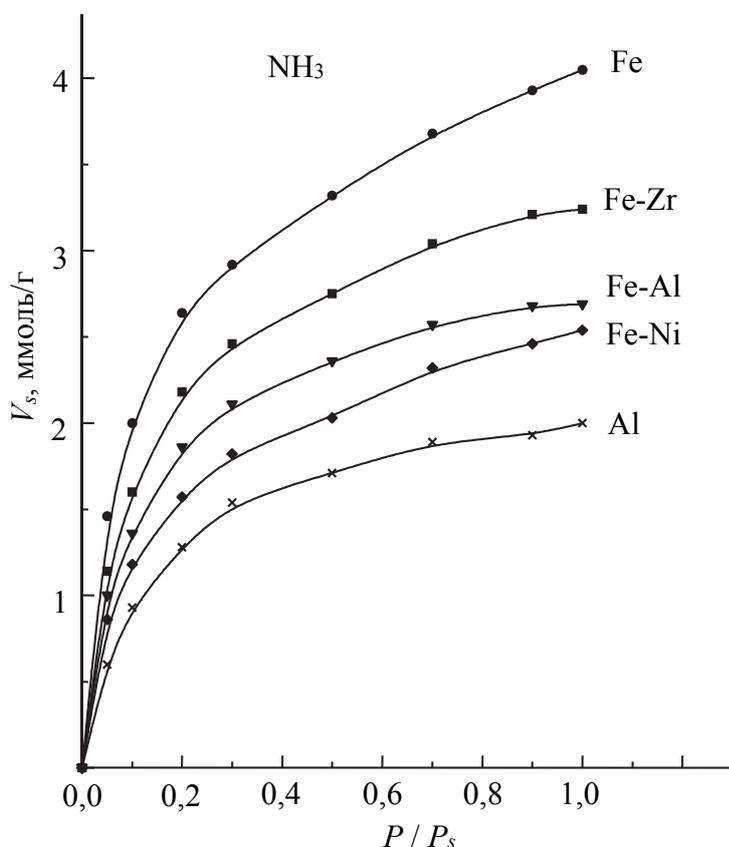
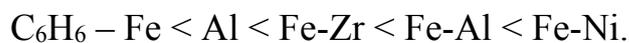


Рис. 5.21. Изотермы адсорбции аммиака образцами модифицированного монтмориллонита

Сравнение поглотительной способности образцов по отношению к изучаемым газам в зависимости от природы модифицирующего агента позволяет поместить их в следующие ряды:



Проведенные исследования показали, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гидроксокомплексов поливалентных металлов Al, Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Zr и Fe, обладают высокими адсорбционными характеристиками по отношению к изученным адсорбатам. Использование для модифицирования монтмориллонита гидроксокатионов, образованных поливалентными ионами металлов различной природы, позволяет добиться повышенного сродства к тому или иному адсорбату, что делает перспективным их применение в процессах сорбции.

5.9. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe-Ce, Fe-Y, Fe-La, Fe-In

Столбчатые глины являются материалами с высокой пористой структурой, полученной разделением слоев глины фиксирующими агентами. Использование в качестве таковых неорганических гидратированных полиоксокомплексов, которые после прокаливания превращаются в столбики оксидов металла, обеспечивает термическую стабильность глин при сохранении высокой удельной поверхности. Равномерное распределение столбиков между слоями глины приводит к образованию микропористой структуры, аналогичной цеолитам, а при использовании фиксирующих агентов больших размеров можно получить поры с размерами, большими чем у цеолитов. Катализаторы на основе таких материалов представляют несомненный интерес для решения ряда задач нефтехимии, в частности в гидрокрекинге крупных молекул углеводородов, размеры которых делают использование катализаторов на основе традиционных цеолитов неэффективным.

В качестве фиксирующих агентов традиционно применяют полигидроксокомплексы (ПГК) алюминия и хрома, поскольку разработанные методики синтеза позволяют получать ПГК довольно крупных размеров, использование которых приводит к значительному расширению слоев глины [1, 2]. Особый интерес представляют гетероядерные ПГК, поскольку совместный гидролиз двух различных по природе ионов металлов способен повлиять на состав и размеры ПГК. Кроме того, созданием мультиэлементных столбиков можно повысить термостабильность модифицированной глины [4].

Ионы железа по аналогии с алюминием и хромом также способны образовывать крупные поликатионы. Несмотря на то, что оксиды железа широко используются в качестве катализаторов в ряде каталитических процессов, исследования по синтезу и свойствам слоистых алюмосиликатов, модифицированных ПГК железа, заслуживают большего внимания.

Наряду с вышеизложенным известно, что добавки редкоземельных металлов используются как промоторы и компоненты сложных катализаторов в реакциях дегидрирования и дегидроциклизации и способны влиять на кинетику восстановления самого железа.

В данном разделе изучены адсорбционно-структурные свойства и термическая устойчивость монтмориллонита, фиксированного полигидроксокомплексами железа и ряда редкоземельных металлов.

Согласно литературным данным [3], растворение солей железа Fe (III) сопровождается на начальной стадии гидролизом с образованием частиц $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. При последующем гидролизе формируются дискретные сферические поликатионы, которые, в свою очередь, способны агрегироваться в цепочечные структуры, состоящие из 2–6 поликатионов. Состав ПГК зависит от pH среды и ионной силы раствора и является одним из факторов, определяющим изменение величины $S_{\text{уд}}$ в процессе прокаливания образца. Так, глины, интеркалированные поликатионами типа $(\text{FeO}_3(\text{OH})_4^{5+})$, сохраняют удельную поверхность после прокаливания при 550°C [5].

Известно, что с увеличением соотношения $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+}$ возрастает не только размер ПГК, но и его количество в составе модифицированного монтмориллонита. Поэтому первоначально мы ставили задачу получить полигидроксикомплексы (ПГК) металлов Ce, La, Y, In при соотношении $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+} = 2$ – максимально достижимым для Fe [18]. Однако, как показали результаты эксперимента, получить рассматриваемые металлы такого состава затруднительно, поскольку Y и La начинают выпадать в виде гидроксида уже при $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+} = 0,1$, Ce – при 0,4, In – при 0,65. По-видимому, объясняется это тем, что катионы Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} сильно гидролизуются в кислой области и уже при pH 2,5–3,0 в растворе преобладают ПГК строения $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$. С повышением pH происходит укрупнение частиц. Так, гидролиз индия, в частности, характеризуется образованием полимерных комплексов состава $[\text{In}(\text{OH})_2\text{In}]_n^{n+3}$. Гидроксиды рассматриваемых металлов образуются при довольно высоких значениях pH.

В табл. 5.12 представлены данные по изменению pH растворов гидроксикомплексов в зависимости от соотношения металлов-комплексообразователей Fe / Me.

При изменении содержания Fe^{3+} и Me^{3+} в растворе протекают два встречных процесса. С одной стороны, добавление 0,2 М раствора хлорида железа (III) в количестве 10 мол. % к эквивалентным растворам солей металлов приводит к снижению соответствующих им значений pH от 5,7–4,7 до 2,5–2,7 (табл. 5.12). Дальнейшее увеличение соотношения Fe / Me приводит к постепенному снижению pH до значения 2,1, характерного для индивидуального 0,2 М раствора хлорида Fe^{3+} . С другой – присутствие относительно небольших количеств ионов Me^{3+} (до 20 мол.%) в растворе соли железа приводит к росту pH и, следовательно, увеличению степени полимеризации и гидролиза ионов железа [3]. Подкисление растворов металлов,

наблюдаемое в первом случае, по-видимому, обусловлено образованием мостиковых связей с участием OH^- -групп между различными металлами-комплексообразователями [3].

Таблица 5.12

Значение pH 0,2 М индивидуальных растворов сульфатов Fe^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} и смешанных растворов при различном соотношении Fe / Me

| Металлы | pH | pH растворов при различном соотношении катионов металлов Fe / Me, мол. % | | | | |
|---------|-----|--|---------|---------|---------|---------|
| | | 10 / 90 | 25 / 75 | 50 / 50 | 75 / 25 | 90 / 10 |
| Ce | 5,7 | 2,5 | 2,3 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| In | 2,6 | 2,5 | 2,4 | 2,3 | 2,2 | 2,1 |
| Y | 4,8 | 2,7 | 2,6 | 2,5 | 2,3 | 2,2 |
| La | 4,7 | 2,7 | 2,5 | 2,3 | 2,2 | 2,1 |
| Fe | 2,1 | – | – | – | – | – |

На рис. 5.22 показана зависимость основности гидроксокомплексов $\text{OH}^- / (\text{Fe}^{3+} + \text{Me}^{3+})$ от соотношения металлов комплексообразователей в исходных растворах: Fe / In (1), Fe / Ce (2), Fe / La (3), Fe / Y (4).

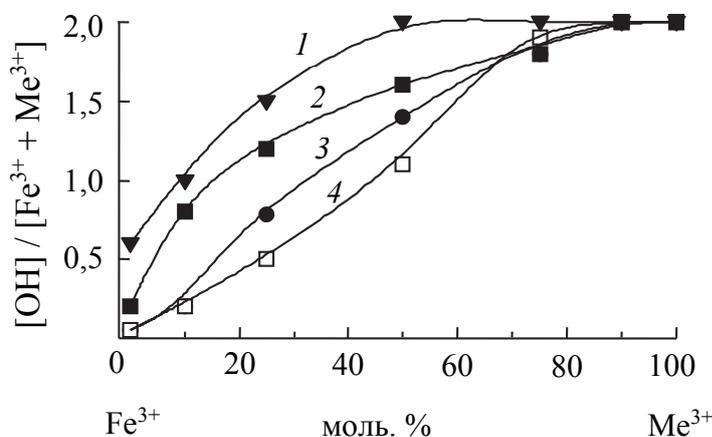


Рис. 5.22. Зависимость основности гидроксокомплексов $\text{OH}^- / (\text{Fe}^{3+} + \text{Me}^{3+})$ от соотношения металлов комплексообразователей в исходных растворах: 1 – Fe / In; 2 – Fe / Ce; 3 – Fe / La; 4 – Fe / Y

Более низкие по сравнению с исходными значения pH растворов металлов с добавками Fe^{3+} позволяют получать системы с высокими соотношениями $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+}$, особенно для Ce и In – 1,2 и

1,3 соответственно (при содержании Fe^{3+} 25 мол. %). Получение фиксирующих агентов, содержащих In со степенью основности равной 2, становится возможным уже при соотношении $\text{Fe} / \text{In} = 50 / 50$ мол. %, что связано с близостью индия и железа по кристаллохимическим и химическим свойствам. Для системы Fe–Ce комплекс с соотношением $\text{OH}^- / \text{Me}^{3+} = 2$ может быть получен при содержании железа не менее 75 мол. %, а для систем Fe–Y и Fe–La – только при 90 мол. %.

На рис 5.23 представлена зависимость первого базального отражения (d_{001}) образцов монтмориллонита, фиксированного ПГК металлов от различного соотношения Fe / Me. Обращает на себя внимание тот факт, что в данном случае количество щелочи не является определяющим фактором для получения крупных ПГК. Приведенные данные свидетельствуют о том, что для образцов монтмориллонита, модифицированных ПГК Y, In, La, параметр d_{001} равен 1,77, 1,73, 1,71 нм соответственно, что несколько больше значений d_{001} для образцов Fe-ФМ (1,65 нм) и Ce-ФМ (1,63 нм). Введение Fe в состав ПГК металла в количестве 10–25 мол. % приводит к уменьшению величины d_{001} на 0,05–0,06 нм для образцов Fe–Y, Fe–In, Fe–La и к увеличению на 0,14 нм для Fe–Ce.

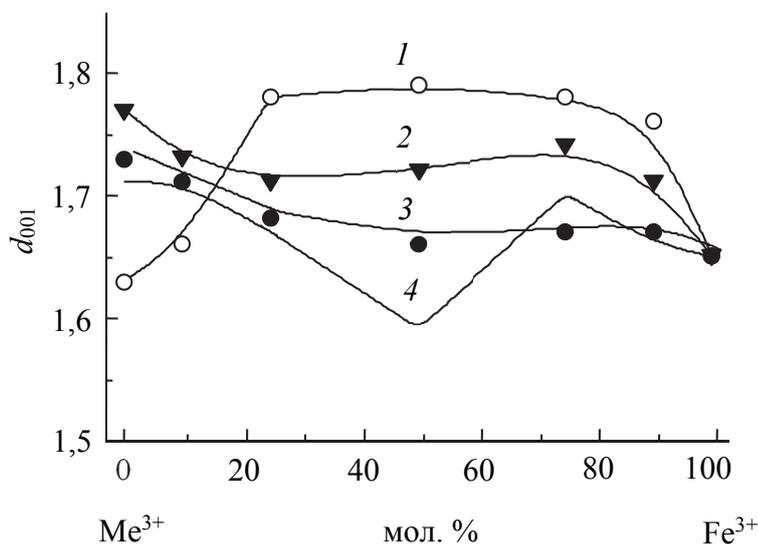
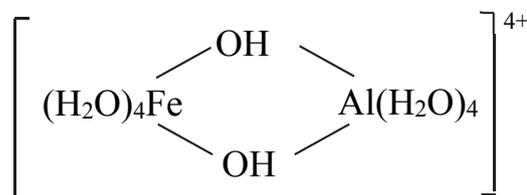


Рис. 5.23. Изменение первого базального отражения (d_{001} , нм) образцов монтмориллонита, модифицированных гидроксикомплексами Fe-Me, в зависимости от содержания металлов в составе гидроксикомплекса:

1 – для Fe–Ce; 2 – Fe–Y; 3 – Fe–In; 4 – Fe–La (4).

Температура термообработки образцов 120°C

Дальнейшие изменения в составе ПГК, направленные в сторону увеличения содержания железа до 75 мол. % и уменьшения содержания Y, In, La, до 25 мол. %, не приносят каких-либо существенных изменений в значения d_{001} модифицированных ими образцов монтмориллонита. Исключение составляет образец Fe-La. На кривой зависимости параметра d_{001} от состава Fe-La гидроксокомплекса наблюдается отчетливый минимум для систем, содержащих металлы в соотношении 1 / 1. Аналогичная зависимость d_{001} от состава ПГК описана в работе [10] для слоистых алюмосиликатов, фиксированных системами гидроксокомплексов Fe-Al. По мнению авторов, при указанных выше условиях происходит образование наиболее устойчивого гетероядерного гидроксокомплекса, имеющего структуру типа



Образование такого гидроксокомплекса сопровождается не только довольно заметным снижением pH, обусловленным образованием оловых связей между различными металлами-комплексобразователями, но и делает практически невозможным дальнейшую полимеризацию комплекса из-за трудностей с ориентацией моноядерных фрагментов по отношению к центрам полимеризации.

Аналогично, присутствие многозарядных катионов La^{3+} препятствует процессу полимеризации ПГК Th^{3+} . Вероятно, именно по этой причине и в нашем случае образцы монтмориллонита, фиксированные смешанными ПГК Fe и La, характеризуются наименьшим раздвижением слоев – значение d_{001} составляет 1,58 нм. Добавление In^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} к раствору Fe^{3+} приводит к увеличению параметра d_{001} модифицированных смешанными ПГК образцов от 1,65 до 1,66, 1,74, 1,78 нм.

Изотермы адсорбции бензола модифицированных образцов монтмориллонита имеют S-образный вид (тип H4 по классификации ИЮПАК) [11] с хорошо выраженной петлей гистерезиса, начинающейся вблизи относительных давлениях 0,2–0,3. Высокие значения величин сорбции в области малых относительных давлений указывают на наличие в их структуре значительного количества микропор. В то же время отчетливый гистерезис характерен для сорбентов с переходной пористостью. При P/P_s , близких к 1, наблюдается

резкий подъем сорбционной кривой, что указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 20 нм. Таким образом, образцы модифицированного монтмориллонита относятся к сорбентам с неоднородной пористой структурой.

Изменения удельной поверхности образцов в зависимости от условий получения и термообработки представлены на рис. 5.24.

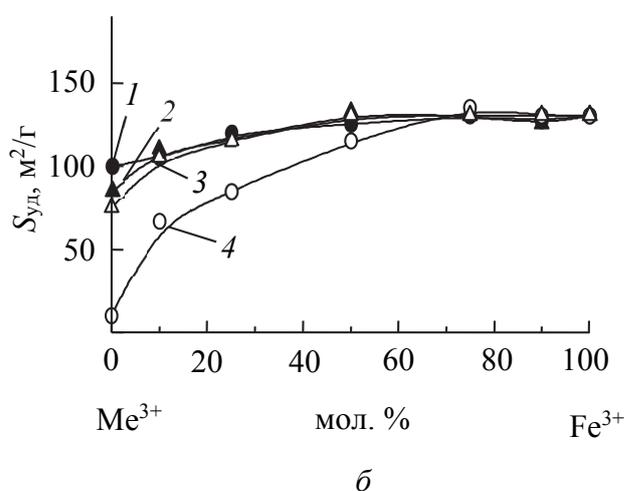
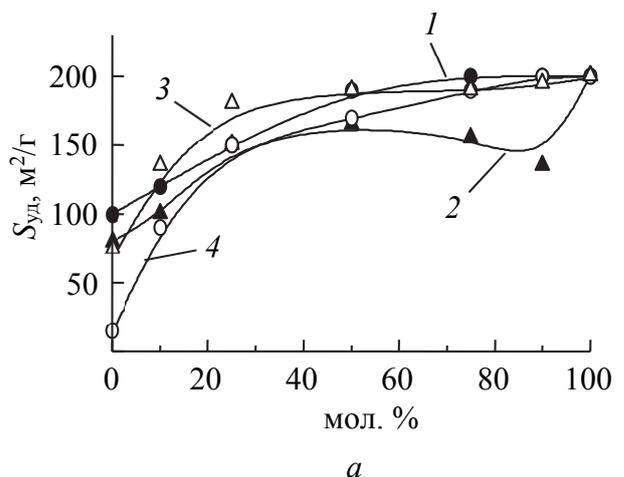


Рис. 5.24. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) образцов монтмориллонита, модифицированных гидрокомплексами Fe / Me, от содержания металлов в составе гидрокомплекса для In (1), Ce (2), La (3), Y (4).

Температура термообработки образцов 120 (а) и 550°C (б)

Зависимости значений $S_{уд}$ модифицированных образцов от состава ПГК, приведенные на рис. 5.24, близки друг к другу. После прокаливания при 550°C кривые для Fe-Me (Me-Ce, Y, In) при содержании

Fe от 10 до 100 мол. % практически совпадают. Следовательно, величина $S_{уд}$ не зависит от состава Fe-Me в интервале содержания Fe от 50 до 100 мол. % и лишь при уменьшении содержания Fe до 10 и 25 мол. % $S_{уд}$ снижается от 120 до 110 и 115 м²/г соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что повышение температуры прокаливания от 120 до 550°C снижает $S_{уд}$ Fe-Me от 180 до 120 м²/г, в то время как $S_{уд}$ Fe-Me (Me = In, Ce, La) не изменяется и составляет 100, 85, 75 м²/г соответственно.

Приведенные зависимости $S_{уд}$ и d_{001} от состава ПГК позволяют предположить, что при условии содержания Fe от 100 до 50 мол. % фиксирующие агенты близки по размерам гомоядерным комплексам железа, полученным в схожих условиях. Образцы монтмориллонита, модифицированные гетероядерными гидроксокомплексами Fe³⁺-Me³⁺, в процессе термообработки в интервале температур 120–550°C имеют достаточно высокие значения $S_{уд}$ при содержании в составе комплекса 40% ионов железа.

Полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных гидроксокомплексов железа и ряда редкоземельных металлов Ce, La, Y, In обладают высокими адсорбционными характеристиками и термостабильностью, что делает перспективным их использование в качестве сорбентов, катализаторов и носителей активных каталитических фаз.

Установлено, что модифицирование монтмориллонита гомо- и гетероядерных гидроксокомплексов железа приводит к повышению адсорбционных характеристик и термостабильности, а это делает перспективным их использование в качестве сорбентов, катализаторов и носителей активных каталитических фаз.

Литература

1. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.
2. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа / В. С. Комаров [и др.] // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 1. – С. 51–54.
3. Панасюгин, А. С. Сорбционные свойства органомодифицированных сорбентов на основе монтмориллонита, фиксированного

полигидроксикомплексами Fe (3+) / А. С. Панасюгин, Н. В. Китикова, Г. В. Бондарева // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 6. – С. 900–904.

4. Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония / В. С. Комаров [и др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1992. – № 2. – С. 8–11.

5. Монтмориллонит, интеркалированный смешанными олигомерными комплексами Fe-Ni / А. С. Панасюгин [и др.] // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 66, вып. 5. – С. 1030–1034.

6. Чудновская, О. Н. Гидроксильное комплексообразование хрома (3+) и железа (3+) при совместном присутствии в нейтральных и слабощелочных растворах / О. Н. Чудновская // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 3. – С. 7–10.

7. Радион, Е. В. Спектрофотометрическое исследование гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе хрома (3+) – железа (3+) – NO_3^- – H_2O / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1992. – № 3–4. – С. 7–13.

8. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства) / В. П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 178 с.

9. Верлинская, Р. М. Модифицирование монтмориллонита основными солями алюминия и исследование его адсорбционных свойств / Р. М. Верлинская, Ю. И. Тарасевич, Б. И. Черняк // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 2. – С. 169–172.

10. Радион, Е. В. Исследование механизма комплексообразования в системе Fe^{3+} – Al^{3+} – H_2O / Е. В. Радион, Т. Л. Залевская, А. К. Баев // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1994. – № 3. – С. 9–14.

11. Панасюгин, А. С. Влияние смешанных гидроксо-комплексов Fe-Al на пористую структуру монтмориллонита / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Н. П. Машерова // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, № 5 – С. 687–692.

12. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 653 с.

13. Baksh, M. S. A. Unique adsorption properties and potential energy profiles of microporous pillared clays / M. S. A. Baksh, R. T. Yang // AIChE Journal. – 1992. – Vol. 38, no. 9. – P. 1357–1368.

14. Розенгарт, М. И. Слоистые силикаты как катализаторы / М. И. Розенгарт, Г. М. Вьюнова, Г. В. Исагулянц // Успехи химии. – 1988 – Т. 57, вып. 2. – С. 204–227.

15. Малиновский, Е. К. Сорбция кислых и основных газов монтмориллонитом, модифицированным основными солями алюминия / Е. К. Малиновский, Ю. И. Тарасевич, В. Е. Дорошенко // ЖПХ. – Т. 66, № 2. – С. 277–282.

16. Панасюгин, А. С. Адсорбция аммиака и диоксида серы сорбентами на основе модифицированного монтмориллонита / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Г. В. Бондарева // ЖПХ. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 851–852.

17. Панасюгин, А. С. Удаление диоксида серы и аммиака из воздушной среды / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева, Н. П. Машерова // Metallurgia. – 2003. – Вып. 27. – С. 142–145.

18. Панасюгин, А. С. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева // Коллоидный журнал. – 2003. – № 3. – С. 520–523.

ГЛАВА 6

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТО-СТОЛБЧАТЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ И ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ



В последнее время возродился интерес к глинам как катализаторам различных процессов, осуществляемых в присутствии слоистых силикатов.

Глины, действующие в основном как кислотные катализаторы, инициируют разнообразные реакции углеводородов, такие как крекинг, β -элиминирование, сдвиг метильной группы и др.

Разработка новых методов модифицирования глин путем введения в их межслойное пространство полигидроксикомплексов многовалентных металлов открыла новые возможности создания катализаторов превращения высокомолекулярных соединений с кинетическим диаметром $> 0,9$ нм, которые присутствуют в тяжелых нефтяных фракциях. Большинство из этих реакций не изучены в присутствии других алюмосиликатов, включая цеолиты.

6.1. Цеолитсодержащие катализаторы алкилирования на основе НЦВМ и монтмориллонита со слоисто-столбчатой структурой

Одним из основных требований, предъявляемых к пористым материалам, используемым в каталитических процессах, является их высокая активность и селективность по отношению к продуктам реакций. Наиболее известными молекулярно-селективными катализаторами являются цеолиты, в которых размер пор превышает размер многих простых органических молекул. Примерами каталитических процессов, осуществляемых на цеолитах, могут служить селектаформинг, депарафинизация, изомеризация ксилолов, диспропорционирование толуола и конверсия метанола в бензол, алкилирование и др.

Однако стерические факторы в значительной мере ограничивают возможности кристаллических цеолитных структур.

Устранение указанного недостатка цеолитных материалов было осуществлено путем синтеза нового класса цеолитоподобных структур на основе природных алюмосиликатов слоистой структуры, раздвижения и фиксирования слоев глинистого минерала неорганическими модификаторами. В качестве последних использовались полигидроксосоединения различных металлов.

Полученные глины со слоисто-столбчатой структурой имеют высокие значения термостабильности, удельной поверхности и размеров каналов, образуемых слоями глинистых материалов, значительно превышающих размеры пор цеолитов, что повышает доступность активных центров внутренней поверхности алюмосиликатов для больших органических молекул. Как показано в работе [1], они могут быть использованы как катализаторы в некоторых органических реакциях, что с успехом применяется на практике. Однако, на наш взгляд, наиболее перспективным является использование указанных материалов как неорганических матриц в сочетании с различными цеолитами.

Исследования показали, что наиболее перспективными катализаторами *para*-селективного синтеза алкилароматических соединений являются высококремнеземные цеолиты типа НЦВМ и цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК), полученные на их основе [2, 3, 4]. Так, например, в реакции алкилирования толуола этиленом достигается селективность по *para*-этилтолуолу до 95 мас. % при полном отсутствии в продуктах *ortho*-изомера [5]. Установлено, что подавление побочных реакций в процессе алкилирования толуола этиленом – изомеризации, фрагментации, диспропорционирования и олигомеризации – связано как с селективным отравлением сильных кислотных центров внутри каналов цеолита и на внешней поверхности, так и с уменьшением пор цеолита и матрицы до размеров, ограничивающих образование переходных комплексов внутри них [6, 7]. В результате этого резко возрастает роль конфигурационной селективности, так как образование *para*-этилтолуола обычно контролируется концентрацией кислотных центров определенной природы и силы, расположенных внутри каналов цеолита и пор носителя. Ясно, что для достижения предельной *para*-селективности ЦСК необходимо повысить избирательность дезактивации сильных кислотных центров при одновременном сохранении внутрипористого пространства катализатора. Первое достигается целенаправленным модифицированием

ЦСК различными катионами и фосфором [2, 5], второе – путем подбора соответствующей матрицы, обладающей оптимальным размером пор и сорбционной емкостью. В работе [8] показано, что катализаторы, модифицированные хлористым литием и содержащие в качестве матрицы оксиды алюминия и циркония, характеризуются высокой *para*-селективностью и низким коксообразованием.

В источнике [9] отмечается возможность использования глин со слоисто-столбчатой структурой как в качестве самостоятельных контактов, так и в виде матрицы в ЦСК. Внедрение олигомерных катионов (алюминий, железо, цирконий и др.) в слоистые минералы позволяет зафиксировать слои глины на расстояниях 15–20 Å, что способствует повышению их сорбционной емкости и термостабильности. Такие структурно-деформированные алюмосиликаты могут быть использованы, на наш взгляд, в качестве матрицы при синтезе цеолитсодержащих катализаторов, используемых в конфигурационно-селективных реакциях, таких как алкилирование, изомеризация и др.

Настоящий раздел посвящен синтезу высокоселективных катализаторов алкилирования толуола этиленом на основе цеолита НЦВМ и монтмориллонита со слоисто-столбчатой структурой, модифицированных бором и фосфором.

Для получения катализаторов были взяты цеолит НЦВМ с мольным отношением $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, равным 42,3, полученный из NH_4 -формы прокаливанием при 550°C , а также монтмориллонитовая глина Асканского месторождения с фиксированной структурой в весовом соотношении цеолит / глина, равном 30 / 70, 50 / 50, 70 / 30.

Модифицирование глины осуществляли путем частичного замещения обменных катионов на полигидроксокомплексы алюминия в количестве 15 мг-экв Al на грамм глины [9]. Катализаторы получали путем тщательного перемешивания порошка НЦВМ с рассчитанным количеством слоисто-столбчатого монтмориллонита. Затем смесь формовали, сушили на воздухе, в сушильном шкафу (120°C) и, наконец, прокаливали при 550°C в течение 4 ч. Полученные таким образом образцы модифицировали 2,0–3,8 мас. % бора путем пропитки ЦСК концентрированным раствором борной кислоты с последующим их высушиванием и прокаливанием. Затем обработкой ЦСК раствором $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в образцы вводили 6,0–6,8 мас. % фосфора и вновь прокаливали при 550°C 4 ч. Состав полученных катализаторов, их адсорбционные и спектральные характеристики указаны в табл. 6.1.

Табл. 6.1

Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

| Катализатор | Адсорбционные характеристики | | | | Спектральные характеристики (ИК) | | | | Характеристическая энергия адсорбции, кДж/ моль |
|--|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|---|
| | V_s , см ³ /Г | $S_{уд}$, м ² /Г | $V_{мик}$, см ³ /Г | r_{cp} , Å | $D_{555} /$ D_{465} | Адсорбция Р _у 473 К | | | |
| | | | | | | Р _у , ммоль/Г | $D_b^{1449}/$ D_l^{1450} | СО, ммоль/Г | |
| Na-монтмориллонит | 0,089 | 65 | – | 27 | 0,878 | – | – | – | – |
| Al-монтмориллонит, 15 мг-экв Al ³⁺ /Г глины | 0,116 | 111 | 0,054 | 21 | 0,937 | 0,250 | 0,134 | 0,705 | 0,121 |
| НЦВМ ($n = 42,3$) | 0,124 | 200 | 0,095 | 12 | 0,653 | 0,597 | 2,14 | 3,19 | 0,194 |
| 70% НЦВМ – 30% Al-монтмориллонит | 0,132 | 199 | 0,094 | 13 | – | – | – | – | 0,184 |
| 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит | 0,128 | 168 | 0,065 | 15 | 0,738 | – | – | – | 0,145 |
| 30% НЦВМ – 70% Al-монтмориллонит | 0,126 | 145 | 0,065 | 17 | – | – | – | – | 0,135 |
| 70% НЦВМ – 30% Al-монтмориллонит + 2,3 В + + 6,2 Р | – | – | – | – | – | 0,113 | – | 2,03 | – |
| 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит + 2,0 В + + 6,0 Р | 0,064 | 88 | 0,032 | 14 | 0,567 | – | – | – | 0,107 |
| 30% НЦВМ – 70% Al-монтмориллонит + 2,3 В + + 6,8Р | – | – | – | – | – | 0,115 | – | – | – |

Кислотные свойства определяли в высоковакуумной ИК-установке с одновременной регистрацией спектров и величин адсорбции пиридина по методике [10].

Каталитические свойства образцов в реакции алкилирования толуола этиленом определяли в установке проточного типа при

атмосферном давлении, температуре 340–440°C, объемной скорости подачи толуола 1,3–1,8 ч⁻¹ и мольном отношении толуол / этилен, равном 1 / 1. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

На основании анализа рентгенодифракционных данных было установлено, что при введении в состав глинистого минерала монтмориллонита гидроксокомплексов алюминия происходит раздвижение пакетов минерала, о чем свидетельствует изменение первого базального отражения (d_{001}) с 9,6 Å у термообработанной глины до 17,5 Å у фиксированных образцов. При этом их сорбционная емкость возрастает в 1,5 раза, а удельная поверхность – более чем в 2 раза. Характерно, что фиксированная структура монтмориллонита со слоистой столбчатой природой не разрушается и после его прокаливания при 500–550°C. Причем высокая степень кристалличности синтезированных образцов, оцененная по отношению структурно-чувствительных полос D_{555} / D_{465} в ИК-спектрах, характерная для фиксированного монтмориллонита, сохраняется и в цеолитсодержащих катализаторах.

ИК-спектры адсорбированного пиридина показали, что фиксированная глина характеризуется повышенной по сравнению с естественным монтмориллонитом льюисовской кислотностью. Это обусловлено тем, что при дегидроксилировании глины (500°C) гидроксокомплексы алюминия являются источником координационно-ненасыщенных катионов алюминия – *L*-центров. Кроме того, внутренняя поверхность таких глин доступна для молекул пиридина. Следует отметить практически полное отсутствие в цеолитсодержащих катализаторах брэнстедовских кислотных центров. В то же время величина общей кислотности у таких образцов достаточно высока – 0,259 ммоль/г.

Анализ адсорбционно-структурных характеристик синтезированных катализаторов показывает, что по своим сорбционным свойствам структурно-фиксированный монтмориллонит существенно не отличается от смешанного с ним цеолита НЦВМ. Так, например, сорбционный объем, удельная поверхность ЦСК состава 70–50 мас. % цеолита и 30–50 мас. % монтмориллонита близки к аналогичным показателям чистого цеолита (табл. 6.1, рис. 6.1 и 6.2). Однако характеристическая энергия адсорбции наибольшая у цеолита, вследствие чего сила активных центров его поверхности выше, чем у фиксированного монтмориллонита или ЦСК. Отсутствие значительных различий структурных параметров цеолита и носителя положительно сказывается на активности и селективности полученных катализаторов.

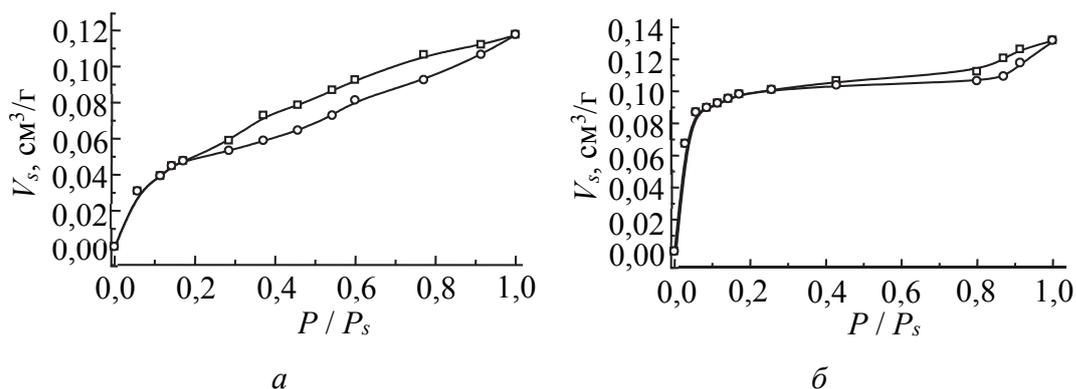


Рис. 6.1. Изотермы адсорбции паров бензола на исходных образцах, прокаленных при 550°C:
a – Al-монтмориллонит слоисто-столбчатой структуры;
б – цеолит НЦВМ

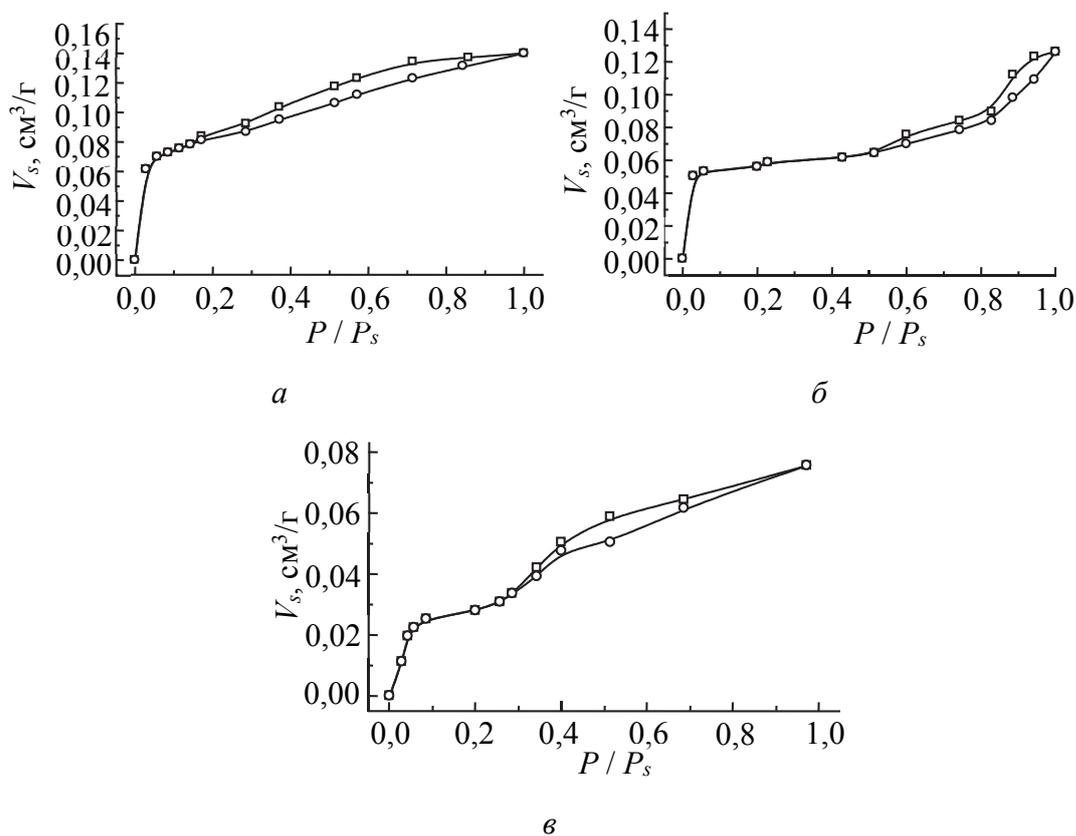


Рис. 6.2. Изотермы адсорбции паров бензола на модифицированных образцах, прокаленных при 550°C:
a – 70% НЦВМ – 30% Al-монтмориллонит слоисто-столбчатой структуры;
б – 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит слоисто-столбчатой структуры,
в – 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит слоисто-столбчатой структуры, модифицированный 2% бора и 6% фосфора

Данные, полученные при изучении каталитической активности цеолитсодержащих катализаторов в реакции алкилирования толуола этиленом, представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Каталитическая активность синтезированных
цеолитсодержащих катализаторов в реакции
алкилирования толуола этиленом**

| Катализатор | Условия опыта | | Содержание этилтолуола в алкилате, мас. % | Выход этилтолуолов на толуол, % | Конверсия толуола, % | Селективность образования этилтолуолов, % | Изомерный состав этилтолуолов, мас. % | | |
|---|---------------|-------------------------------|---|---------------------------------|----------------------|---|---------------------------------------|------|------|
| | T, °C | Об. скорость, ч ⁻¹ | | | | | n- | m- | o- |
| НЦВМ (n = 42,3) | 300 | 1,8 | 31,6 | 36,2 | 41,7 | 64,0 | 31,8 | 60,2 | 8,0 |
| Na-монтмориллонит | 420 | 1,3 | 3,1 | 3,1 | 2,9 | 90,0 | 67,4 | 19,9 | 12,7 |
| 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит + + 2,0 В + 6,0 Р | 400 | 1,3 | 15,0 | 15,6 | 12,2 | 96,3 | 100 | 0 | 0 |
| 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит + + 2,3 В + 6,2 Р | 400 | 1,3 | 18,0 | 18,7 | 14,4 | 98,3 | 99,3 | 0,7 | 0 |
| | 420 | 1,3 | 19,9 | 20,8 | 15,9 | 98,0 | 98,9 | 1,1 | 0 |
| 50% НЦВМ – 50% Al-монтмориллонит + + 3,7 В + 6,9 Р | 420 | 1,3 | 5,1 | 5,2 | 4,6 | 85,8 | 100 | 0 | 0 |
| 70% НЦВМ – 30% Al-монтмориллонит + + 2,3 В + 6,2 Р | 400 | 1,8 | 19,3 | 20,2 | 16,2 | 96,4 | 98,4 | 1,6 | 0 |
| 70% НЦВМ – 30% Al ₂ O ₃ + + 2,1 В + 6,0 Р | 340 | 1,8 | 29,9 | 32,6 | 25,6 | 93,8 | 88,4 | 10,3 | 1,3 |
| 70% НЦВМ + 30% Al ₂ O ₃ + + 2,3 В + 6,2 Р | 340 | 1,8 | 27,3 | 29,6 | 24,4 | 89,9 | 94,0 | 6,0 | 0 |

Окончание табл. 6.2

| Катализатор | Условия опыта | | Содержание этилтолуола в алкилате, мас. % | Выход этилтолуолов на толуол, % | Конверсия толуола, % | Селективность образования этилтолуолов, % | Изомерный состав этилтолуолов, мас. % | | |
|---|---------------|-------------------------------|---|---------------------------------|----------------------|---|---------------------------------------|------------|------------|
| | T, °C | Об. скорость, ч ⁻¹ | | | | | <i>n</i> - | <i>m</i> - | <i>o</i> - |
| 70% НЦВМ – 30% Al ₂ O ₃ + + 2,5 В + 6,2 Р | 340 | 1,8 | 28,8 | 31,3 | 25,0 | 92,8 | 89,7 | 10,0 | 0,3 |
| 70% НЦВМ – 30% Al-монтмориллонит + + 0,35 Li + + 3,0 Mg + 6,0 Р | 400 | 1,3 | 14,7 | 15,2 | 12,5 | 93,8 | 100,0 | 0,0 | 0,0 |
| 30% НЦВМ – 70% Al-монтмориллонит + + 2,6 В + 6,7 Р | 380 | 1,3 | 16,7 | 17,3 | 14,0 | 97,0 | 98,8 | 1,2 | 0,0 |

Из табл. 6.2 видно, что монтмориллонит со слоисто-столбчатой структурой неактивен в реакции алкилирования толуола, а чистый цеолит обладает низкой селективностью.

Это обусловлено, в первую очередь, отсутствием стерических ограничений внутри каналов цеолита и пор носителя, в результате чего происходит превращение *пара*-этилтолуола в *мета*- и *орто*-изомеры. Низкая активность монтмориллонита в данной реакции связана с практически полным отсутствием на его поверхности брэнстедовских кислотных центров.

Высокие показатели каталитических свойств цеолитсодержащих катализаторов были получены при модифицировании их бором (1,5–2,3 мас. %) и фосфором (6,0–6,6 мас. %). Как видно из табл. 6.2, для образца состава 50 мас. % НЦВМ и 50 мас. % фиксированного монтмориллонита, содержащего 2,0–2,3 мас. % В и 6,0–6,2 мас. % Р при 400°C и объемной скорости подачи толуола 1,3 ч⁻¹, содержание этилтолуолов в катализате составляет 15–18 мас. %. При этом этилтолуолы представлены практически одним *пара*-изомером (99,3–100 мас. %).

Учитывая, что *пара*-этилтолуол является наиболее ценным продуктом алкилирования, полученные результаты позволяют считать

слоисто-столбчатую монтмориллонитовую матрицу наиболее подходящей для осуществления данной реакции. Кислотность бор-, фосфорсодержащих ЦСК значительно ниже, чем у исходного НЦВМ и Al-монтмориллонита, что исключает превращение образующегося *para*-этилтолуола в *meta*- и *ortho*-изомеры. Замедляет данный процесс и сокращение размера каналов модифицированного ЦСК.

Интересно отметить, что при таком же содержании бора и фосфора в цеолитсодержащем катализаторе с алюмооксидной матрицей селективность по *para*-этилтолуолу не превышает 94,6 мас. % (табл. 6.2). Введение в состав катализаторов более 2,5 мас. % бора приводит к резкому падению их активности.

Частичная изомеризация *para*-этилтолуолов в *meta*-изомер на Al_2O_3 -цеолитсодержащем катализаторе объясняется наличием у оксида алюминия более крупных пор, не исчезающих в процессе обработки его борной кислотой и фосфатом аммония. Этого недостатка лишена модифицированная монтмориллонитовая матрица, обеспечивающая высокий выход *para*-продукта при использовании вместо бора и других промоторов, таких как литий и магний (табл. 6.2).

В работе [11] показано, что при пропитке цеолита ZSM-5 борной кислотой бор вначале локализуется преимущественно внутри его полостей и присутствует в виде борного ангидрида. ИК-спектры в структурной области подтверждают существование боросиликатной группировки $=B-O-Si\equiv$ (п.п. 930 см^{-1}), которая образуется в результате конденсации H_3BO_3 с B-центрами. В итоге уменьшается интенсивность полосы поглощения кислотных гидроксидов 3610 см^{-1} .

При более высоком содержании бора ($> 2,5$ мас. %) он локализуется не только внутри пор цеолита, но и на внешней поверхности кристаллов. Пропитка таких образцов фосфатанионами сопровождается образованием нерастворимых борофосфатов, которые могут не только закрывать входы в каналы цеолита, но и вызывать частичное разрушение его кристаллов и матрицы.

На снижение кристалличности образцов ЦСК, модифицированных бором и фосфором, указывает уменьшение отношения D_{555} / D_{465} (табл. 6.1).

В результате этого при содержании бора свыше 2,5 мас. % и фосфора свыше 6,7 мас. % резко снижается активность катализаторов. В то же время небольшие количества бора и фосфора уменьшают

кислотность исходного катализатора и повышают ситовую селективность образцов.

Образование боросиликатных группировок $=B-O-Si\equiv$ внутри пор способствует более регулярному и равномерному распределению бора на внутренней поверхности каналов цеолита, а при участии фосфора он становится менее подвижен, что обеспечивает стабильность работы катализаторов после их окислительной регенерации.

6.2. Адсорбционная и изомеризующая активность катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов и столбчатых монтмориллонитов

Реакция изомеризации *m*-ксилола протекает с высокой селективностью образования *n*- и *o*-изомеров на высококремнистых цеолитах типа ZSM, для которых характерны сильные кислотные центры и диаметр пор, близкий к размеру молекул ксилола [12]. Относительная дороговизна этих цеолитов ставит задачу нахождения иных матриц, не снижающих выхода целевых продуктов и не ухудшающих селективности процесса.

В связи с этим несомненный интерес представляет синтез смешанных катализаторов, содержащих цеолиты и столбчатые монтмориллониты [13]. Фиксированные олигомерными гидроксокатионами металлов глинистые минералы (столбчатые глины) изучены в качестве катализаторов во многих реакциях. Однако данные материалы проявляют наибольшую активность при 100–200°C, нестабильны при более высоких температурах. Повышение температуры до 500°C приводит к дегидроксилированию фиксированных глин, за счет чего снижаются их кислотность, адсорбционная емкость и каталитическая активность.

В данном разделе рассматривается влияние природы полигидрохсокомплексов циркония и железа, используемых для фиксации слоев глины и температуры предварительной обработки на адсорбционную способность и каталитическую активность смешанных катализаторов, полученных на основе декатионированных форм высококремнистых цеолитов ЦВК (НЦВМ) и феррьерита (НФ), а также Zr и Fe-столбчатых монтмориллонитов (Zr-СМ и Fe-СМ).

Образцы Zr-СМ и Fe-СМ во влажном состоянии смешивали с цеолитами НЦВМ ($x = 42,3$) и НФ ($x = 23,5$) в массовом соотношении цеолит / монтмориллонит, равном 1 / 1. Также получен образец 30% НЦВМ + 70% Zr-СМ. Полученные образцы высушивали при комнатной температуре в течение суток, затем проводили термообработку при 120, а после при 200, 220 и 500°C в течение 3 ч.

Каталитические свойства образцов, предварительно прокаленных при 500°C, исследовали в реакции изомеризации *m*-ксилола в проточной установке в интервале температур 250–500°C при объемной скорости подачи 1 ч⁻¹.

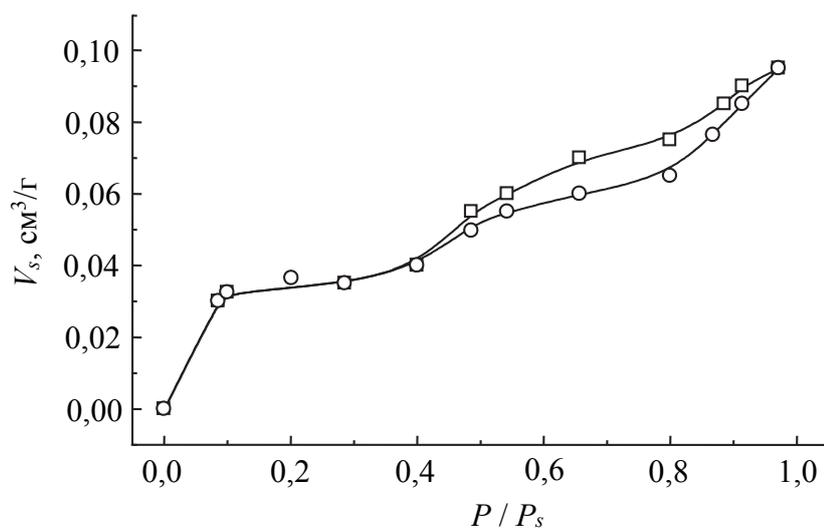
Из рентгеновских дифрактограмм образцов рассчитаны первые базальные отражения d_{001} . Для образца Zr-СМ, просушенного при 200°C, $d_{001} = 18,6 \text{ \AA}$, что указывает на внедрение тетрамерных гидроксокомплексов циркония в межслоевое пространство монтмориллонита, так как d_{001} немодифицированной глины составляет 9,6 Å. На дифрактограмме образца Zr-СМ, прокаленного при 500°C, первый дифракционный пик не выявляется. Для образца Fe-СМ, просушенного при 220°C, $d_{001} = 12,3 \text{ \AA}$, а для прокаленного при 500°C – 9,8 Å. При 480°C начинается разрушение структуры силикатных слоев Fe-фиксированной глины, что отражается на ее адсорбционных свойствах. В табл. 6.3 представлены данные по адсорбции бензола на смешанных Zr-содержащих катализаторах, на рис. 6.3 и 6.4 показаны изотермы сорбции бензола прокаленными образцами Zr-содержащих столбчатых монтмориллонитов и смешанными цеолитсодержащими образцами. Из данных табл. 6.3 и рис. 6.3, 6.4 видно, что прокаливание Zr-СМ при 500°C приводит к некоторому снижению его адсорбционного объема и удельной поверхности по бензолу. Характерно, что форма изотерм адсорбции бензола на Zr-содержащих образцах практически не изменяется с повышением температуры обработки. Изменяется лишь форма десорбционной ветви изотерм, что указывает на уменьшение объема мезопор образцов Zr-СМ и 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ, прокаленных при 500°C. Адсорбционные объемы и удельные поверхности этих образцов остаются достаточно высокими и составляют 0,120 и 0,095 см³/г и 153 и 116 м²/г для Zr-СМ (200°C) и Zr-СМ (500°C) соответственно.

Для смешанных цеолитсодержащих образцов значение удельной поверхности несколько выше за счет присутствия цеолитной фазы.

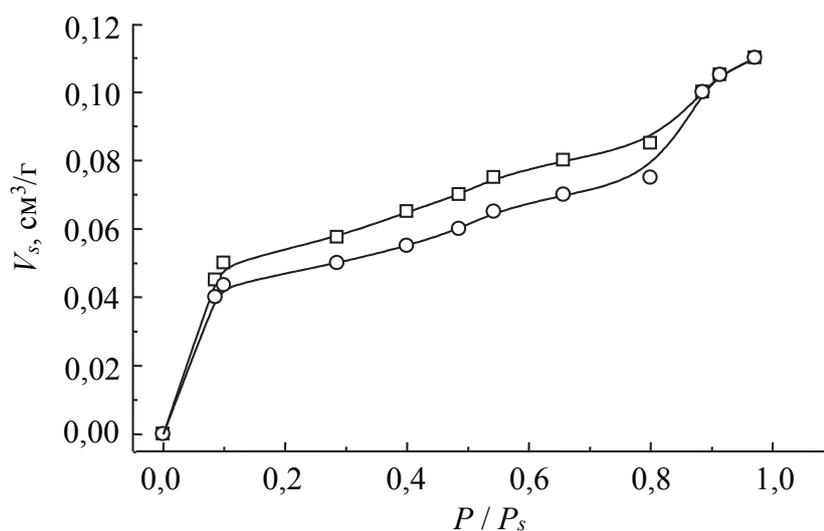
Таблица 6.3

Адсорбция бензола на смешанных Zr-содержащих катализаторах

| Катализатор | Адсорбция, см ³ /г, при P/P_s | | | $S_{уд}$, м ² /г |
|------------------------------|--|-------|-------|------------------------------|
| | 0,200 | 0,500 | 0,900 | |
| Zr-СМ (200°С) | 0,049 | 0,060 | 0,104 | 153 |
| Zr-СМ (500°С) | 0,032 | 0,055 | 0,080 | 116 |
| 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ (200°С) | 0,072 | 0,078 | 0,095 | 222 |
| 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ (500°С) | 0,070 | 0,075 | 0,090 | 204 |

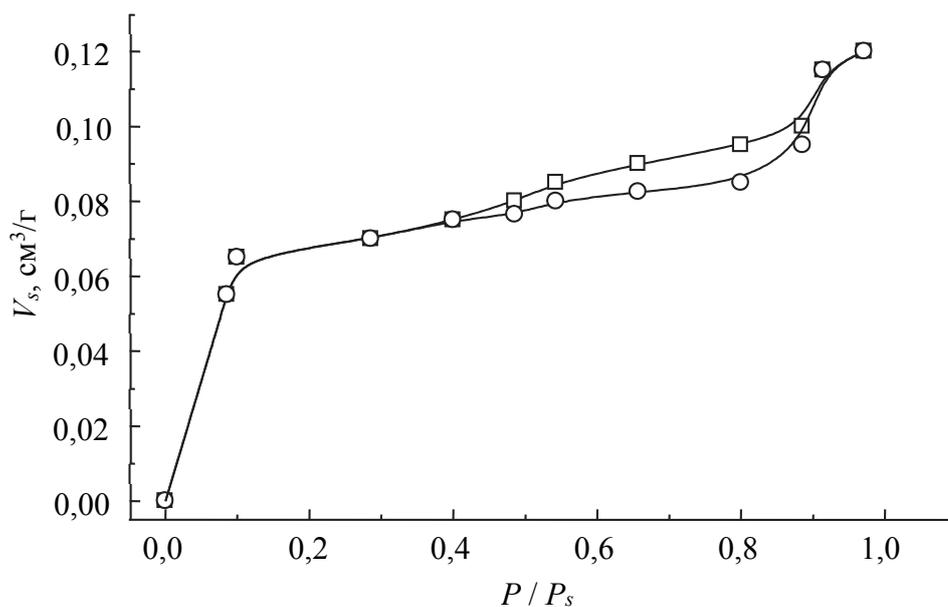


а

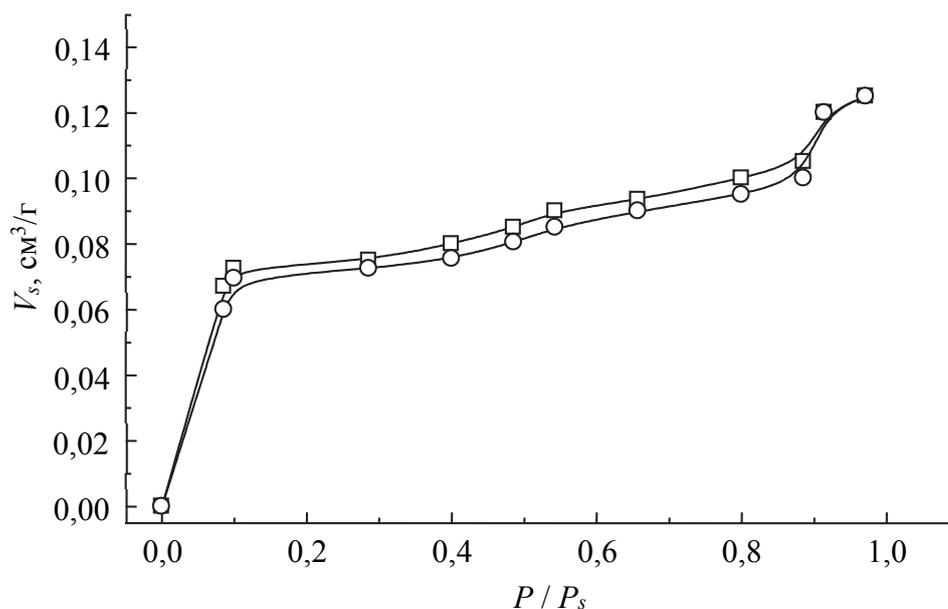


б

Рис. 6.3. Изотермы сорбции бензола на образцах:
 а – Zr-СМ (500°С); б – Zr-СМ (200°С)



a



б

Рис. 6.4. Изотермы сорбции бензола на образцах:

а – 50% Zr-СМ – 50% HЦВМ (500°C);

б – 50% Zr-СМ – 50% HЦВМ (200°C)

В табл. 6.4 и на рис. 6.5–6.7 представлены адсорбционно-структурные характеристики и изотермы сорбции бензола и *n*-гексана смешанными катализаторами на основе цеолита и Fe-фиксированного монтмориллонита.

Табл. 6.4

**Адсорбция бензола и *n*-гексана
на смешанных Fe-содержащих катализаторах**

| Катализатор | Адсорбция, см ³ /г, при P / P_s | | | $S_{уд}$, м ² /г |
|------------------------------|---|-------|-------|---------------------------------|
| | 0,2 | 0,5 | 0,9 | |
| Бензол | | | | |
| Fe-СМ (220°С) | 0,025 | 0,069 | 0,113 | 93 |
| Fe-СМ (500°С) | 0,015 | 0,034 | 0,106 | 52 |
| 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ (500°С) | 0,019 | 0,048 | 0,077 | 82 |
| <i>n</i>-Гексан | | | | |
| Fe-СМ (220°С) | 0,036 | 0,060 | 0,117 | 92 |
| Fe-СМ (500°С) | 0,015 | 0,052 | 0,116 | 56 |
| 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ (500°С) | 0,045 | 0,071 | 0,092 | 91 |

Дифрактограмма образца монтмориллонита, фиксированного железогидроксиокомплексом и просушенного при 220°С, показывает, что d_{001} для этого образца составляет 12,3 Å, а значение d_{001} для образца, прокаленного при 500°С, незначительно отличается от d_{001} исходной глины. Однако предельный сорбционный объем (V_s) этих образцов после термообработки сохраняется на довольно высоком уровне как по бензолу, так и по *n*-гексану (табл. 6.4 и рис. 6.5–6.7).

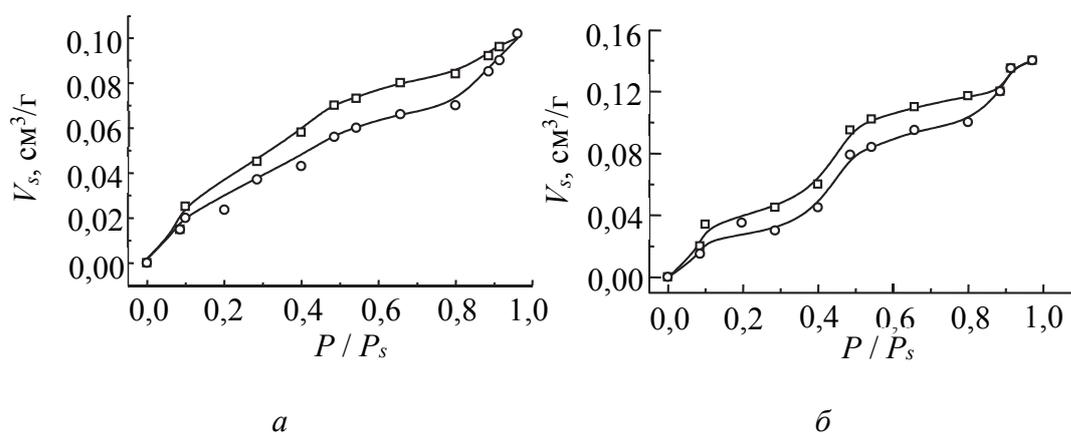


Рис. 6.5. Изотермы сорбции бензола на образцах:
а – Fe-СМ (500°С), б – Fe-СМ (220°С)

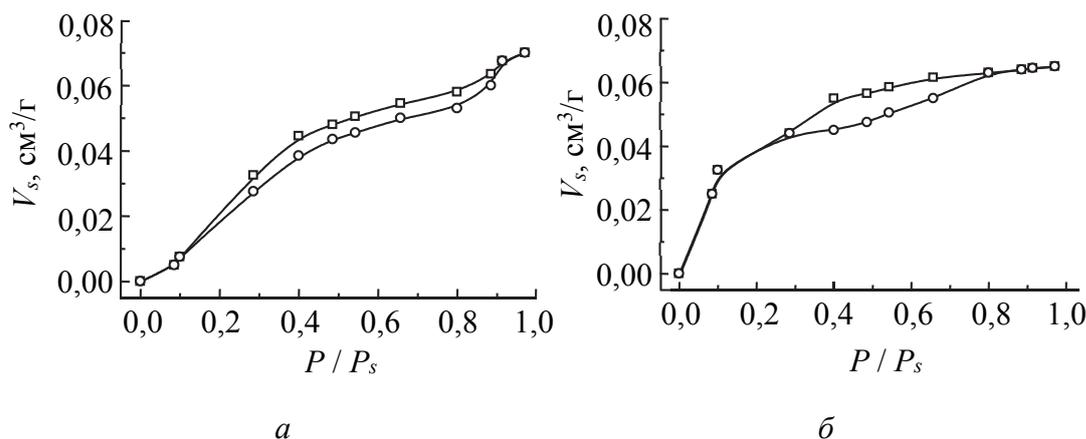


Рис. 6.6. Изотерма сорбции:
а – бензола на образце 50% Fe-СМ – 50% HЦВМ (500°C);
б – *n*-гексана на образце 50% Fe-СМ – 50% HЦВМ (500°C)

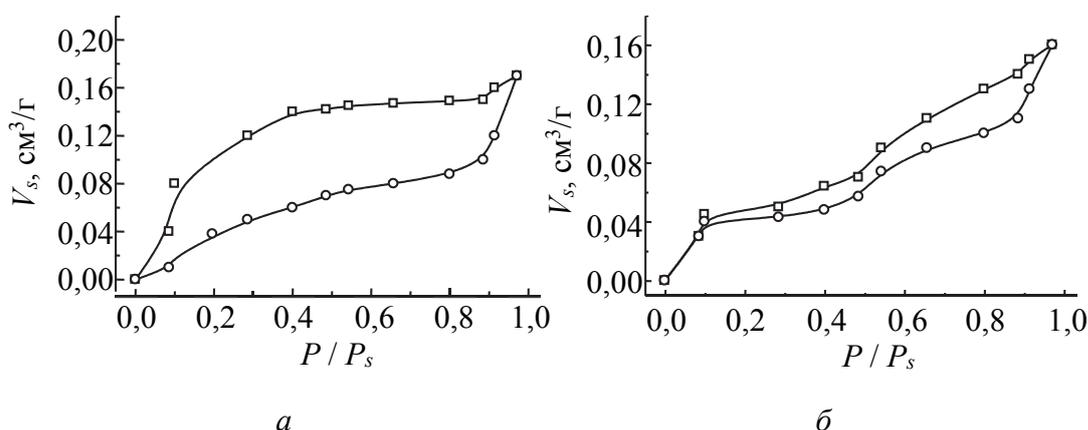


Рис. 6.7. Изотерма сорбции *n*-гексана на образцах:
а – Fe-СМ (500°C); *б* – Fe-СМ (220°C)

Так, значение V_s по бензолу образца Fe-СМ (220°C) равно 0,113 см³/г, а Fe-СМ (500°C) – 0,106 см³/г. Сорбционный объем по *n*-гексану этих образцов практически одинаков (0,117 и 0,116 см³/г). Величины $S_{уд}$ Fe-фиксированного образца монтмориллонита в зависимости от температуры обработки отличаются в 1,6–1,8 раза, что объясняется уменьшением объема микропор при прокаливании. Очевидно, с этим связана невысокая адсорбционная емкость образца 50% Fe-СМ–50% HЦВМ, прокаленного при 500°C.

Таким образом, данные адсорбционных исследований показывают, что на адсорбционно-структурные характеристики цеолитсодержащих катализаторов значительно влияет термостабильность

гидроксокомплексов металлов, фиксирующих силикатные слои монтмориллонита.

Каталитические свойства Zr- и Fe-содержащих смешанных катализаторов, прокаленных при 500°C, изучены в реакции изомеризации *m*-ксилола. Такая температура предварительной обработки выбрана в связи с необходимостью проведения регенерации катализаторов превращения углеводородов.

Данные по результатам изомеризации *m*-ксилола на смешанных Fe- и Zr-содержащих катализаторах представлены в табл. 6.5. Активность (степень превращения *m*-ксилола) смешанных катализаторов ниже активности исходных цеолитов НЦВМ и НФ, что обусловлено незначительной активностью Zr- и Fe-столбчатых монтмориллонитов. Последние неактивны до 430°C, а в области температур 430–520°C их активность не превышает 4%.

Таблица 6.5

**Состав катализата изомеризации *m*-ксилола
на смешанных Fe- и Zr-содержащих образцах
при различной температуре**

| Образец | Содержание углеводородов (мас. %) | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|--------|--------|------------|------------------|------------------|------------------|-------------|-----------------|
| | Температура реакции, °С | Алифатические | Бензол | Толуол | Этилбензол | <i>n</i> -ксилол | <i>m</i> -ксилол | <i>o</i> -ксилол | Этилтолуолы | Триметилбензолы |
| Zr-СМ (500°C) | 460 | – | 0,1 | – | 2,5 | 4,3 | 88,3 | 4,8 | – | – |
| | 520 | 0,1 | 0,3 | 0,6 | 1,8 | 5,4 | 86,6 | 5,2 | – | – |
| 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ (500°C) | 375 | 0,2 | 1,5 | 6,1 | – | 21,3 | 46,1 | 9,7 | 0,1 | 5,0 |
| | 450 | 0,3 | 2,1 | 23,5 | – | 16,8 | 36,2 | 4,77 | 0,5 | 5,9 |
| 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ (500°C) | 285 | – | 0,2 | 1,4 | 1,5 | 10,9 | 78,6 | 7,3 | – | 0,1 |
| | 330 | 0,1 | 0,9 | 2,3 | 1,0 | 21,7 | 54,5 | 19,1 | – | 4,0 |
| | 450 | 0,6 | 2,2 | 23,9 | – | 14,3 | 40,9 | 12,7 | 0, | 5,1 |
| | 505 | 0,9 | 6,4 | 32,3 | – | 12,4 | 28,7 | 12,6 | 0,5 | 6,2 |
| Fe-СМ (500°C) | 490 | 0,1 | 0,1 | 1,4 | 1,6 | 3,2 | 88,1 | 4,7 | 0,1 | 0,7 |
| 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ (500°C) | 265 | – | 0,1 | 0,8 | 1,3 | 9,1 | 81,7 | 7,0 | – | – |
| | 390 | 0,4 | 1,5 | 8,7 | – | 17,8 | 52,0 | 17,0 | 0,1 | 2,5 |
| | 440 | 0,6 | 1,8 | 22,2 | – | 16,5 | 37,7 | 16,4 | 0,4 | 3,8 |
| 50% Fe-СМ – 50% НФ (500°C) | 395 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 1,4 | 4,9 | 88,1 | 4,6 | – | 0,1 |
| | 430 | 0,1 | 0,6 | 1,8 | 0,9 | 9,6 | 79,3 | 7,0 | – | 0,7 |

Рис. 6.8–6.11 иллюстрируют зависимость от температуры активности и селективности изомеризации ксилола, выхода *орто*- и *пара*-ксилола при проведении процесса на индивидуальных образцах Zr-СМ и НЦВМ и на смешанных образцах 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ и 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ.

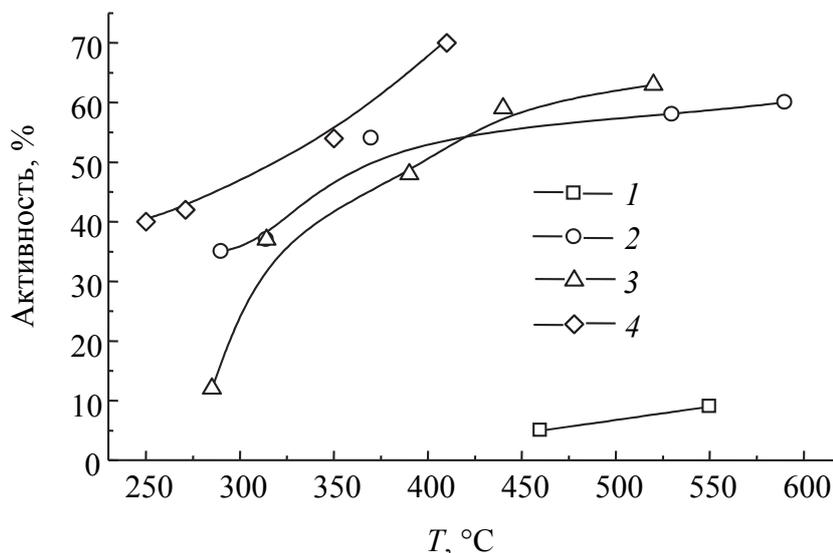


Рис. 6.8. Зависимость активности изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – Zr-СМ (500°C); 2 – 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ; 3 – 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ; 4 – НЦВМ

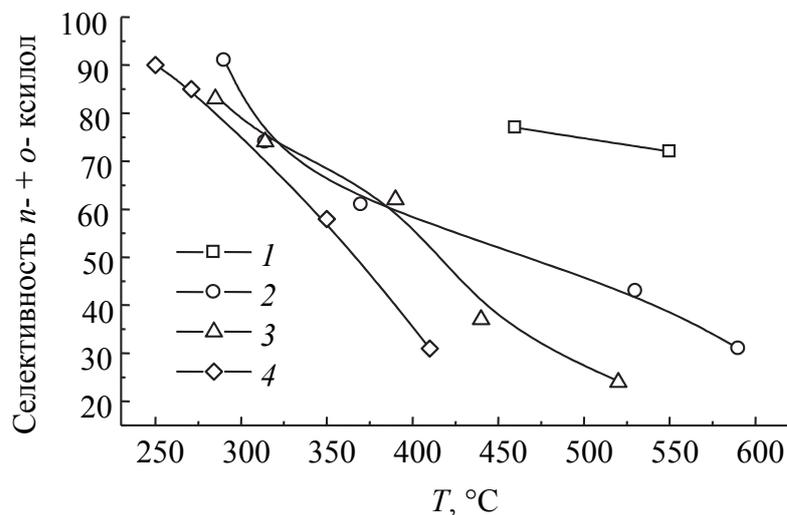


Рис. 6.9. Зависимость селективности изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – Zr-СМ (500°C); 2 – 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ; 3 – 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ; 4 – НЦВМ

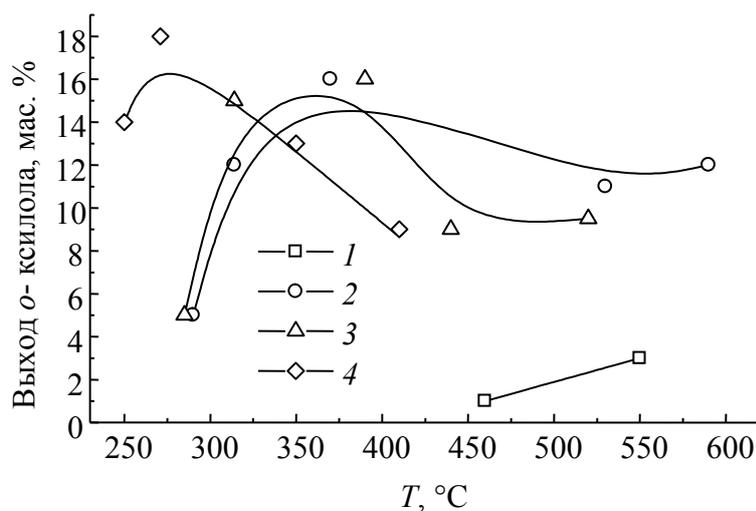


Рис. 6.10. Зависимость выхода *o*-ксилола при изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – Zr-СМ (500°C); 2 – 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ; 3 – 50 % Zr-СМ – 50% НЦВМ; 4 – НЦВМ

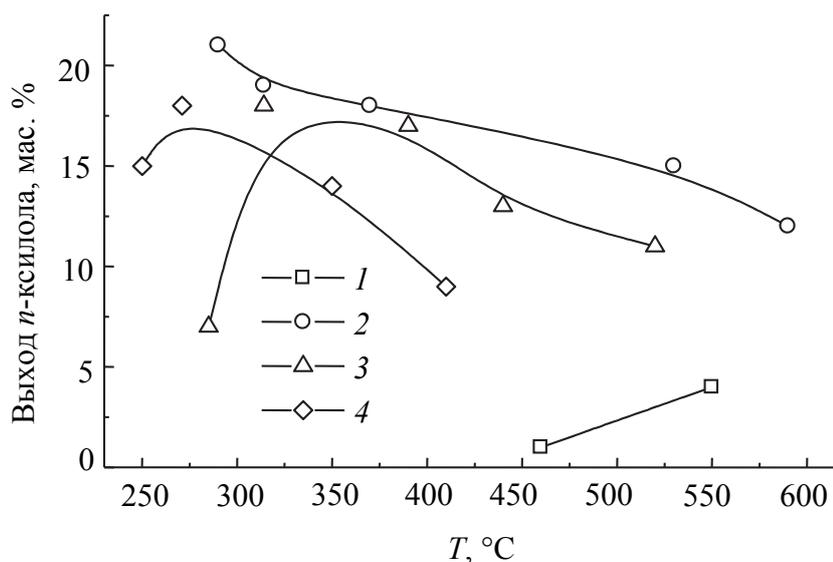


Рис. 6.11. Зависимость выхода *p*-ксилола при изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – Zr – СМ (500°C); 2 – 70% Zr-СМ – 30% НЦВМ; 3 – 50 % Zr-СМ – 50% НЦВМ; 4 – НЦВМ

Катализаторы, содержащие 50 и 70 мас. % Zr-столбчатого монтмориллонита, имеют практически одинаковую активность (рис. 6.8–6.11), которая растет с повышением температуры за счет реакции диспропорционирования *m*-ксилола.

Выходы *n*- и *o*-ксилолов в интервале температур 320–500°C на этих катализаторах равны и при 320–400°C несколько выше, чем на исходном цеолите НЦВМ. Это связано с увеличением селективности образования *n*- и *o*-изомеров на смешанных образцах. Следовательно, Zr-столбчатый монтмориллонит, выполняя роль матрицы в смешанных катализаторах, вносит значительный вклад в выход целевых продуктов, что обеспечивается за счет его цеолитоподобной развитой пористой структуры, способствующей оптимальной диффузии молекул реагента и продуктов реакции в порах кристаллов цеолита.

Для смешанного катализатора, полученного на основе Fe-столбчатого монтмориллонита и цеолита НЦВМ, наблюдается аналогичная картина. Результаты изомеризации ксилола на смешанных катализаторах, содержащих Fe-столбчатый монтмориллонит и цеолит, представлены на рис. 6.12–6.15. Образец 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ имеет более низкую активность, чем цеолит НЦВМ, однако за счет повышения селективности выход *n*-ксилола на смешанном образце находится на уровне цеолита НЦВМ.

Как и Zr-СМ (500°C), Fe-СМ (500°C) имеет незначительную активность. Следовательно, высокий выход целевых продуктов на образце 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ обеспечивает матрица – Fe-столбчатый монтмориллонит несмотря на то, что адсорбционные параметры этого образца значительно ниже, чем образца 50% Zr-СМ – 50% НЦВМ. Иная закономерность наблюдается при рассмотрении данных по изомеризации *m*-ксилола на образце, полученном на основе Fe-столбчатого монтмориллонита и декатионированной формы феррьерита (рис. 6.12–6.15). Активность и селективность образца 50% Fe-СМ – 50% НФ значительно ниже, чем исходного НФ и выход *n*- и *o*-изомеров не достигает значений, полученных на НФ. Смешанные образцы 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ и 50% Fe-СМ – 50% НФ получены с использованием Fe-столбчатого монтмориллонита одного приготовления и их термообработка проходила одновременно. Следовательно, разное поведение следует связывать не с условиями их приготовления, а с другими различиями в их свойствах, в первую очередь с молекулярно-ситовой селективностью. У феррьерита диаметр входов в каналы равен $4,3 \times 5,5 \text{ \AA}$, у цеолита ЦВМ – $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, т. е. феррьерит имеет более узкие поры, чем ЦВМ. В результате снижается активность, селективность и выход *n*- и *o*-ксилолов на смешанном катализаторе, содержащем феррьерит.

При регенерации смешанных Fe-содержащих катализаторов наблюдается самопроизвольное повышение температуры на 50–60°C в начале подачи воздуха на катализатор, указывающее на участие оксидных соединений железа («столбиков») в окислении кокса.

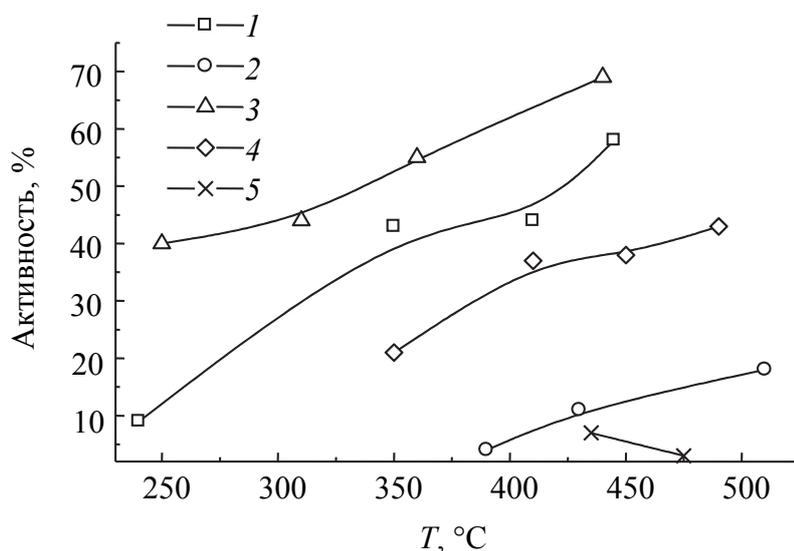


Рис. 6.12. Зависимость активности изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – НФ; 2 – 50% Fe-СМ – 50% НФ; 3 – НЦВМ; 4 – 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ; 5 – Fe-СМ (500°C)

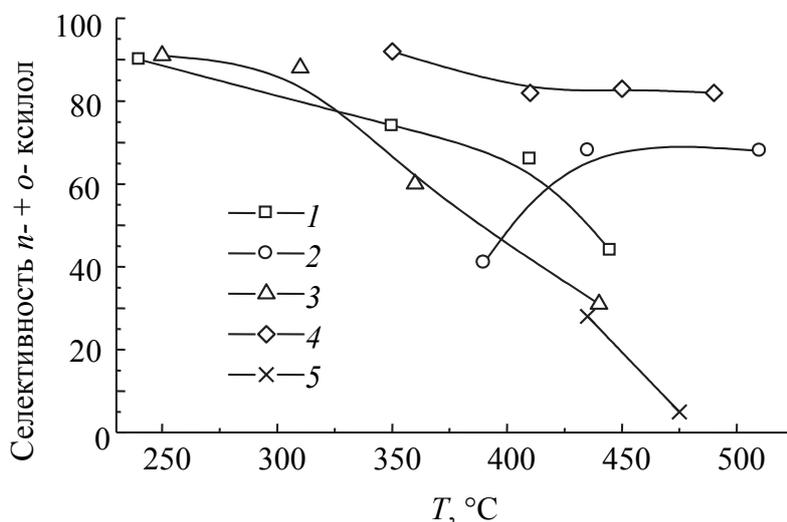


Рис. 6.13. Зависимость селективности изомеризации ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – НФ; 2 – 50% Fe-СМ – 50% НФ; 3 – НЦВМ; 4 – 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ; 5 – Fe-СМ (500°C)

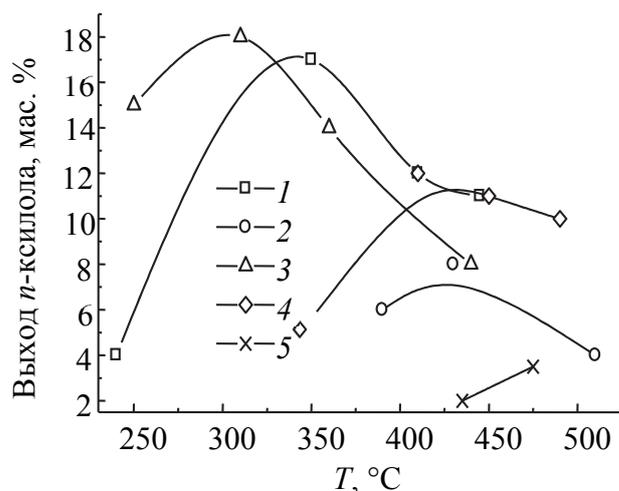


Рис. 6.14. Зависимость выхода *p*-ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – НФ; 2 – 50% Fe-СМ – 50% НФ; 3 – НЦВМ; 4 – 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ; 5 – Fe-СМ (500°C)

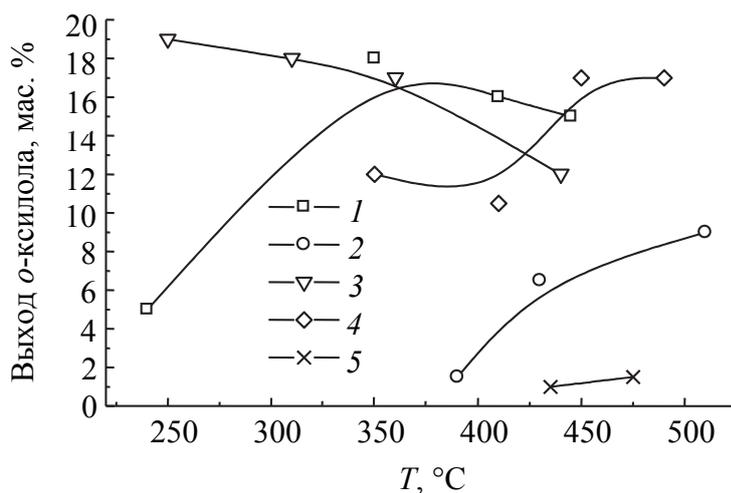


Рис. 6.15. Зависимость выхода *o*-ксилола от температуры проведения процесса для образцов: 1 – НФ; 2 – 50% Fe-СМ – 50% НФ; 3 – НЦВМ; 4 – 50% Fe-СМ – 50% НЦВМ; 5 – Fe-СМ (500°C)

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что свойства цеолитсодержащих катализаторов в значительной мере определяются свойствами глинистой матрицы (монтмориллонит со слоисто-столбчатой структурой), которая вносит ощутимый вклад в выход целевых продуктов за счет ее развитой цеолитоподобной пористой структуры, способствующей оптимальной диффузии молекул реагента и продуктов реакции в порах кристаллов цеолита.

Наиболее перспективными материалами, предназначенными для глубокого окисления органических веществ, являются композиционные адсорбенты-катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа НЦВК. Кислотность и пористая структура цеолитсодержащих композиционных адсорбентов-катализаторов определяется составом и соотношением цеолита и матрицы, изменение которых позволяет регулировать их сорбционные и каталитические свойства. При этом немаловажное значение приобретает выбор максимально эффективных и стабильных матриц, которые в составе цеолитсодержащих композиционных адсорбентов-катализаторов, помимо обеспечения механической прочности в качестве связующего, должны выполнять самостоятельную функцию, направленную на повышение эффективности сорбционных и каталитических процессов. Наиболее перспективным для этих целей является применение модифицированных алюмосиликатов с фиксированной слоисто-столбчатой структурой.

Литература

1. Алкилирование толуола этиленом в присутствии катализаторов на основе цеолитов пентасила / Я. И. Исаков и [др.] // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27, № 6. – С. 766–775.
2. Ионе, К. Г. Органический синтез на цеолитных катализаторах / К. Г. Ионе // Изв. СО АН СССР. – 1990. – Вып. 3. – С. 103–119.
3. Комаров, В. С. Газофазное алкилирование толуола этиленом на модифицированных высококремнеземных цеолитах типа ЦВМ / В. С. Комаров, Е. А. Степанова, Л. П. Ширинская // Докл. АН БССР. – 1991. – Т. 35, № 1. – С. 56–59.
4. Kaeding, W. W. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene / W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Uoung // Journal Catal. – 1981. – Vol. 67, no. 1. – P. 159–174.
5. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе / Я. И. Исаков и [др.] // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 3. – С. 291–325.
6. Газофазное алкилирование толуола этиленом на модифицированных высококремнеземных цеолитах типа ЦВМ / Е. А. Степанова и [др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1990. – № 4. – С. 17–23.
7. Влияние лития на *para*-селективные свойства цеолитсодержащих катализаторов в реакции алкилирования толуола этиленом /

Е. А. Степанова и [др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1993. – № 2. – С. 17–20.

8. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.

9. Одновременное ИК-спектроскопическое и гравиметрическое определение сорбции пиридина окисными катализаторами / Е. А. Степанова и [др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 1979. – Т. 31, № 6. – С. 1023–1028.

10. Sayed, M. B. The effect of modification with boron on the catalytic activity and selectivity of HZSM-5 / M. B. Sayed // Journal Catal. – 1986. – Vol. 101, no. 1. – P. 43–55.

11. Миначев, Х. М. Превращение ксилолов в присутствии цеолитов с высоким соотношением $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ / Х. М. Миначев // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.

12. Изучение каталитических свойств системы цеолит – монтмориллонит со столбчатой структурой в реакции изомеризации *m*-ксилола / Л. Н. Малашевич [и др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1993. – № 4. – С. 51–54.

13. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа / В. С. Комаров [и др.] // Коллоидный журн. – 1995. – Т. 57, № 1. – С. 51–54.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ



Рассмотрена динамика добычи бентонитовых глин с 1991 г. по настоящее время, определены сферы применения и основные технологические процессы, в которых используются бентонитовые глины, сделан сравнительный анализ химического и фазового составов для глин различных месторождений, а также проведена оценка доли использования бентонитовых глин в различных областях для Беларуси, России и Украины.

Показано, что одной из важнейших проблем при проведении сорбционных и каталитических процессов является снижение активности адсорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов из-за уменьшения размеров поверхности. Поэтому поиск новых модификаторов, определение механизма их действия на пористую структуру и термическую стабильность позволит расширить границы применения данных материалов. В этой связи проведен цикл исследований по изучению влияния интеркалирования монтмориллонита биядерными комплексами на основе железа (3+).

Состоянию гидролизированных форм переходных металлов до недавнего времени уделялось крайне мало внимания. Большой толчок исследованиям в данной области дал открытый в 70-е гг. XX в. новый класс веществ, который называют столбчатыми слоистыми силикатами (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами. Эти вещества относятся к соединениям внедрения. Интерес, проявленный к изучению гидролизированных форм, обусловлен тем, что природа иона-комплексобразователя, концентрации реагентов, степень основности n (количество OH^- -групп, приходящихся на один ион Me^{n+}) оказывают большое влияние на свойства получаемых материалов.

Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных адсорбентов и катализаторов составили главным образом природные монтмориллониты, сшитые неорганическими полигидроксикомплексами переходных металлов.

Установлено, что модифицирование монтмориллонита гомо- и гетероядерными гидроксикомплексами железа приводит к повышению адсорбционных характеристик и термостабильности, что делает

перспективным их использование в качестве сорбентов, катализаторов и носителей активных каталитических фаз.

Показано, что при модифицировании монтмориллонита растворами, содержащими гидроксокомплексы Al, Fe и Zr в количестве 5, 10, 15, 20, 25 мг-экв Me^{n+} /г глины, по сравнению с исходным образцом адсорбционно-структурные параметры заметно увеличились с d_{001} 9,2 Å, $S_{уд}$ 65 м²/г, V_s 0,086 см³/г до 15,57–20,36 Å, 96–207 м²/г, 0,107–0,213 см³/г соответственно.

При изучении распределения объема переходных пор по диаметрам наблюдается два четко выраженных максимума, лежащих в областях 40–50 и 70–80 Å.

Установлено, что условия синтеза железомодифицированного монтмориллонита оказывают существенное влияние на термостабильность его пористой структуры. При этом характер изменения удельной поверхности образцов, прокаленных при 550°C и 800°C, в зависимости от любого из варьируемых параметров остается таким же, как и для сорбентов, термообработанных при 120°C. Различия носят лишь количественный характер. При этом отметим, что оптимизация условий синтеза позволяет получить образцы, обладающие высокой величиной $S_{уд}$ даже после прокаливания их при 800°C (50–76 м²/г).

В ходе проведения исследований по эффективности извлечения фенола из сточных вод установлено, что для получения органомодифицированного сорбента на основе столбчатого железосодержащего монтмориллонита с наилучшими сорбционными свойствами по отношению к фенолу необходимо модифицировать его раствором, содержащим бромид цетилпиридиния из расчета 5 ммоль на 1 г глины.

Показано, что образцы, модифицированные 5–10 мг-экв (Fe-Zr)/г глины, имеют $S_{уд}$ 148–160 м²/г и объем микропор 0,05–0,06 см³/г, при содержании комплекса в образце в количестве 15–20 мг-экв (Fe-Zr)/г глины аналогичные параметры составляют 270–300 м²/г и 0,10–0,11 см³/г. Это свидетельствует о присутствии значительного количества микропор в структуре синтезированных материалов. Сорбционная емкость поглощения синтезированных смешанных образцов при термообработке не претерпевает существенных изменений, вплоть до температуры 600°C.

Представленные данные показывают, что с увеличением количества полигидроксокомплексов Fe-Ni в растворе с 5 мг-экв/г до 20 мг-экв/г величина $S_{уд}$ модифицированного монтмориллонита

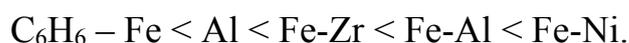
повышается почти в 1,6 раза (от 125 м²/г до 207 м²/г). При этом сорбционный объем пор изменяется незначительно и независимо от концентрации введенных комплексов Fe-Ni в интервале 400–800°C наблюдается плато для $S_{уд}$ и V_s , что может служить доказательством высокой термостабильности образцов в данной области.

Проведенные исследования показали, что модифицирование глины смешанными олигомерными полигидроксикомплексами железа-хрома позволяет существенно повысить их адсорбционно-структурные характеристики и термостабильность.

Установлено, что при использовании смешанных олигомерных комплексов для фиксации слоев глины наряду с такими параметрами синтеза монтмориллонитов со слоисто-столбчатой структурой, как концентрация глинистой суспензии, количество комплекса, его основность, большое влияние на физико-химические свойства получаемых образцов оказывает соотношение между металлами-комплексобразователями.

При использовании в качестве модификаторов комплексов с меняющимся соотношением Al / Fe наблюдается одна особенность: повышение содержания Fe в составе смешанных гидроксокомплексов приводит к увеличению V_s образцов от 0,07 см³/г (Al / Fe = 90 / 10) до 0,15 см³/г (Al / Fe = 10 / 90) при 800°C.

Сравнение поглотительной способности образцов по отношению к газам в зависимости от природы модифицирующего агента позволяет поместить их в следующие ряды:



Зависимости значений $S_{уд}$ модифицированных образцов от состава ПГК близки друг к другу. После прокаливания при 550°C кривые для Fe-Me (Me-Ce, Y, In) при содержании Fe от 10 до 100 мол. % практически совпадают. Следовательно, величина $S_{уд}$ не зависит от состава Fe-Me в интервале содержания Fe от 50 до 100 мол. % и лишь при уменьшении содержания Fe до 10 и 25 мол. % $S_{уд}$ снижается от 120 до 110 и 115 м²/г соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что повышение температуры прокаливания от 120 до 550°C снижает $S_{уд}$ образцов от 180 до 120 м²/г.

Приведенные зависимости $S_{уд}$ и d_{001} от состава ПГК позволяют предположить, что при условии содержания Fe от 100 до 50 мол. %

фиксирующие агенты близки по размерам гомоядерным комплексам железа, полученным в схожих условиях. Образцы монтмориллонита, модифицированные гетероядерными гидроксокомплексами Fe^{3+} - Me^{3+} , в процессе термообработки в интервале температур 120–550°C имеют достаточно высокие значения $S_{\text{уд}}$ при содержании в составе комплекса 40 мол. % ионов железа.

Показано, что разработка новых методов модифицирования глин путем введения в их межслойное пространство полигидроксокомплексов многовалентных металлов открыла новые возможности создания катализаторов превращения высокомолекулярных соединений с кинетическим диаметром $> 0,9$ нм, которые присутствуют в тяжелых нефтяных фракциях.

СОДЕРЖАНИЕ



| | |
|---|-----------|
| Предисловие | 3 |
| Литература | 6 |
| 1. Объемы добычи, характеристики месторождений и сферы использования бентонитовых глин | 7 |
| Литература | 21 |
| 2. Регулирование пористой структуры слоистых силикатов | 23 |
| 2.1. Глины, фиксированные органическими веществами | 24 |
| 2.2. Глины, фиксированные элементарно-органическими соединениями | 25 |
| 2.3. Минерально-органические глины | 27 |
| 2.4. Глины, сшитые неорганическими полигидроксокатионами | 27 |
| 2.4.1. Сметтиты, интеркалированные гомоядерными олигомерными комплексами | 27 |
| 2.4.2. Глины, интеркалированные гетероядерными полигидроксокомплексами | 35 |
| Литература | 38 |
| 3. Влияние коллоидно-химического состояния ионов многовалентных металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм | 44 |
| 3.1. Соединения Fe | 45 |
| 3.2. Соединения Al | 61 |
| 3.3. Соединения Cr | 66 |
| 3.4. Соединения Cu и Ni | 70 |
| Литература | 77 |
| 4. Методы синтеза и исследований слоисто-столбчатых монтмориллонитов | 82 |
| Литература | 84 |
| 5. Модифицирование структуры монтмориллонита неорганическими добавками | 85 |
| 5.1. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Al, Fe и Zr | 86 |
| 5.2. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe ³⁺ | 92 |

| | |
|---|------------|
| 5.3. Органомодифицированные сорбенты на основе монтмориллонита, фиксированного гидроксокомплексами железа (III) | 99 |
| 5.4. Система монтмориллонит – полигидроксокомплексы Fe-Zr | 104 |
| 5.5. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe-Ni | 109 |
| 5.6. Система монтмориллонит – полигидроксокомплексы Fe-Cr | 114 |
| 5.7. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Al-Fe | 118 |
| 5.8. Адсорбция бензола, аммиака и диоксида серы сорбентами на основе монтмориллонита | 129 |
| 5.9. Система монтмориллонит – гидроксокомплексы Fe-Ce, Fe-Y, Fe-La, Fe-In | 135 |
| Литература | 141 |
| 6. Исследование свойств катализаторов на основе слоисто-столбчатых монтмориллонитов и высококремнеземных цеолитов | 144 |
| 6.1. Цеолитсодержащие катализаторы алкилирования на основе НЦВМ и монтмориллонита со слоисто-столбчатой структурой | 144 |
| 6.2. Адсорбционная и изомеризирующая активность катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов и столбчатых монтмориллонитов | 153 |
| Литература | 165 |
| Заключение | 167 |

Научное издание

**Панасюгин Александр Семенович
Цыганов Александр Риммович
Машерова Наталья Павловна**

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ
КАК СОРБЕНТЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ,
НОСИТЕЛИ АКТИВНЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАЗ**

Монография

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *А. Н. Петрова*
Дизайнер обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 12.01.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 10,1. Уч-изд. л. 10,4.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя, печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.