

случае, обусловлен тем, что при $t \leq 140-160^\circ\text{C}$, когда преобладают обратимые процессы, пары воды замедляют реакцию и повышают температуру дегидратации, тогда как при $t \geq 180-200^\circ\text{C}$ они ускоряют необратимые процессы и снижают температуру как анионной дегидратации, так и анионной конденсации. При этом значения ΔH промежуточных стадий не остаются постоянными. В частности, на предпоследней стадии ΔH увеличивается от 24,6 кДж/моль ($t_p = 315,4^\circ\text{C}$) до 125 кДж/моль ($t_p = 298,7^\circ\text{C}$).

Таким образом, несмотря на отсутствие достаточно полной информации о зонной модели термических превращений $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, примененные компьютерные методы расчета кинетических характеристик обратимых стадий неэнтальпической дегидратации позволяют получить результаты, которые в ряде случаев удовлетворительно согласуются с данными изотермического эксперимента. Кинетические закономерности многоступенчатого процесса, как и выявленные особенности компьютерного анализа, связаны в основном с разнохарактерным влиянием выделяющихся паров воды на обратимые и необратимые стадии реакции.

Summary

Non-isothermal kinetic relations of $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ multistage dehydration, which is susceptible to water vapour pressure, and some features of computer-based calculation of enthalpy and kinetic characteristics of reversible/irreversible reaction stages were discussed.

Литература

1. Лесникович А. И., Вязовкин С. В., Левчик С. В., Лесникович Л. А. // Математические методы в химии. Новочеркасск, 1989. Ч. 2. С. 142—144.
2. Вязовкин С. В., Левчик С. В., Продан Е. А., Лесникович Л. А. // Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара по автоматизации химических исследований. Тбилиси, 1988. С. 22.
3. Продан Е. А., Лесникович Л. А., Шашкова И. Л., Любченко В. А. // ЖНХ. 1989. Т. 34, № 10. С. 2482—2485.
4. Сотникова-Южик В. А., Продан Е. А., Павлюченко М. М. // ЖНХ. 1976. Т. 21, № 1. С. 41—45.
5. Продан Е. А., Сотникова-Южик В. А., Павлюченко М. М. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 2. С. 5—8.
6. Coats A. W., Redfern J. P. // Nature. 1964. Vol. 201. P. 68—77.
7. Lesnikovich A. I., Levchik S. V. // J. Therm. Anal. 1983. Vol. 27. P. 89—94.
8. Prodan E. A. // Reactivity of Solids. 1990. Vol. 8. P. 299—312.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
22.05.91

УДК 541.183.03 + 661.184.23

В. С. КОМАРОВ, А. С. ПАНАСЮГИН, А. И. РАТЬКО,
Н. Е. ТРОФИМЕНКО, Н. П. МАШЕРОВА, С. В. СТЕСИК

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Широкое применение слоистых глинистых минералов в естественном состоянии сдерживается их невысокой сорбционной активностью, повышению которой посвящено большое количество исследований.

Одним из перспективных путей улучшения активности слоистых сорбентов является фиксирование их структуры органическими и неорганическими веществами. Для создания дополнительной пористости в глинах использовались тетраалкиламмониевые ионы, которые адсорбировались на поверхности глинистых минералов с последующей термической обработкой без доступа воздуха и окислительным удалением карбонатовой части. Этот способ имеет ряд недостатков и не нашел широкого

применения. Более перспективным представляется фиксирование структуры глины неорганическими соединениями, такими, как полигидрокси-комплексы многовалентных металлов (алюминий, цирконий, висмут, хром и др.). Внедрение олигомерных катионов в слоистые минералы протекает путем обмена межслоевых катионов на комплексные катионы. Внедрение катионов такого типа, действующих как своеобразные опоры, позволяет зафиксировать слой глины на определенном расстоянии, не давая им сближаться при удалении воды. При этом, по мнению американских исследователей [1], при адсорбции олигомерных катионов на поверхности глин образуется равномерный слой гидроксикомплексов. Расстояния между опорами определяются радиусом гидратированных катионов. Синтезированные таким образом сорбенты получили название — силикаты со слоисто-столбчатой структурой.

Фиксирование глинистых минералов олигомерными гидроксиокатионами позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей в которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, включая фожазиты. Это открыло возможность использования фиксированных глин для каталитических превращений крупных молекул, которым недоступна внутренняя поверхность цеолитов.

В результате проведенных исследований авторы работ [2—6] показали, что при введении в структуру олигомерных катионов алюминия и циркония удается получить глины с удельной поверхностью более 200 м²/г, межслоевым расстоянием более 0,9 нм и значительно повысить термостабильность сорбентов. Здесь же приводятся данные по получению различных гидроксикомплексов, введению их в структуру алюмосиликатов и влиянию получаемых опор на межслоевое расстояние кристаллической решетки глин. Достигаемое при этом повышение термостабильности авторы связывают с образованием кластеров оксидов металлов вследствие дегидроксилирования комплексных катионов при повышенных температурах.

Данная работа посвящена изучению влияния природы и количества металлов, образующих гидроксикомплексы, на пористую структуру монтмориллонита.

В качестве объектов исследования были использованы гидроксикомплексы алюминия, циркония и железа и монтмориллонитовая глина Асканского месторождения. Образцы синтезировали следующим образом: получали водные растворы гидроксикомплексов алюминия, циркония и железа путем постепенного приливания раствора гидроксида натрия к растворам солей металлов при постоянном перемешивании до pH 2,2—4,4. Концентрации гидроксикомплексов составляли 5, 10, 15, 20 и 25 мг·экв Meⁿ⁺ на грамм глины. Суспензию глинистого минерала получали путем его интенсивного перемешивания в воде в течение 2—3 ч. Содержание твердой фазы было равно 1 мас.%, pH водной вытяжки суспензии глины составляет 9,8—10,1. Учитывая то, что при вливании в щелочную глинистую суспензию кислых растворов гидрохлоридных комплексов будет происходить их коагуляция, был выбран обратный порядок сливания, при котором к раствору комплекса медленно добавляли суспензию глины. При этом, чтобы создать «резерв основности», позволяющий предотвратить коагуляцию комплексов, соотношение Meⁿ⁺/ОН⁻ в гидрохлоридных комплексах составляло 2/3n, где n — валентность комплексообразователя (для циркония за валентность принимали заряд катионной группы ZrO²⁺). После выдержки суспензии глины, обработанной растворами оксихлоридов в течение определенного времени, осадки отмывали водой и сгущали центрифугированием, сушили вначале при комнатной температуре, а затем при 120°C.

Изотермы адсорбции паров бензола на полученных образцах получали в вакуумной установке с кварцевыми весами, удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Обработку результатов адсорбционно-структурных исследований

проводили с помощью программы «Интерпретатор адсорбции ЕИМ», разработанной в Институте катализа СО АН СССР, на ПП ЭВМ ЕС-1841. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3, ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20, рН контролировали с помощью прецизионного цифрового рН-метра ОР-208/1.

На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, 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 введенным гидроксохлоридом циркония в количестве 15 мг·экв на грамм глины, максимальное значение межслоевого расстояния составляет 20,36 Å, в случае использования в качестве фиксирующих агентов гидроксохлоридов алюминия или железа максимальное значение d_{001} наблюдается при введении в глину 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 концентрации комплекса при сохранении одинакового объема растворов происходит сдвиг рН среды в более кислую область, а это, по мнению авторов работ [7, 8], 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 cm^{-1} соответственно. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы олигомерных гидроксокомплексов вносят свой вклад в усиление интенсивности данных колебаний [7]. 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 cm^{-1} указывает на уменьшение содержания кремние вследствие замещения его в тетраэдрических слоях монтмориллонита [7], что может служить доказательством частичного внедрения столбиков в структурные элементы глинистого минерала. 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: $Al < Zr < Fe$.

В таблице представлены адсорбционно-структурные параметры образцов в зависимости от количества модифицирующего агента. Для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности и сорбционных объемов по сравнению с исходной глиной. Так, например, если для естественной глины $S_{уд} = 65$ м²/г, $V_s = 0,09$ см³/г, то для образцов, модифицированных гидроксокомплексом алюминия, они составляют соответственно 96 м²/г и 0,20 см³/г, для обработанных железосодержащим комплексом — 213 м²/г и 0,137 см³/г, а для

цирконийсодержащих образцов — 173 м²/г и 0,144 см³/г. Из данных таблицы следует, что адсорбционно-структурные параметры с увеличением количества модифицирующего гидроксокомплекса изменяются экстремально. Так, например, глина, интеркалированная гидроксокомплексом железа, обладает максимальным значением сорбционного объема при содержании 10 мг-экв железа на 1 г глины, в то время как при модифицировании ее гидроксокомплексом циркония — при 15 мг-экв циркония на 1 г глины. Дальнейшее же увеличение содержания ука-

Адсорбционно-структурные параметры и межслоевые расстояния образцов модифицированного монтмориллонита

Концентрация гидроксокомплекса металла, мг-экв Me ⁿ⁺ /г глины	S _{уд.} , м ² /г		V _{д.} , см ³ /г (C ₆ H ₆)	d ₀₀₁ , Å
	(N ₂)	(C ₆ H ₆)		
<i>Естественный монтмориллонит</i>				
—	80	65	0,089	9,20
<i>Гидроксокомплекс алюминия</i>				
5	136	96	0,201	17,65
10	182	149	0,213	18,90
15	203	157	0,131	17,53
20	371	148	0,134	17,60
25	311	194	0,127	17,65
<i>Гидроксокомплекс железа</i>				
5	266	213	0,137	15,57
10	237	207	0,152	16,40
15	204	180	0,132	15,87
20	197	186	0,131	16,07
25	182	167	0,130	15,59
<i>Гидроксокомплекс циркония</i>				
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	17,05

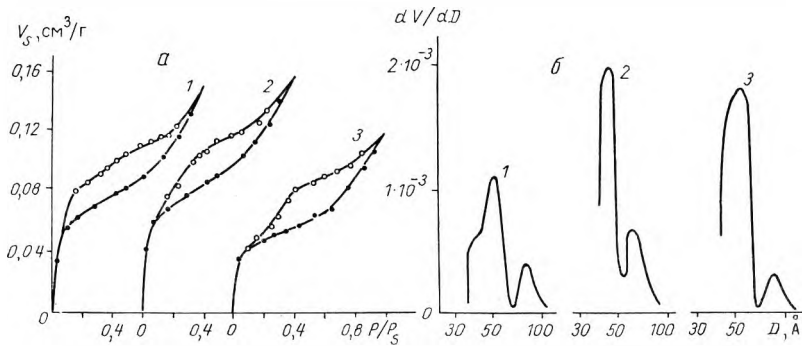
занных металлов в образцах глины сопровождается уменьшением их сорбционной емкости.

Изотермы адсорбции—десорбции бензола и кривые распределения объемов пор по диаметрам для образцов, интеркалированных олигомерными комплексами циркония, приведены на рисунке.

Резкий подъем изотерм в области низких относительных давлений свидетельствует о наличии в образцах микропор. Петли гистерезиса, наблюдаемые при более высоких относительных давлениях, указывают на присутствие пор переходных размеров. 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 таблицы, 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.

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.

В заключение нам хотелось бы отметить, что структура слоисто-столбчатых сорбентов, синтезированных путем введения в монтмориллонитовую глину полигидроксокомплексов алюминия, железа и цирко-



Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола (а) и кривые распределения объемов пор по диаметрам (б) на образцах монтмориллонита, интеркалированного гидроксохлоридными комплексами циркония в следующих количествах: 10 (1), 15 (2) и 20 (3) мг-экв Zr/г глины

ния, зависит от количества введенного гидроксохлорида металла в межпакетное пространство глинистого минерала, природы и размера модифицирующего агента.

Summary

Pillared interlayer clays have been prepared from montmorillonite by reaction with hydroxy-aluminium, hydroxy-zirconium and hydroxy-iron complexes. Porous structure of the obtained samples has been investigated depending on the nature and quantity of the intercalated complexes.

Литература

1. Pinnavaia T. J., Tzou M. S., Landau S. D. // *J. Molec. Catal.* 1984. Vol. 20. P. 195—212.
2. Brindley G. W., Sempels R. E. // *Clay Minerals.* 1977. Vol. 12. P. 229—235.
3. Yamanaoka S., Brinley G. W. // *Clays and Clay Minerals.* 1979. Vol. 27. P. 119—124.
4. Lahav N., Shani U., Shabtai J. // *Clays and Clay Minerals.* 1978. Vol. 26. P. 107—115.
5. Пат. 4216188 США.
6. Пат. 4238364 США.
7. Poncelet G., Schutz // *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems. Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Les Bezards, June 24—28, 1985. Dordrecht e. a. 1986. P. 165—178. (Место хранения ГПНТБ СССР).*
8. Пилипенко А. Т., Фалендыш Н. Ф., Пархоменко Е. П. // *Химия и технология воды.* 1982. Т. 4, № 2. С. 136—150.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
12.04.91