

УДК 541.183.03+661.184.23

© 1993 г.

## МОНТМОРИЛЛОНИТ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ СМЕШАННЫМИ ОЛИГОМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Fe—Ni

*А.С.Панасюгин, А.И.Ратько, Н.Е.Трофименко, Н.П.Машерова,  
В.С.Комаров*

Методами РФА, ИКС, ДТА и адсорбции бензола изучены свойства монтмориллонита, интеркалированного смешанными олигомерными комплексами Fe—Ni. Показано, что межслоевое расстояние модифицированного монтмориллонита составляет 16.2–16.7 Å и не изменяется экстремально по мере увеличения содержания гидроксокомплекса. Модифицирование приводит к росту удельной поверхности исходного глинистого минерала от 65 до 207 м<sup>2</sup>/г. Пористая структура модифицированного монтмориллонита стабильна до 800°.

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 поляядерных гидроксокомплексов металлов, внедрение которых протекает в результате обмена с межслоевыми катионами. При этом выбор элементов, способных образовывать олигокатионы, ограничен. В основном в качестве фиксирующих агентов использовались олигокатионы Al [1], Zr [2], Si [3], а также смешанные гидроксокомплексы Al—B [4], Al—Ga [5], SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> [6].

Ранее нами были изучены физико-химические свойства глин, модифицированных олигомерными гидроксокомплексами железа и железозиркония [7]. В настоящей работе при получении сорбционно- и каталитически активных материалов на основе природного монтмориллонита для внедрения в межслоевое пространство последнего использовали смешанные гидроксокомплексы железа—никеля. Выбор в качестве модификатора глинистого минерала системы железо—никель обусловлен, во-первых, ее каталитической активностью в ряде реакций, в частности дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта [8], окисления муравьиной кислоты [9], во-вторых, расширением числа возможных фиксирующих агентов.

Исследования проводили на образцах, синтезированных путем контактирования суспензии монтмориллонитовой глины Асканского месторождения с гидроксокомплексами с последующей отмывкой, сгущением, формовкой и сушкой. Концентрации вводимого комплекса составили 5, 10, 15 и 20 мг-экв (Fe—Ni) / г глины. Олигомерный комплекс Fe—Ni получали титрованием смеси хлоридов металлов раствором NaOH до соотношения [Fe—Ni]:OH=1.0–1.45, при этом значения pH комплекса находились в интервале 2.1–2.55. Соотношение Fe:Ni в полигидроксокомплексе составляло 1:1.

Адсорбционно-структурные характеристики полученных образцов рассчитывали из данных изотерм адсорбции—десорбции паров бензола, полученных в вакуумной установке с кварцевыми весами. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3, ИК спектры — на спектрофотометре UR-20, термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D. Содержание никеля

и железа в модифицированных образцах глины определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрофотометра ААС-3.

Внедрение в межслоевое пространство монтмориллонита смешанных гидроксокомплексов Fe—Ni подтверждается данными рентгенофазового анализа. У модифицированных образцов, прокаленных при 120°, наблюдается раздвижение пакетов кристаллической решетки монтмориллонитовой глины, о чем свидетельствует увеличение значения первого базального отражения ( $d_{001}$ ) от 9.2 до 16.2—16.7 Å. При этом в отличие от изученных ранее сорбентов, модифицированных индивидуальными олигокатионами [7, 10], межплоскостное расстояние  $d$  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 затрудняет ионный обмен с межслоевыми катионами глинистого минерала, способствуя уменьшению  $d$ , а из-за разрушения олигокатионов с большей степенью полимеризации снижает содержание никеля в конечном продукте. Последнее обстоятельство обуславливает увеличение  $d$ , так как для глин с внедренными комплексами никеля зависимость межплоскостного расстояния от концентрации имеет экстремальный характер с максимумом при 5 мг-экв/г. Результаты химического и рентгенографического анализов модифицированных образцов подтверждают сказанное (см. таблицу). При изменении концентрации комплекса от 5 до 15 мг-экв/г содержание железа в их составе увеличивается от 21.5 до 48 мг/г, при этом количество никеля уменьшается от 9 до 7.8 мг/г. Величина  $d$  при этом практически не изменяется.

Повышение температуры прокаливания сопровождается изменением фазового состояния модифицированных образцов. Так, если на рентгенограммах образцов, прокаленных при 120°, наблюдаются пики, относящиеся к монтмориллону и  $\alpha$ -FeOOH, то при повышении температуры до 400° появляются фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хотя их характеристические линии несколько размыты. Для интервала температур 400—800° характерно образование шпинелеобразной структуры состава  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которая в высокотемпературной области становится более окристаллизованной [11].

Анализ ИК спектров образцов с внедренными в межслоевое пространство смешанными комплексами железа—никеля показал, что интенсивность деформационных (1635 см<sup>-1</sup>) и валентных (3400—3600 см<sup>-1</sup>) колебаний гидроксогрупп по сравнению с исходным монтмориллонитом растет в связи с дополнительным вкладом OH<sup>-</sup> групп «столбиков».

В отличие от исходной глины и модифицированной индивидуальными полигидроксокомплексами Fe на кривых ДТА синтезированных образцов эндотермические эффекты, относящиеся к удалению воды, смещаются в более высокотемпературную область. Первый из них, обусловленный потерей адсорбированной воды, смещается со 120 до 170—175°, второй, обусловленный удалением гидроксильной воды кристаллической решетки монтмориллонита, с 655 до 685°, а третий — воды, связанной атомами магния в октаэдрической координации и потерей гидроксидов, находящихся в кремнекислородных слоях в тетраэдрической координации [12], — с 835 до 910—915°. Таким образом, образовавшаяся в межслоевом пространстве монтмориллонита шпинелеобразная структура способствует более сильному удержанию неструктурной и структурной воды. О структурных переходах, не связанных с удалением воды, по кривым ДТА судить крайне затруднительно из-за отсутствия четко выраженных пиков, которые можно было бы отнести к конкретным изменениям.

Сопоставление максимальных величин потери массы (кривая ТГ) в интервале температур до 1000° с концентрацией гидроксокомплексов Fe—Ni позволяет выявить следующую закономерность: повышение концентрации гидроксокомплекса от 5 до 15 мг-экв/г увеличивает потери массы образцов от 12 до 18%. Дальнейшее введение модифицирующего агента не приводит к каким-либо замет-

Влияние концентрации полигидроксикомплекса Fe-Ni и температуры прокаливания на адсорбционно-структурные параметры: монтмориллонита

Температура прокаливания (°C)	$V_s$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$S_{уд}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$r_{эф}$ ( $\text{Å}$ )	$V_s$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$S_{уд}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$r_{эф}$ ( $\text{Å}$ )	$V_s$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$S_{уд}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$r_{эф}$ ( $\text{Å}$ )	$V_s$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$S_{уд}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$r_{эф}$ ( $\text{Å}$ )
	при концентрации гидроксикомплекса [мг-экв (Fe-Ni)]/г											
	5			10			15			20		
120	0.15	125	24	0.16	164	20	0.17	190	18	0.18	207	17
400	0.17	73	47	0.18	86	42	0.18	86	42	0.20	72	56
600	0.12	70	34	0.15	80	38	0.17	80	43	0.18	69	52
800	0.08	50	32	0.10	57	35	0.11	50	44	0.11	43	51

ным изменениям, что свидетельствует наряду с данными химического анализа о завершении процесса внедрения полигидроксокомплексов в межслоевое пространство глинистого минерала.

В таблице и на рис. 1 и 2 представлены данные адсорбционно-структурных исследований полученных образцов в зависимости от количества модифицирующего агента и температуры прокаливания.

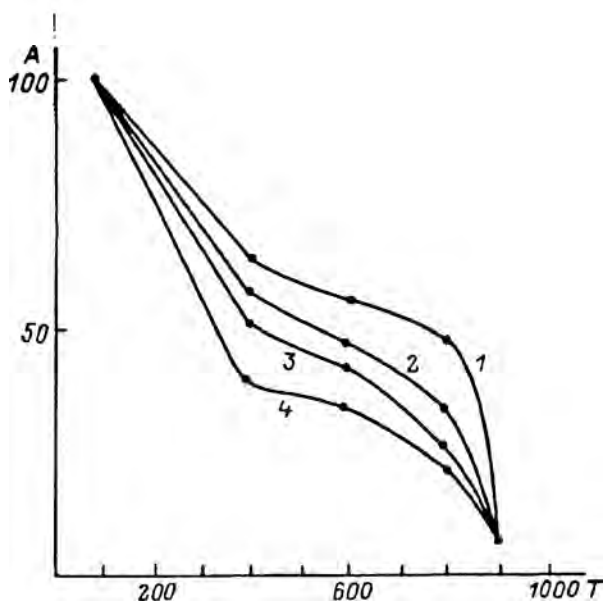


Рис. 1. Зависимость величины относительного изменения удельной поверхности образцов  $A$  от температуры прокаливания  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) при различном количестве полигидроксокомплексов Fe-Ni.

$$A = [1 - (s_1 - s_2) / s_1] \cdot 100\%.$$

$C$  [мг-экв (Fe-Ni)/г]: 1 - 5, 2 - 10, 3 - 15, 4 - 20; то же для рис. 2.

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 0.2–0.3. 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 присутствие 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 модифицированным гидроксокомплексами Fe-Ni монтмориллонитом позволяет отнести последний к сорбентам с неоднородно-пористой структурой.

Из данных таблицы видно, что для модифицированных образцов наблюдается рост адсорбционно-структурных параметров по сравнению с исходной глиной, для которой величины удельной поверхности и сорбционного объема пор составляют  $65 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Данные, представленные в таблице, показывают, что монтмориллонит, содержащий различное количество полигидроксокомплексов Fe-Ni, обладает и различной величиной удельной поверхности. С увеличением количества модифицирующего агента от 5 до 20 мг-экв/г величина  $S_{уд}$  повышается почти в 1.6 раза (от 125 до 207  $\text{м}^2/\text{г}$ ). При этом сорбционный объем пор изменяется незначительно.

Температура прокаливания оказывает существенное влияние на параметры по-

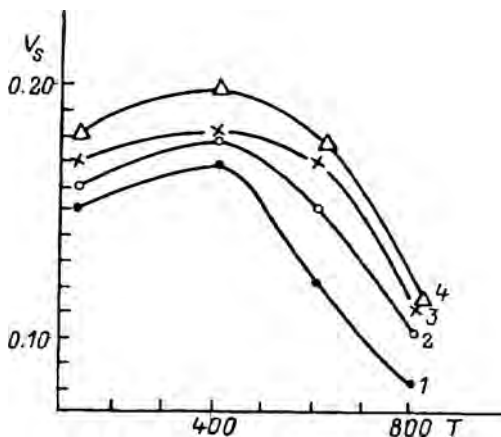


Рис. 2. Зависимость сорбционного объема пор  $V_s$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) от температуры прокаливания  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) для образцов, модифицированных различным количеством полигидроксокомплексов Fe-Ni.

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  $s_{\text{уд}}$  и  $V_s$ . Модифицированные образцы даже после прокаливания при  $800^\circ$  обладают развитой пористой структурой, что связано с фиксированием слоев монтмориллонита «столбиками» шпинелеобразной структуры, препятствующими их сжатию. Резкое снижение адсорбционных параметров наблюдается лишь при температурах выше  $800^\circ$ .

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

### Выводы

Показано, что модифицирование монтмориллонита приводит к росту удельной поверхности исходного материала, причем пористая структура полученного продукта стабильна до  $800^\circ$ .

### Список литературы

- [1] Пат. 42448739 США, МКИ В 01 J 20/16. Stabilized pillared interlayered clays.
- [2] Yamanaka S., Bridley G.W. // Clays a. Clay Minerals. 1978. V. 26. P. 119-123.
- [3] Endo T., Mortland M.M., Pinnavaia T.J. // Clays a. Clay Minerals. 1980. V. 28. P. 105-109.
- [4] Xu Wen-yang, Xie Xian-mei, Yao Yi-Zhao, Li Jin-ping // S. Catal. 1991. V. 12. N 1. P. 26-31.
- [5] Coelho A.V., Poncelet G. // Appl. Catal. 1991. V. 77. N 2. P. 303-314.
- [6] Yamanaka S., Nishihara T. // Microstruct. a. Prop. Catal. Symp. Boston. Nov. 30-Dec. 3. 1987. Pittsburg, 1988. P. 283-294.
- [7] Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратко А.И. и др. // Весці АН Беларусі. 1992. № 2. С. 8-12.
- [8] Дудзик В., Вольски В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1964. № 2. С. 270-273.
- [9] Вольски В. // ЖНХ. 1962. Т. 8. С. 1783-1787.
- [10] Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратко А.И. и др. // Весці АН Беларусі. 1991. № 5. С. 20-24.
- [11] Чальий В.П., Новосадова Е.Б. // Материалы 3-го межотраслев. совещ. по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических материалов и сырья для них. Донецк, 1971. С. 258-267.
- [12] Грим Р.Г. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1959. 345 с.

Институт общей и неорганической химии АН Беларуси, Минск  
Поступило в Редакцию 14 сентября 1992 г.