

УДК 541.183.03

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА

© 1995 г. В. С. Комаров, А. С. Панасюгин, Н. Е. Трофименко, А. И. Ратько, Н. П. Машерова

Институт общей и неорганической химии Академии наук Беларуси

220072 Минск, ул. Сурганова 9

Поступила в редакцию 18.04.94 г.

На основе монтмориллонита и основных солей железа получены сорбенты с величиной удельной поверхности по азоту $s_{уд} = 100 - 236 \text{ м}^2/\text{г}$. Из адсорбционных и рентгеновских данных определены параметры пористой структуры и d_{001} синтезированных материалов. Установлено, что основными факторами, влияющими на параметры пористой структуры и термическую стабильность слоисто-столбчатых сорбентов, синтезированных путем введения в монтмориллонитовую глину полигидроксокомплексов железа, являются основность и концентрация модифицирующего раствора полигидроксокомплекса (ПГК) Fe(III).

В последние годы в ряде каталитических и сорбционных процессов широко используются полусинтетические материалы со слоисто-столбчатой структурой. Это послужило толчком для разработки методов их синтеза и исследования коллоидно-химических свойств. Оксид железа является одним из компонентов, применяемых при получении таких материалов, характеризующихся наличием в их структуре пластинчатых микропор. Ранее были проведены исследования по синтезу "столбчатых глин" на основе силикатов с расширяющейся структурной ячейкой (монт-

мориллонита) и металлорганических соединений железа Fe²⁺-tris-1,10-фенантрола [1], tris-бипиридила [2], трехядерного ацетатного комплекса [Fe₃(OCOCH₃)₇OH]⁺ [3]. При этом был предложен метод получения данных материалов с использованием гидратированных зольей оксида железа [4]. В то же время коллоидно-химические свойства таких специфических сорбентов еще недостаточно изучены. В частности, остается не выясненным вопрос о факторах, обеспечивающих формирование оптимальной пористой структуры, устойчивой к воздействию высоких температур.

Влияние условий синтеза на свойства образцов

№ образца	Варьируемый параметр	Адсорбировано на глине, мас. %	pH смеси перед отмывкой	$d_{001}, \text{Å}$	№ образца	Варьируемый параметр	Адсорбировано на глине, мас. %	pH смеси перед отмывкой	$d_{001}, \text{Å}$
I. $V_k = 1000 \text{ мл}$, $C_{гг} = 1 \text{ мас. \%}$, $n = 2$, $C_k \neq \text{const}$					III. $V_k = 1000 \text{ мл}$, $C_{гг} = 1 \text{ мас. \%}$, $n \neq \text{const}$, $C_k = 15 \text{ мг-экв/г}$				
1	5	4.28	2.86	15.57	12	0	4.69	2.06	13.40
2	10	7.78	2.70	16.40	13	0.5	6.23	2.07	21.10
3	15	9.34	2.53	16.07	14	1.0	8.17	2.10	24.00
4	20	10.89	2.44	16.07	15	1.5	11.67	2.25	25.00
5	25	8.94	2.35	15.59	16	2.0	9.34	2.53	16.07
II. $C_k = 300 \text{ мг-экв/л}$, $C_{гг} = 1 \text{ мас. \%}$, $n = 1$, $V_k \neq \text{const}$					17	2.37	8.86	4.49	14.20
6	6.7	2.73	2.03	17.54	VI. $V_k = 1000 \text{ мл}$, $C_{гг} \neq \text{const}$, $n = 1$, $C_k = 10 \text{ мг-экв/г}$				
7	13.5	4.67	2.01	17.65	18	1.0	5.84	2.01	17.60
8	27.0	5.84	2.01	17.60	19	3.0	1.95	2.39	16.20
9	40.5	7.79	2.01	17.42	20	6.0	1.56	2.46	16.08
10	54.0	8.56	2.01	17.35	21	9.0	1.17	2.65	15.97
11	67.5	10.12	2.01	17.30	22	12.0	0.79	2.90	15.80

V_k - объем комплекса; $C_{гг}$ - концентрация глины; C_k - концентрация комплекса; $n = \text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ - основность раствора.

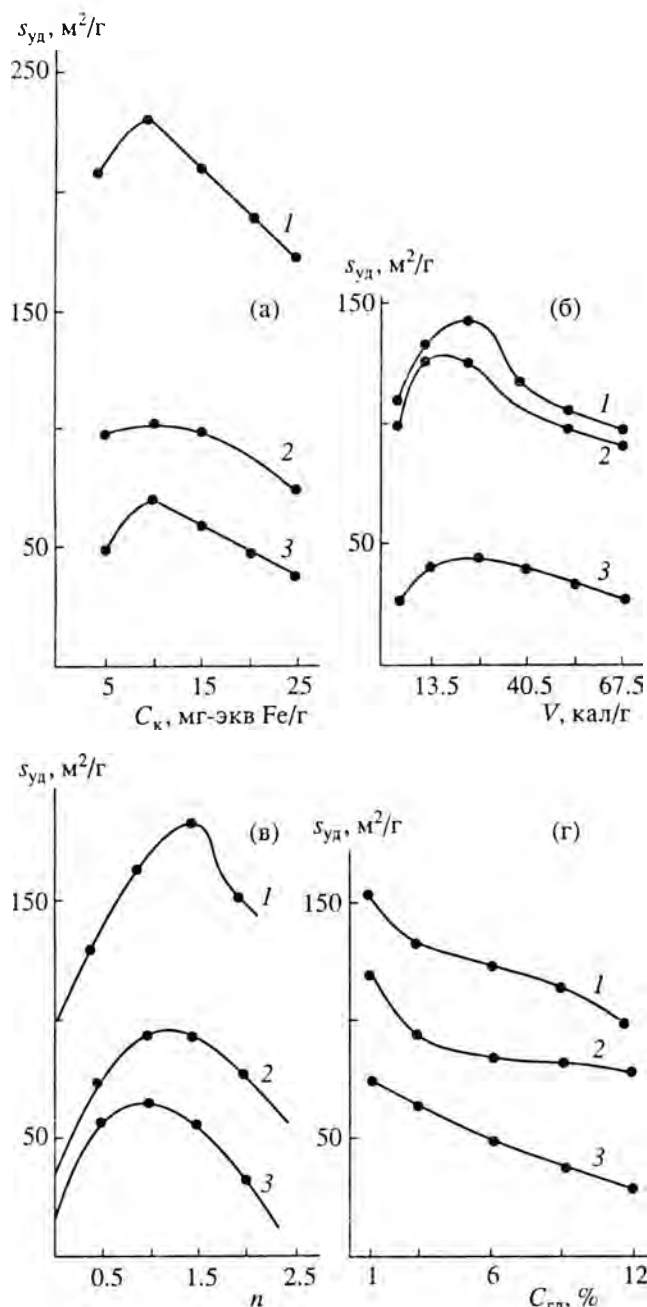


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $s_{уд}$ образцов, прокаленных при 120°C (1), 550°C (2) и 800°C (3), от концентрации, C_k (а), объема V_k (б), основности $n = OH^-/Fe^{3+}$ (в) ПГК Fe(III) и концентрации глинистой суспензии, $C_{гд}$ (г).

Одним из возможных путей повышения термоустойчивости железифицированного монтмориллонита является введение в полигидроксикомплекс (ПГК) небольших количеств (до 5 мас. %) циркония [5], способствующего сохранению величины удельной поверхности образца после его прокалывания при 700°C на уровне 30 - 50 m^2/g . Однако введение добавок в состав комплекса влияет не только на параметры пористой струк-

туры образцов, но и на химию их поверхности, что в ряде случаев крайне нежелательно.

В данной работе предпринята попытка выявить на стадии синтеза слоисто-столбчатого железосодержащего монтмориллонита основные факторы, оказывающие определяющее влияние на параметры его пористой структуры и термостабильность. Для этого нами были получены четыре серии образцов, в каждой из которых варьировался, при постоянстве других, один из следующих параметров: основность OH^-/Fe^{3+} , концентрация и объем вводимого комплекса, концентрация глинистой суспензии.

В качестве объекта исследований был взят монтмориллонит Асканского месторождения. Минерал отмучивали и переводили в Na-форму по методике [6]. В качестве модификатора использовали водорастворимую соль $FeCl_3$, из которой готовили ПГК согласно [7]. "Столбчатые глины" получали путем контактирования суспензии монтмориллонита с ПГК Fe(III) с последующей отмывкой, сгущением, формовкой и сушкой. Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенограммы снимали на дифрактометре "Дрон-3". Содержание железа в образцах определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра ААС-3. Кажущийся объем осадка измеряли в мерных пробирках на 25 мл с ценой деления 0.1 мл.

Первая серия образцов (таблица, № 1 - 5) была получена путем контактирования равных объемов (1 л) 1%-ной суспензии глины и олигомерного полигидроксикомплекса с постоянной основностью ($OH^-/Fe^{3+} = 2$), но с различной концентрацией железа в единице объема. Рост удельной поверхности и первого базального отражения на дифрактограммах синтезированных сорбентов показывает, что в результате взаимодействия ПГК Fe(III) с глиной последние, проникая в межслоевое пространство минерала, вызывают раздвижение его элементарных слоев. Из данных таблицы и рис. 1а видно, что для образцов, полученных таким образом, характерно экстремальное изменение удельной поверхности ($s_{уд}$), межслоевого расстояния d_{001} и содержания железа в конечном продукте в зависимости от исходной концентрации Fe в ПГК. Так, например, при концентрации Fe в ПГК 10 мг-экв/г наблюдаются наибольшие значения величин $s_{уд}$ и d_{001} , а максимальное содержание железа в конечном образце фиксируется при концентрации 20 мг-экв Fe/г в составе ПГК. Увеличение концентрации ПГК Fe(III) вызывает уменьшение pH смеси. Известно [8], что по мере уменьшения концентрации гидроксил-ионов в растворе происходит снижение степени полимеризации фрагментов ПГК с последующим их переходом сначала в моноядерные гидроксокомплексы (МГК), а затем в негидролизированные ионы Fe^{3+} . Вследствие этого,

при концентрациях ПГК выше 10 мг-экв Fe/г, наряду с процессом обмена основных полигидрооксokатионов железа, все большую роль начинает играть обмен на моноядерные и негидролизированные формы железа. По-видимому, максимальному содержанию железа в образцах, наблюдаемому при концентрациях ПГК 20 мг-экв Fe/г, соответствует своеобразное равновесие, когда все незанятые основными катионами ионообменные центры занимают несвязанными в олигомер ионами железа. При дальнейшем увеличении концентрации до 25 мг-экв Fe/г процесс обмена на негидролизированные формы Fe^{3+} становится преобладающим, обуславливая тем самым уменьшение содержания Fe_2O_3 в конечном образце.

Подтверждением сказанному могут служить и данные, полученные для образцов второй серии, синтезированных аналогично первой, с той лишь разницей, что содержание железа в комплексе изменялось за счет приливания к глине различных объемов ПГК Fe(III) одинаковой основности и концентрации. Из таблицы видно, что величины d_{001} и pH смеси практически не изменяются по мере увеличения железа в исходной смеси. Содержание же Fe_2O_3 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/г (образец № 8). Однако, в отличие от образцов первой серии, удельная поверхность существенно ниже (236 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 pH суспензии в случае образцов второй серии обуславливают обмен катионов Na^+ на слабогидролизированные формы железа, что и ведет к уменьшению содержания Fe_2O_3 , а соответственно и удельной поверхности.

Увеличение основности ($n = OH^-/Fe^{3+}$) модифицирующего раствора с 0.5 до 2.37 (серия III, № 12 - 17), так же как и вышерассмотренные факторы, обуславливает экстремальное изменение величин d_{001} и $s_{уд}$. Проведенные исследования позволили определить оптимальное значение основности для железосодержащего монтмориллонита ($n = 1.5$). Использование же модифицирующего раствора с $n = 2.37$ способствует значительному росту железа в составе образца. Причину этого можно объяснить, исходя из предположения о возможном соосаждении глинистой суспензии, имеющей pH 10.2, и значительной части ПГК Fe(III) в виде гидроксида с образованием глинисто-гидроксидного материала. Подтверждением сказанному могут служить, во-первых, значение pH смеси перед отмывкой образца (4.49), которое значительно превышает pH начала осаждения гидроксида при заданной концентрации железа.

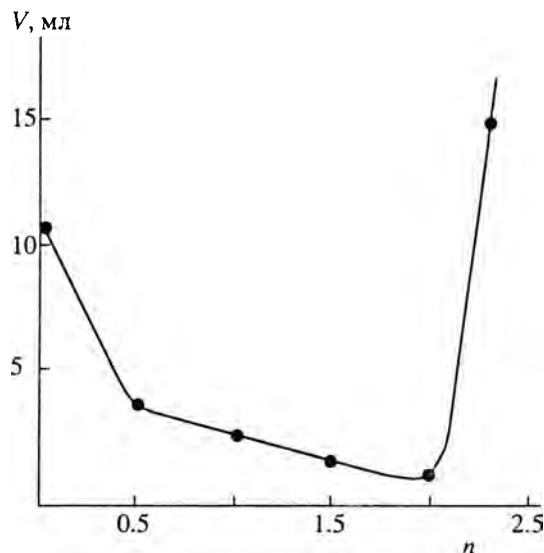


Рис. 2. Зависимость кажущегося объема осадка V от степени основности полигидроксида Fe(III), $n = OH^-/Fe^{3+}$.

При этом часть межслойного пространства все же занята ПГК Fe(III), о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. И во-вторых, результаты исследований по изменению кажущегося объема осадка в зависимости от степени основности смеси (рис. 2). Известно [9], что при струйном методе сливания соли и осадителя, т.е. растворов комплекса и 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 Fe, связанных в комплекс [8], 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 $n > 2$.

Для образцов последней серии, полученных обработкой глинистых суспензий различной концентрации (от 1 до 12 мас. %) полигидроксидами железа постоянного объема, концентрации и основности, в отличие от рассмотренных серий, наблюдается равномерное снижение d_{001} , $s_{уд}$ 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(III).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что условия синтеза железомодифицированного монтмориллонита оказывают существенное

влияние на термостабильность его пористой структуры. При этом, согласно рис. 1, 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. Отметим, что оптимизация условий синтеза позволяет получать образцы, обладающие высокой величиной $s_{уд}$ даже после прокаливания их при 800°C ($50 - 76 \text{ м}^2/\text{г}$).

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(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berheiser V.E., Mortland M.M.* // *Clays and Clay Minerals*. 1977. V. 25. P. 105.
2. *Traynor F.S.E., Mortland M.M., Pinnavaia T.J.* // *Clays and Clay Minerals*. 1978. V. 26. P. 318.
3. *Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hattori M.* // *Mat. Res. Bull.* 1984. V. 19. P. 161.
4. *Warburton C.I.* // *Catal. Today*. 1988. V. 2. № 2 - 3. P. 271.
5. *Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратько А.И. и др.* // *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук*. 1992. № 2. С. 8.
6. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 352 с.
7. *Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратько А.И. и др.* // *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук*. 1991. № 5. С. 20.
8. *Flynn C.M.* // *J. Chem. Rev.* 1984. V. 84. № 1. P. 31.
9. *Чальий В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972.