

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.03+661.184.23

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

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА—ЦИРКОНИЯ

Сорбенты со слоисто-столбчатой структурой, полученные на основе монтмориллоновых глин, используются в различных областях сорбционной техники и в каталитических процессах [1—4]. Для фиксации слоев монтмориллонита на определенном расстоянии друг от друга используются гидроксокомплексы многовалентных металлов, таких, как алюминий, железо, хром, цирконий, полимеры оксида титана и оксида кремния [1—7], которые после термической обработки превращаются в соответствующие оксиды металлов. Располагаясь в межслоевом пространстве минералов, оксидные столбики препятствуют возвращению структуры набухших глин в исходное состояние. Пористая структура и сорбционная емкость образцов модифицированного монтмориллонита определяются размером и количеством частиц внедренных в его структуру оксидов металлов.

В качестве модификаторов глин могут быть использованы смешанные гидроксокомплексы металлов, которые после термообработки переходят в оксиды.

Одним из перспективных материалов для адсорбционно-каталитических процессов является железофиксированный монтмориллонит. Однако этот материал имеет существенный недостаток — низкую термическую стабильность. Так, железофиксированный монтмориллонит, применяемый при конверсии синтез газа в низшие олефины, спекается при температурах ниже 450 °С. Из литературы известно, что при использовании в качестве фиксирующего агента индивидуальных гидроксокомплексов циркония термостабильность модифицированных глин повышалась до 800 °С [8].

Учитывая изложенное выше, в настоящей работе предпринята попытка повысить термическую стабильность железофиксированного монтмориллонита путем введения в состав модифицирующего комплекса гидроксокатионов циркония.

В качестве модифицируемого материала использована монтмориллоновая глина Асканского месторождения (Грузия). Образцы синтезировали путем контактирования суспензии монтмориллонита с гидроксокомплексами с последующей отмывкой, сгущением, формовкой, сушкой. Концентрации комплексов составляли 5, 10, 15, 20 и 25 мг·экв/г глины. Процентное соотношение компонентов в олигомерном комплексе в пересчете на металлы-комплексобразователи составляло Fe : Zr = 95 : 5. Выбор данного соотношения обусловлен коллоидно-химическим состоянием синтезируемых комплексов, определяемым областью начала образования гидроксидов железа и циркония. Так, рН начала осаждения гидратированного оксида циркония равен 1,8, в то время как для гидроксида

железа он составляет 2,7—3,0. При получении устойчивого олигомерного комплекса Zr—Fe путем титрования смеси хлоридов металлов раствором NaOH до соотношения (Zr—Fe) : OH = 1,0 : 2,3 рН среды не должен превышать 2,5. Это условие обеспечивается лишь в том случае, если содержание циркония в смеси не превышает 5 мас. % по отношению к железу. Увеличение количества циркония в смешанном растворе сопровождается выпадением в осадок гидратированного оксида и разрушением олигомерного комплекса.

Адсорбционно-структурные характеристики получаемых образцов рассчитывались из данных изотерм сорбции паров бензола, полученных в вакуумной установке с кварцевыми весами. Рентгенограммы снимали на дифрактометре «Дрон-3», ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20.

На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, что сорбенты, полученные на основе смешанных комплексов железа-циркония, имеют межслоевое расстояние (d_{001}) 17,56—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, имеющего межслоевое расстояние 9,2 Å.

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 наблюдались и у образцов, модифицированных индивидуальными гидроксокомплексами. Следует отметить, что максимальное усиление линий соответствует наибольшему значению межслоевого расстояния.

В табл. 1 представлены адсорбционно-структурные параметры модифицированных образцов, высушенных при 120 °С, в зависимости от при-

Таблица 1. Адсорбционно-структурные параметры и межслоевые расстояния образцов модифицированного монтмориллонита, высушенных при 120 °С

Концентрация гидроксо- комплекса металла, мг-экв Me ⁿ⁺ /г глины	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	d_{001} , Å
<i>Естественный монтмориллонит</i>			
—	65	0,089	9,20
<i>Монтмориллонит, модифицированный гидроксокомплексом циркония</i>			
5	174	0,144	16,09
10	151	0,150	17,65
15	165	0,160	20,36
20	112	0,121	16,54
25	112	0,107	17,05
<i>Монтмориллонит, модифицированный гидроксокомплексом железа</i>			
5	213	0,137	15,57
10	207	0,152	16,40
15	186	0,132	15,87
20	180	0,131	16,07
25	167	0,130	15,59
<i>Монтмориллонит, модифицированный гидроксокомплексом (Zr—Fe)</i>			
5	148	0,138	22,05
10	160	0,140	22,97
15	300	0,187	24,20
20	259	0,170	22,19
25	256	0,160	19,63

Таблица 2. Адсорбционно-структурные параметры образцов монтмориллонита, модифицированного комплексом (Zr—Fe), в зависимости от температуры прокаливания

Температура прокаливания образцов, °С	Концентрация гидроксокомплекса, мг-экв (Fe—Zr)/г глины									
	5		10		15		20		25	
	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	V_S , см ³ /г
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

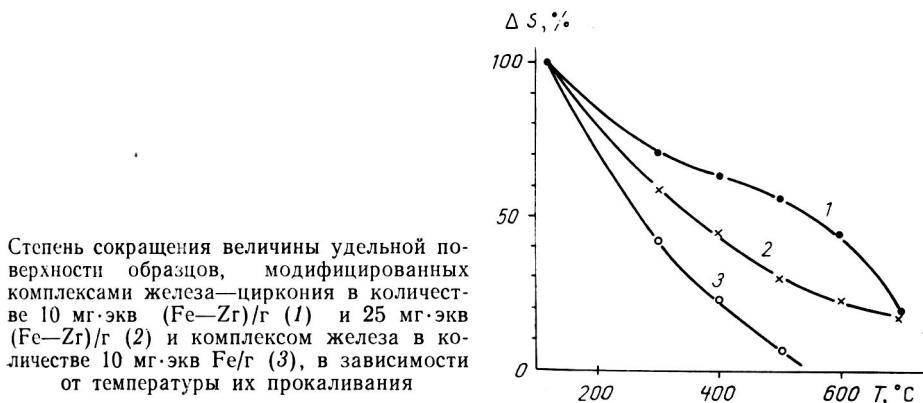
меняемого модификатора и его содержания. Для всех образцов наблюдается рост величин сорбционных объемов и удельных поверхностей по сравнению с исходным монтмориллонитом. При этом величины V_S и $S_{уд}$ в зависимости от введенного смешанного комплекса изменяются экстремально, достигая максимального значения при содержании 15 мг-экв (Fe—Zr) на грамм глины. 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, по-видимому, условиями формирования их первичных частиц. Образование смешанных комплексов способствует формированию частиц зольей с большими размерами по сравнению с индивидуальными комплексами железа и циркония, что приводит к увеличению межпакетного пространства кристаллов монтмориллонита до 24,20 Å, а соответственно и его внутренней 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 °С (табл. 2). На рисунке приведена степень сокращения величины удельной поверхности образцов в зависимости от температуры их обработки. Как видно из представленных данных, удельная поверхность образцов, модифицированных олигомерными комплексами железа и циркония, уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания независимо от количества введенного модификатора. При этом удельная поверхность образца, модифицированного 10 мг-экв (Fe—Zr) на грамм глины, уменьшается в интервале температур 120—300 °С на 29%, а в интервале 300—600 °С этот показатель сокращается еще на 27%. В случае же железосодержащего комплекса (рисунок, кривая 3) величина уменьшения удельной поверхности монтмориллонита заметно выше: при температуре прокаливания 120—300 °С она сокращается на 54, а при 500 °С на 93%. При 600 °С наблюдается полное спекание образца и на рентгенограммах наблюдается фаза α -Fe₂O₃.

Анализ приведенных результатов свидетельствует о термостабилизирующем действии ZrO₂ на структуру железомодифицированной глины. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [8], в которой изучалась термическая стабильность цирконийсодержащих монтмориллонитовых глин. 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.

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

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

Summary

Pillared interlayer clays have been prepared by interaction of montmorillonite with hydroxy-iron, hydroxy-zirconium complexes and mixed iron-zirconium complex. Comparative study of the porous structure and thermostability of montmorillonite samples modified by individual complexes and mixed complex has been carried out.

Литература

1. Тарасевич Ю. И., Дорошенко В. Е., Руденко В. М., Иванова З. Г. // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48, № 3. С. 505—511.
2. Заявка 59-216631 (Япония).
3. Пат. 4436852 (США).
4. Пат. 79091 (Европа).
5. Пат. 4510257 (США).
6. Пат. 4665045 (США).
7. Shoji Yamanaka, Tatsuo Nishihara, Makoto Hattori // Materials Chemistry and Physics. 1987. Vol. 17. P. 87—101.
8. Burch N., Warburton C. I. // J. Catal. 1986. Vol. 97. P. 503—510.

Институт общей и неорганической химии
АН Беларуси

Поступила в редакцию
04.11.91