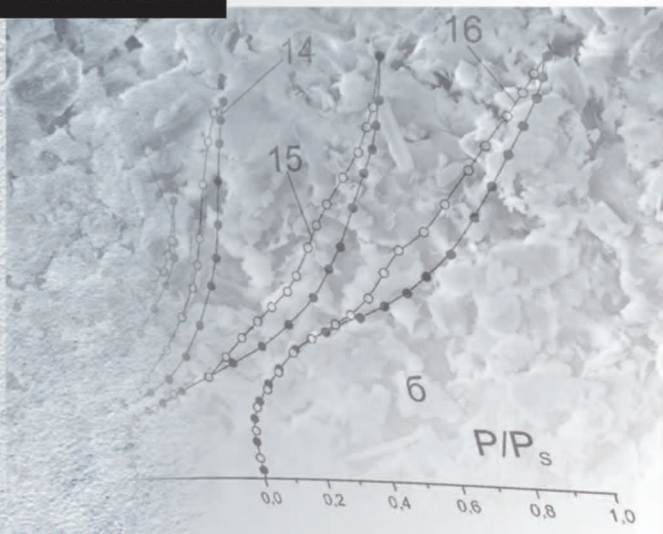
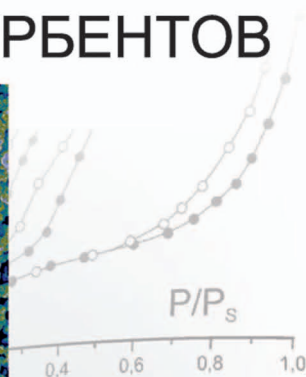
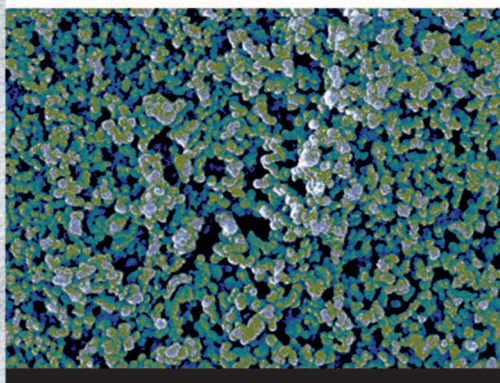




В. С. Комаров

# НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АДсорбЕНТОВ



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
Институт общей и неорганической химии

В. С. Комаров

# НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АДсорбентов



Минск  
«Беларуская навука»  
2013

**Комаров, В. С.** Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 181 с. – ISBN 978-985-08-1635-1.

В монографии рассмотрены вопросы определения удельной поверхности материалов, размер пор которых сопоставим с размером молекул адсорбата. Предложена новая квалификация пористых тел по структурным типам. Разработан новый метод осаждения гидроксидов, позволивший получать однородно- и бипористые адсорбенты и катализаторы. Кроме того, разработаны весьма эффективные методы регулирования структуры пористых материалов в зависимости от напряженности магнитного поля, диэлектрической постоянной солевого раствора, от наличия в нем солей щелочных металлов как разрушающих, так и укрепляющих структуру растворителя (воды). Рассмотрен механизм структурообразования гидроксидов в процессе их сушки.

Книга представляет интерес для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей ВУЗов химических и химико-технологических специальностей.

Табл. 20. Ил. 38. Библиогр.: 434 назв.

**Р е ц е н з е н т ы:**

академик, доктор химических наук В. Е. Агабеков,  
член-корреспондент, доктор химических наук Ф. Ф. Можейко

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Пористая структура адсорбентов и катализаторов, химическая природа и величина удельной поверхности несут основную ответственность за результативность адсорбционных и каталитических процессов. Данные характеристики твердых тел в равной степени, как и лекарства в медицине, предназначены и обеспечивают конкретное решение задач, связанных с очисткой веществ, рекуперации газовых смесей, очисткой газов, а также в катализе.

Из этого далеко неполного перечня использования адсорбентов следует, что для решения той или иной практической адсорбционной или каталитической задачи требуются пористые материалы с различной структурой и химической природой поверхности, так как указанные параметры лежат в основе реализуемых адсорбционных и каталитических процессов. Вот почему изучение поверхности и структуры твердых тел имеет большую научную и техническую значимость. Величина поверхности и ее качественные способности существенно важны для области катализа, хроматографии, коллоидной химии и многих других разделов физики, химии и биологии. Иначе говоря, пористость, природа и величина удельной поверхности твердых тел – основные факторы, определяющие их назначение и результативность практического использования.

Поэтому при синтезе адсорбентов и катализаторов главное внимание должно быть направлено на развитие указанных параметров получаемых образцов, а также на разработку методов регулирования их структуры в заданном направлении.

Данная область исследований, на наш взгляд, имеет приоритетное значение и представляет одно из главных звеньев, лежащих в основе синтеза, очистки и выделения синтетических углеводородов, получаемых путем сжижения углей и других органических материалов. Эта проблема при истощении природных углеводородов и увеличения их стоимости в скором будущем станет перед многими странами. В связи с этим указанные процессы займут одно из наиболее важных направлений в химической промышленности. Наряду с этим следует отметить, что в настоящее время нет надежных методов синтеза однородно-, мезо- и бипористых адсорбентов и катализаторов, практическое использование которых, как известно, во много раз предпочтительнее, чем пестропористых твердых тел, используемых в настоящее время. Так, например, однозначно установлено, что для медленных реакций наиболее выгодна

тонкопористая структура катализатора, для быстрых реакций – структура с порами, диаметр которых равен средней длине свободного пробега молекул. Для быстрых реакций, протекающих при атмосферном давлении, особенно эффективна бидисперсная структура с крупными порами диаметром  $\sim 10^{-3}$ , для процессов, протекающих в области внутренней диффузии, переход от монодисперсной структуры к бидисперсной дает увеличение активности катализатора в 3–7 раз.

Следует отметить, что адсорбция и катализ тесно переплетаются между собой. Так, действие твердых катализаторов неразрывно связано с их способностью адсорбировать реагирующие вещества. Требования, предъявляемые к адсорбентам и катализаторам, часто совпадают. Одни и те же вещества могут быть адсорбентами, катализаторами или носителями каталитически активных веществ. Поэтому эти два направления исследований обобщаются единой идеей, а соответственно и единой методикой их исследования. При этом особую актуальность, как мы уже отмечали, приобретает разработка эффективных, простых и надежных методов их синтеза и разработки закономерностей формирования их пористой структуры. Эти вопросы – основа использования пористых твердых тел в разнообразных сорбционных процессах, связанных с осушкой газов, требующей мелкопористых адсорбентов, очисткой масел, требующей крупнопористых поглотителей и т. д. Правильный подбор пористой структуры адсорбентов – залог успеха и эффективности очистки вещества. При этом существенно сокращаются потери целевого продукта с отработанным адсорбентом, так как сорбционная емкость хорошо подобранного пористого материала обеспечивает высокую эффективность очистки, сорбционная емкость которого заполнена удаляемым веществом, а не очищаемым продуктом.

Пористость адсорбента и распределение пор по размерам, наряду с химической природой его поверхности, один из главных структурных параметров для успешного решения любой адсорбционной задачи. Это основополагающие факторы, которые следует учитывать при подборе соответствующего метода и условий синтеза адсорбентов, обеспечивающих указанные требования.

Настоящая монография, как и предыдущие, посвящена решению данной проблемы, разработке научных основ формирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. В данном направлении в мировой практике проделана колоссальная работа и накоплен большой экспериментальный материал, который до настоящего времени не полностью систематизирован. К сожалению, и наше исследование не преследует эту задачу, а посвящено разработке новых методов регулирования структуры получаемых пористых тел с привлечением разнообразных формователей структуры, которые практически никогда не использовались для этих целей.

В первой главе данной монографии изложены методы расчета пористой структуры и удельной поверхности пористых материалов, представляемых частицами различной формы и их упаковки. Внесены изменения в структур-



ную классификацию пористых тел и в расчет их удельной поверхности по методу БЭТ, который при наличии в структуре пористого материала пор, соизмеримых с размером молекул адсорбата, дает заниженные величины удельной поверхности.

Вторая глава посвящена изучению влияния напряженности магнитного поля на формирование пористой структуры твердых тел из солевых растворов, содержащих пара- и диамагнитные ионы. Определены причины влияния этих ионов на формирование пористости образцов.

В третьей главе впервые рассмотрены новые методы синтеза адсорбентов и катализаторов моно-, двух- и трехпористой структуры, установлена зависимость структуры пористого тела от исходной концентрации солевого раствора, концентрации осадителя и условий осаждения гидроксидов. Рассмотрен механизм структурообразования и характер распределения объема пор по эффективным радиусам.

Содержание четвертой главы посвящено вопросам регулирования пористой структуры твердых тел в присутствии солей одновалентных щелочных металлов, обладающих как укрепляющим, так и разрушающим действием на структуру растворов (вода). Помимо этого, читатель познакомится с методом формирования пористой структуры гидроксидов металлов в зависимости от диэлектрической постоянной солевого раствора.

В пятой главе показано формирование структуры гидроксидов в зависимости от температуры сушки и рассмотрен механизм их структурообразования на различных этапах удаления влаги. И, наконец, шестая глава содержит результаты темплатного и других методов регулирования структуры синтезируемых пористых тел.

Настоящая книга посвящена работам, где наряду с совершенствованием свойств известных адсорбентов создаются новые пористые тела, разрабатываются новые методы их синтеза. Значительное применение получили бипористые катализаторы, а соответственно и методы их получения. Помимо этого, данная работа содержит новый материал, который позволит существенно расширить возможности синтеза адсорбентов и катализаторов с заранее заданной структурой и, главное, указывает новые пути их дальнейшего развития.

Автор выражает огромную благодарность сотрудникам лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси, принимавшим активное участие в совместных исследованиях, и особенно аспиранту С. В. Бесарабу за неоценимую помощь в подготовке материалов монографии.

**1.1. Введение**

В области исследования физической адсорбции и пористой структуры твердых тел накоплен обширный научный материал, дающий основание для уточнения некоторых положений и выводов, сделанных в этой отрасли знаний.

Это вполне естественный путь развития науки. Были бы то физика, биология, математика или другие области знаний, когда ранее выдвинутые положения на определенном этапе развития приходят в противоречие с новыми достижениями, то они требуют уточнения. Такое положение на сегодняшний день сложилось в области характеристики структурных параметров пористых тел, таких, как определение их удельной поверхности и классификация пористых тел по структурным типам.

Так, например, определение удельной поверхности твердых тел по методу БЭТ не в состоянии оценить его величину для пористых тел, содержащих поры, размер которых соизмерим с размером молекул адсорбата. Безусловно, это существенно ограничивает применение указанного метода для определения удельной поверхности микропористых веществ. Для устранения этого недостатка было предложено множество различных теорий, однако ни одну из них нельзя считать совершенной.

Помимо этого, классификация изотерм сорбции по структурным типам, предложенная Брунауэром, Эмметом и Теллером, ее несовершенство очевидно и достаточно полно указано в ряде работ, связанных с обсуждением данной классификации, тем более что некоторые изотермы, к сожалению, к настоящему времени вообще не могут быть использованы для оценки удельной поверхности.

**1.2. Роль поверхностных явлений в различных процессах**

Поверхностные явления играют большую роль в самых различных адсорбционных и каталитических процессах. Их значение для систем с высокоразвитой поверхностью очевидно. В этом случае существенная часть молекул (или атомов) тела находится в особом состоянии, присущем поверхностным слоям. Такие тела обладают большой удельной поверхностью и в ряде случаев могут использоваться как адсорбенты. Так, например, активные угли обладают поверхностью, часто превышающей  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Наличие высокой пористости делает твердые тела пригодными для поглощения веществ при весьма малых их концентрациях. Адсорбция – одна из важнейших разделов учения о поверхностных явлениях.

Адсорбция в технике используется в основном по следующим основным направлениям: поглощение вредных примесей; рекуперация – часто возникает необходимость извлечь ценные вещества из отходов для применения или возврата в производственный цикл; разделение смесей.

Для современной химической промышленности характерно использование в качестве сырья различных смесей, например, природных газов, газов крекинга и т. д. Возникает задача выделения отдельных компонентов и анализ сырья и продуктов.

Высокодисперсные системы с большой удельной поверхностью представляют интерес для рассмотрения в коллоидной химии. Поверхностные явления играют большую роль во всех процессах, протекающих в коллоидных системах, среди которых можно назвать процессы смачивания жидкостью твердых тел, флотационные процессы, гетерогенный катализ, разрушение и пластическая деформация твердых тел, явление трения твердых тел.

К поверхностным явлениям относится коалесценция капелек или пузырьков в эмульсиях, туманах и пенах. Коагуляция – агрегирование частиц дисперсной фазы и структурообразование в дисперсных системах; смачивание и прилипание; диспергирование (измельчение, распыление) твердых тел и жидкостей, т. е. механическое разрушение с образованием сильно развитой поверхности. К группе поверхностного явления относится и капиллярная конденсация пара – как причина сорбции-заполнения открытых пор сорбентов конденсирующейся жидкостью и т. д. Изучение поверхностных явлений позволяет управлять многими основными свойствами материалов с помощью адсорбирующихся добавок, образующих мономолекулярные слои на поверхности раздела.

Перечисленные примеры не охватывают, конечно, всех многочисленных особенностей поверхностных явлений в технике. Обобщающим и объединяющим многообразием поверхностных явлений являются адсорбционные процессы и их проявления в различных областях техники и природы.

### **1.3. Поверхность раздела фаз**

Рациональное использование адсорбентов и катализаторов, их классификация по структурным типам создают основание для более углубленного изучения и развития теоретических основ их получения. Известно, что адсорбенты (катализаторы) представляют собой пористые тела различной химической природы с хорошо развитой структурой и удельной поверхностью. Это важнейшие параметры, которые лежат в основе их практического использования и определяют их активность и селективность действия. Знание данных характеристик – залог успешного решения адсорбционных и каталитических задач.

Детальная характеристика данных явлений обусловлена тем, что поверхность раздела фаз имеет свои специфические особенности, связанные с наличием нескомпенсированного силового поля. Одной из важнейших особенно-



стей пористых материалов является способность поглощать вещество и концентрировать его на поверхности. Это явление называется адсорбцией.

Поверхностные явления широко распространены в окружающем нас мире, представляющие собой многофазную систему, где каждая фаза имеет свои границы, отделяющие от соседних фаз. Поверхность раздела фаз из-за нескомпенсированного силового поля обладает специфической особенностью поглощать вещества из объемных фаз и концентрировать его на поверхности.

#### **1.4. Физическая адсорбция**

Адсорбционные явления можно разделить на два типа: физическая и химическая или хемосорбция. Физическая адсорбция – это увеличение концентрации вещества на поверхности или на границе разделения двух фаз. Наиболее часто в теории физической адсорбции принято рассматривать диполь-дипольное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое имеет место для всех веществ. Участвуя в адсорбции, молекула и сорбирующая поверхность поляризуют друг друга и взаимодействия между этими индуцированными диполями порождают теплоту адсорбции. Теплота адсорбции в таких случаях обычно порядка 5 ккал/моль. Участвующие в физической адсорбции молекулы никогда не диссоциируют.

Теплота физической адсорбции по величине очень близка к теплоте конденсации адсорбируемого газа, хотя и несколько превышает ее для газов с низкой теплотой кипения. Однако теплота адсорбции изменяется в зависимости от степени покрытия поверхности. Это явление не наблюдается для теплот конденсации, но имеет место растворение. Поэтому необходимо рассматривать дифференциальные теплоты адсорбции как для растворов.

Скорости физической адсорбции и десорбции велики, если поверхность доступна и эти процессы легко обратимы. Продолжительность жизни физически адсорбированной молекулы очень мала.

Взаимодействие между молекулами адсорбента и адсорбата может иметь различных характер. Молекулярные силы, вызывающие отклонения свойств реальных газов от идеальных законов, действуют и при адсорбции. Это в основном так называемые дисперсные силы, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекула с симметричным (в среднем) распределением электронной плотности обладает флуктуирующими (колеблющимися по направлениям) отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадрупольными и т. д. При сближении молекул движение этих флуктуирующих диполей, квадрупольных и т. д. разных молекул перестает быть независимым, что и вызывает притяжение. Эти силы называются дисперсионными, так как флуктуирующие диполи вызывают явление дисперсии света.

Часто имеют значение электростатические силы – ориентационные силы, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхности, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи), и индукционные силы, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядом поверхности или появлением дипольных моментов в адсорбентах адсорбирующимися диполями. Все эти силы – слабые притяжения, которые при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются силами отталкивания, быстро увеличивающимися на короткие расстояния.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента, а со многими соседними центрами. При этом суммарное взаимодействие молекул адсорбата со всем адсорбентом, обусловленное дисперсными силами, всегда больше взаимодействия с одним центром адсорбента, а суммарное электростатическое взаимодействие может быть и меньше электростатического взаимодействия с одним центром адсорбента (если, например, диполь молекул адсорбата, притягиваемый катионом решетки, испытывает отталкивание со стороны соседних с этим катионом анионов, образующих вместе с катионом знакопеременную поверхность адсорбента).

Физическая адсорбция, как следует из вышесказанного, вызывается вторичными (ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения, такими, как диполь-дипольное взаимодействие, или притяжение поверхностных диполей, и по своему характеру оно аналогично конденсации молекул пара на поверхности жидкости того же состава. Указанный тип адсорбции представляет для нас особый интерес, так как с его помощью можно измерить удельную поверхность пористых тел, определить средний размер пор и распределение объема пор по радиусам.

Физическая адсорбция, как и конденсация, не требует энергии активации и, следовательно, ее скорость зависит только от числа соударений молекул с поверхностью адсорбента. Помимо этого, практическое значение поверхностных явлений обусловлено тем, что вещества с высокоразвитой поверхностью весьма распространены в природе (в почвах, растительных и животных тканях) и широко используются в технике (наполнители резин и пластических масс, пигменты, твердые смазки и многие другие вещества, используемые в таких важных в химической промышленности процессах, как гетерогенный катализ или разделение, очистка и анализ газов и жидкостей). Поверхностные явления играют важную роль в полупроводниковой технике, металлургии, электрохимии, при защите от коррозии, диспергировании различных материалов, при крашении, моющем действии и т. д.

Силы Ван-дер-Ваальса относительно слабые, они действуют между насыщенными молекулами и отдельными атомами, не имеющими свободных валентных связей, не являющимися жесткими диполями и не содержащими перманентных диполей. Также они действуют между атомами инертных газов

He, Ne, Ar, Xe, Kr, молекулами трудносжимаемых газов  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CH_4$  и между всеми неполярными органическими молекулами в жидкостях и твердых телах.

Адсорбция может осуществляться в результате взаимодействий различной природы. В частности, между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента всегда действуют силы Ван-дер-Ваальса, имеющие универсальный характер. Они приводят к тому, что все газы адсорбируются на поверхности твердых тел, если температура не слишком высока. Величина адсорбции может быть существенно увеличена на несколько порядков, если твердые тела имеют пористую структуру. Такими телами являются, например, активированный уголь, силикагель и т. д. У таких материалов поверхность может достигать сотен квадратных метров на грамм адсорбента, и это делает возможным адсорбцию значительного количества газа или растворенного вещества.

Количественной характеристикой адсорбции является число молей адсорбированного вещества, приходящегося на единицу поверхности или единицу массы адсорбента.

Эта величина ( $\Gamma$ ) является функцией внешних условий (в первую очередь температуры) и зависит от концентрации адсорбата  $C$ . Зависимость  $\Gamma(C)$  при заданной температуре называется изотермой адсорбции.

Простейшим уравнением для изотермы адсорбции является уравнение Ленгмюра. Оно выводится из предположения, что на поверхности имеется определенное число центров, каждый из которых способен, независимо от остальных центров, связать одну частицу адсорбата. Процесс рассматривается как полностью обратимый и представляет своего рода реакцию между молекулами адсорбата и центрами адсорбции, уравновешенную обратным процессом – освобождением молекул адсорбата – десорбцией. Его можно охарактеризовать константой равновесия  $K$ , определяемой как константа диссоциации комплекса адсорбент-адсорбат:

$$K = \frac{AC}{\Gamma},$$

где  $A$  – поверхностная концентрация незанятых центров.

Суммарное число свободных и занятых центров есть величина постоянная, равная предельно возможной величине адсорбции  $\Gamma_\infty$ , т. е.

$$A + \Gamma \approx \Gamma_\infty.$$

Отсюда легко получается выраженная для зависимости  $\Gamma$  от  $C$  в следующем виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{1 + \frac{K}{C}}. \quad (1.1)$$

Константа  $K$  имеет размерность концентрации. В случае адсорбции газа вместо концентрации можно ввести пропорциональное ей давление газа и преобразовать выражение (1.1):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + \frac{K}{P}}. \quad (1.2)$$

Константа  $K$ , как видно из уравнений (1.1) и (1.2), численно равна той концентрации адсорбата, при которой адсорбция достигает половины от предельного значения. Если  $K \gg C$ , то зависимость принимает вид  $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K / C)$ , т. е. адсорбция становится линейной функцией концентрации.

Допущение о независимости адсорбции в каждом отдельном центре на поверхности, равно как и допущение, что на каждом центре адсорбируется всего одна молекула, является приближенным. Поэтому и уравнение Ленгмюра следует рассматривать как приближенное. В более строгих подходах необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами, а также неоднородность поверхности, т. е. различие адсорбционных центров по теплоте адсорбции.

При повышенных давлениях, приближающихся к давлению насыщения паров адсорбата, поверхность не только полностью покрывается слоем физически адсорбированных частиц, но и на этом первом слое происходит дальнейшая адсорбция с образованием второго, третьего и т. д. слоев. Частицы первого слоя связаны с поверхностью, как правило, более прочно, чем частицы последующих слоев, образование которых напоминает конденсацию адсорбированного вещества. Поэтому при полимолекулярной адсорбции свойства адсорбируемого вещества в некоторых отношениях принято считать подобными свойствам жидкости. Количество физически адсорбированного вещества всегда монотонно уменьшается с повышением температуры.

Величину адсорбции обычно связывают с относительным давлением  $P/P_s$ , где  $P$  – парциальное давление пара в системе, а  $P_s$  – давление насыщенного пара над чистой жидкостью при той же температуре. При  $P/P_s < 0,01$  величина физической адсорбции пренебрежительно мала, исключение составляет лишь адсорбция на узкопористых адсорбентах.

При относительном давлении больше 0,1–0,3 физическая адсорбция становится полимолекулярной. Физическая адсорбция полностью обратима и адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро, за исключением случаев диффузии в узких порах. Попеременно повышая и понижая давление или температуру, можно многократно повторять циклы адсорбции и десорбции, не меняя природы адсорбата.

Физическая адсорбция мало специфична: при достаточно больших значениях  $P/P_s$  все газы и пары адсорбируются на всех поверхностях. Это не означает, однако, что величина адсорбции при данном  $P/P_s$  не зависит от природы адсорбата и адсорбента.

## 1.5. Изотермы физической адсорбции

Изотермой адсорбции называется зависимость между равновесной величиной адсорбции и парциальным давлением адсорбата при постоянной температуре.

Особенно важную роль в теории физической адсорбции играет адсорбционная изотерма Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [1, 2]. При ее выводе предполагается, что постоянная скорости десорбции  $K$  не изменяется для молекул газа, адсорбированных на чистой поверхности, но принимает иные значения для любых молекул газа, адсорбирующихся поверх первого слоя адсорбата. Допустив таким образом, что при достаточно низких давлениях может происходить многослойная физическая адсорбция. Брунауэр и др. оказались в состоянии вывести вполне удовлетворительную изотерму физической адсорбции для величины покрытия порядка или больше монослоя. Эта изотерма играет весьма важную роль в исследованиях поверхности, так как проанализировав при низких температурах с ее помощью процесс физической адсорбции, можно определить площадь поверхности адсорбента.

Несмотря на важность этой изотермы, мы не будем ее здесь выводить, так как теория БЭТ хорошо изложена в большинстве книг по адсорбции или физической химии [3–7].

Форма изотермы может существенно меняться в зависимости от природы адсорбата и адсорбента. Для пористых адсорбентов обычно наблюдается петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией. Нижняя ветвь петли изотермы относится к адсорбции, верхняя – к десорбции. Капиллярная конденсация происходит при  $P/P_s < 1$ , поскольку давление, при котором возможна конденсация, зависит, согласно уравнению Кельвину, от радиуса кривизны поверхности. Гистерезис появляется в результате того, что кривизна поверхности жидкости, находящейся в равновесии с паром, при заданном давлении различна в зависимости от того, как достигнуто это давление – понижением или повышением.

Наглядно это демонстрирует модель бутылкообразных пор, согласно которой, поры имеют форму цилиндра или поры с узким горлышком. В процессе адсорбции такая пора заполняется при  $P/P_s$ , соответствующем конденсации, на поверхности с кривизной, равной радиусу широкой части «бутылки». При десорбции пора освободится, когда давление будет соответствовать эффективному радиусу кривизны узкого горла. Существуют и другие геометрические модели также объясняющие причины появления гистерезиса. Влиянию геометрии пор на форму петли гистерезиса посвящено большое число работ [8–11], наиболее важные из которых связаны со сложной геометрией пор в типичных пористых веществах. Вопрос о форме петель гистерезиса, наблюдаемых для пор с различной структурой, рассмотрен Де Буром и другим авторами [10–12]. Поэтому в данной работе мы кратко остановимся лишь на некоторых формах пор и закономерностях конденсации, десорбции адсорбата и характере структурных параметров пористого тела.

## 1.6. Влияние размера пор на адсорбцию и капиллярную конденсацию паров

Из литературы известно, что тонкопористые адсорбенты объемно заполняются молекулами адсорбата в области низких относительных давлений паров. Примерами такой адсорбции являются цеолиты. В случае же крупнопористых адсорбентов при низком значении  $P/P_s$  адсорбция протекает лишь на поверхности непористых тел той же химической природы. В связи с этим на поверхности широких пор в области больших значений  $P/P_s$  образуются полимолекулярные адсорбционные слои, теплота образования которых близка к теплоте конденсации пара.

Для определения условий конденсации пара адсорбата на поверхности жидкой пленки в порах необходимо определить зависимость давления от кривизны поверхности жидкости.

Условия механического равновесия поверхности раздела жидкость–пар выражается уравнением

$$P'dv' = P^0 dv^0 + \sigma ds = 0,$$

а при условии постоянного объема

$$(P' - P^0)dv' = \sigma ds.$$

Если газообразная фаза 1, в которой лежат центры кривизны, а фаза 2 – жидкая пленка, то разность гидростатического давления в фазах 1 и 2 следующая:

$$P^1 - P^2 = \sigma(r_1 + r_2),$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $r_1$  и  $r_2$  – главные радиусы кривизны поверхности мениска жидкости.

Давление пара над этой поверхностью в фазе 1 определяется величиной химического потенциала пара

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln P.$$

При равновесии пара в жидкости и фазе 2  $\mu^1 = \mu^2$ , следовательно,  $d\mu^1 = d\mu^2 = RT \ln P$ . С другой стороны,  $\frac{d\mu^2}{dP^2} = V'_m$ , где  $V'_m$  – мольный объем жидкости. Поэтому

$$dP^2 = \frac{1}{V_m} d\mu = \frac{RT}{V_m} d \ln P.$$



Интегрируя от давления  $P^2$ , соответствующего данной кривизне ( $r_1 + r_2$ ) и давлению пара  $P$ , до давления  $P_s^2$  соответствующего нулевой кривизне (плоская поверхность) и давлению насыщенного пара над плоской поверхностью  $P_s$ , считая  $V_m$  постоянным:

$$P_s^2 - P^2 = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_s}{P}.$$

Так как для плоской поверхности  $P_0^2 = P'_0$ , то общее давление в газовой фазе не изменяется, т. е.  $P'_0 = P_0$ , а значит

$$\frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_1}{P} = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_s}{P},$$

отсюда

$$P = P_s e^{-\frac{\sigma V_m (r_1 + r_2)}{RT}}.$$

Таким образом, с ростом кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается. Следовательно, над вогнутым мениском пар становится насыщенным при  $P < P_s$ , или при  $\frac{P}{P_s} < 1$ , т. е. в капиллярах, несущих вогнутые пленки адсорбированной жидкости, где конденсация жидкости или пара происходит при меньшем его давлении, чем над жидкостью с плоской поверхностью. Это обстоятельство вызывает капиллярную конденсацию пара в порах адсорбентов. Радиус мениска, при котором начинается капиллярная конденсация, зависит от размера молекул адсорбата, обычно он находится в пределах 10–15 Å. Для вогнутого мениска радиуса  $r_{\text{ш}}$  оба центра кривизны совпадают, т. е.  $r_1 = r_2 = \frac{1}{r}$ , так что  $r_1 + r_2 = \frac{2}{r_{\text{ш}}}$ , поэтому  $\frac{P_{\text{ш}}}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_{\text{ш}} RT}}$ . Это уравнение называется формулой Томсона (Кельвина). В случае сферической капли, центр кривизны которой лежит внутри жидкой фазы, вследствие чего давление пара над каплей больше, чем над плоской поверхностью жидкости.

Для цилиндрического мениска ( $P_{\text{ц}}$ ) одна из главных кривизн равна 0, поэтому  $\frac{P_{\text{ц}}}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_{\text{ц}} RT}}$ . Таким образом давление пара над цилиндрическим мениском понижается меньше, чем над шаровым мениском с тем же радиусом, т. е.  $P_{\text{ц}} > P_{\text{ш}}$ . С этим связано явление гистерезиса капиллярной конденсации.

Рассмотрим процесс адсорбции и десорбции для пор конусообразной и цилиндрической форм (рис. 1.1).

В результате адсорбции на стенках конусообразной поры образуется адсорбционная пленка с вогнутой поверхностью с максимальной кривизной,

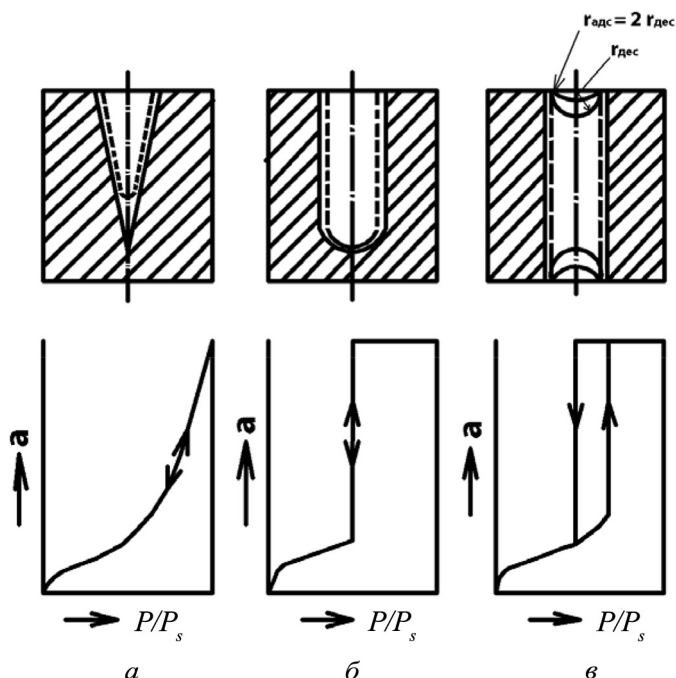


Рис. 1.1. Схема капиллярной конденсации в порах различной формы: *а* – конусообразной; *б* – цилиндрической, закрытой у одного конца; *в* – цилиндрической, открытой с обоих концов

находящейся в наиболее узкой части поры с мениском шаровидной формы и радиусом  $r$ . Когда давление пара над этой поверхностью  $P$  достигнет значения  $P_e = P_s e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}}$ , т. е. становится насыщенным относительно этой поверхности, то начинается его конденсация, которая приводит к продвижению жидкости в более широкую часть поры – к увеличению  $r$ . Следовательно, для того чтобы пар продолжал конденсироваться, должно увеличиваться давление  $P$ . При десорбции процесс пойдет тем же путем, но в обратном направлении. Таким образом, капиллярная конденсация в порах воронкообразной формы протекает обратимо.

При адсорбции пара в цилиндрической поре пробиркообразной формы, т. е. закрытой с одного конца, образуется шаровидный мениск. При  $P = P_s e^{\frac{\sigma V_m}{rRT}}$  начинается капиллярная конденсация. Жидкость в поре поднимается, но в отличие от конусообразной поры радиус мениска при этом остается постоянным и таким образом вся пора заполняется жидкостью при постоянном значении  $P/P_s$ , изотерма капиллярной конденсации представлена вертикальной линией (см. рис. 1.1, *б*). Десорбция происходит обратимо тем же путем.

Если же адсорбция пара происходит в цилиндрической поре, открытой с обоих концов, то шаровидный мениск при адсорбции не образуется и капиллярная конденсация начинается на вогнутом цилиндрическом мениске

адсорбированной пленки, покрывающей стенки капилляра при давлении  $P_{\text{ц}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$ . Конденсация пара в данном случае приводит к увеличению толщины пленки и к уменьшению радиуса  $r$ , а при давлении  $P$  весь капилляр заполняется жидкостью. Изотерма капиллярной конденсации на пути адсорбции будет, как и в предыдущем случае, иметь вертикальный участок, но вследствие того, что кривизна цилиндрической поверхности поры меньше шаровой (при том же радиусе). Вертикальный участок на изотерме будет находиться при  $P = P_{\text{ц}}$  большем, чем  $P_{\text{ш}}$ . После заполнения капилляра на его концах образуются шаровидные мениски, соответствующие  $P = P_{\text{ц}}$ , т. е. с той же кривизной, что и цилиндрический мениск, следовательно,  $r = 2r_{\text{ц}}$ .

При дальнейшем повышении давления от  $P_{\text{ц}}$  до  $P_s$  кривизна этих менисков будет уменьшаться до нуля с дополнительным поглощением сконденсированного пара.

При десорбции вначале процесс пойдет обратимо, т. е. испарение небольших количеств жидкости из устья капилляра будет происходить вдавливанием в пору шарообразных менисков растущей кривизны. Однако при  $P = P_{\text{ц}}$  эти шаровидные мениски еще прорваться не могут, поэтому при данном давлении пара капилляр останется еще заполненным, так что десорбционная ветвь разойдется с адсорбционной и радиус шаровидного мениска будет продолжать уменьшаться. Только при понижении давления пара до  $P = P_{\text{ш}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$  радиус шаровидного мениска сделается равным радиусу адсорбционной пленки в цилиндре и вся жидкость, которая была сконденсирована в капилляре, испарится. Таким образом, при этом давлении пара ( $P_{\text{ш}} < P_{\text{ц}}$ ) десорбционная ветвь вертикально опустится до обратимой изотермы полимолекулярной адсорбции, т. е. получится характерная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 1.1, в).

В реальных адсорбентах, например в адсорбентах глобулярной структуры (рис. 1.1) с достаточно большим числом касаний вокруг мест контакта глобул, участки поры имеют клиновидную форму. Поэтому вокруг мест касаний глобул капиллярная конденсация обратима. Однако мениски, продвигающиеся от мест касаний глобул к горлам такой поры, образуют при своем слиянии в этих горлах мениски кольцеобразной формы, близкие к цилиндрическим. Эти горла и более широкие пространства между глобулами заполняются жидкостью скачком (подобно цилиндрической поре с открытыми концами) при давлении пара близком к  $P_{\text{ц}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$ , где  $r$  – радиус кольцеобразного (приблизительно цилиндрического) мениска в горле. При десорбции в горлах поры образуется мениск шаровидной формы, который прорывается лишь при давлении  $P_{\text{ш}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$ , т. е. при  $P_{\text{ш}} < P_{\text{ц}}$ . Это приводит к петле капиллярно-конденсационного гистерезиса. Реальные адсорбенты не обладают столь однородной структурой, поэтому их поры заполняются (или опустошаются) неодновременно, что приводит к наклонным ветвям гистерезиса.

Так как при десорбции образуются только шаровидные мениски, а при адсорбции как шаровидные, так и цилиндрические, то десорбционную ветвь изотермы удобно использовать для определения эффективных размеров пор, т. е. размеров, эквивалентных круглым цилиндрическим порам.

Развивая этот подход, рассмотрим капиллярную конденсацию в щелевидных бутылкообразных порах. В идеальном случае щелевидная пора может быть представлена параллельно друг другу расположенными пластинами. Изотерма сорбции образцов с такими порами имеет стандартную форму, характерную для непористых твердых тел того же состава, т. е. связана с полимолекулярной адсорбцией паров. С ростом давления пара толщина адсорбционной пленки увеличивается, пространство между пластинами уменьшается и наступает момент, когда пленки сомкнутся и пора заполнится адсорбатом. Испарение может начаться из цилиндрического мениска и продолжаться при этом до полного освобождения поры. Таким образом, механизм заполнения и освобождения поры совершенно различен: полимолекулярная адсорбция в прямом процессе и капиллярное испарение – в обратном [13, 14].

Модель бутылкообразной поры можно считать разновидностью модели цилиндрической поры. Ее можно представить как цилиндр, закрытый с одного конца и с узким горлом на другом конце. Заполнение такой поры практически ничем не отличается от капиллярной конденсации пара в цилиндрической поре.

Десорбционная ветвь изотермы из-за узкого горла поры смещается в область более низких давлений, чем равновесное давление, необходимое для испарения конденсата из полости поры. При этом пора освобождается мгновенно, в результате чего десорбционная ветвь практически вертикально падает до адсорбционной, образуя весьма своеобразную петлю гистерезиса (рис. 1.1). Рассчитанные радиусы пор в данном случае и их распределение по эффективным радиусам относятся только к радиусам горл пор и не затрагивают размера их полости. С одной стороны, это недостаток в оценке структуры пористого тела, а с другой – это достоверная характеристика структуры катализатора, где узкая часть поры определяет кинетику подвода реагирующих веществ к зоне реакции и отток продуктов реакции в обратном направлении.

Анализ сорбции и десорбции паров в порах различной геометрической формы показал, что адсорбенты отличаются друг от друга по пористой структуре и не обладают разными формами изотерм сорбции и десорбции. Данная адсорбционно-структурная характеристика твердых пористых тел дает возможность более эффективно и целенаправленно использовать их в заданных адсорбционных или каталитических процессах.

При этом следует отметить, что реальные адсорбенты и катализаторы, наряду с преимущественным содержанием в структуре пор определенной формы, как правило, содержат и поры другой формы, которые, по-видимому, не являются «судьбоносными», но отличающиеся от рассмотренных пор как механизмом объемного заполнения, так и механизмом десорбции. К числу

таких пор относятся микропоры. Если твердое тело содержит микропоры-капилляры, поперечник которых не превышает несколько молекулярных диаметров, то процесс адсорбции становится более сложным по сравнению с непористыми и макропористыми твердыми телами. В частности, потенциальное поле от противоположных стенок перекрывается так, что силы притяжения, действующие на молекулы адсорбата, возрастают по сравнению с силами, действующими на плоской поверхности. Изотермы сорбции соответственно еще более искривляются в направлении повышения адсорбции. При этом рост адсорбции может быть столь значительным, что даже при низких относительных давлениях происходит заполнение пор молекулами адсорбата, упакованными также плотно, как в объемной жидкости.

Еще более сложным становится процесс адсорбции, если адсорбент содержит достаточно узкие поры, в которые свободно могут проникнуть лишь молекулы адсорбата. Тогда измеренное поглощение газа может соответствовать адсорбции только на части всей доступной поверхности.

Проходя через такой капилляр, молекулы сталкиваются со стенками и остаются на них в течение некоторого времени. Затем они испаряются и движутся по произвольным направлениям. Такой механизм заполнения мелких пор, особенно при низком давлении паров, затрагивает процесс установления равновесия и заполнения пор жидким адсорбатом. Безусловно, это накладывает временный отпечаток на сорбционный процесс, но он не отражается на величине сорбции. С ростом температуры сорбции капиллярное влияние на скорость сорбции практически полностью исчезает, особенно в случае наличия сужения в капиллярах молекулярных размеров.

Итак, рассмотренные геометрические формы пор и механизмы их адсорбции и десорбции позволяют судить не только о пористой структуре твердых тел, но и рассчитать такие их показатели, как удельная поверхность, распределение объема пор по эффективным радиусами и пр. Во-первых, величина удельной поверхности и ее химическая природа дают определенные сведения для целенаправленного использования адсорбентов. Во-вторых, удельная поверхность и структура адсорбентов позволяют глубже понять механизм адсорбции и гетерогенных химических реакций, протекающих на поверхности и в объеме (катализатора), а также о кинетике и избирательности сорбционного и каталитического процессов.

Наконец, тип внутренней структуры твердого тела, характер распределения объема пор по размерам, который весьма своеобразно изменяет сорбционные и каталитические свойства по сравнению с непористыми поверхностями, позволяют более рационально и полно использовать сорбционную емкость адсорбента и катализатора, более уверенно судить о сфере его практического применения. Иначе говоря, внутренняя структура и удельная поверхность адсорбентов и катализаторов ответственна за целый комплекс свойств, связанных с размером пор, величиной поверхности и ее природой.

Для выбора оптимальной пористой структуры катализаторов наибольший интерес представляет зависимость скорости реакции от свободного объема и размера пор. Для однородной пористой структуры в области химической кинетики скорость реакции пропорциональна доле свободного объема и обратно пропорциональна гидравлическому радиусу пор. В области внутренней диффузии зависимость от размера пор определяется характером диффузии.

Значительное повышение активности может быть достигнуто при переходе к бидисперсной пористой структуре. Преимущества такой структуры заключаются в том, что степень использования внутренней поверхности близка к единице. Выигрыш по сравнению с монодисперсной структурой достигается благодаря молекулярному характеру диффузии в крупных каналах. Скорость реакции на катализаторе данного типа может увеличиться в несколько раз. Пористая структура катализатора оказывает влияние не только на скорость, но и на избирательность процесса.

Переход к бидисперсной структуре в этом случае приносит существенную пользу, так как позволяет при заданной активности увеличить избирательности или при заданной избирательности заметно повысить активность единицы объема катализатора.

В связи с этим задача синтеза пористых твердых тел заключается в том, чтобы выяснить: 1) от каких свойств адсорбентов (катализаторов), кроме химического состава, зависят их основные характеристики; 2) каковы оптимальные значения этих свойств, определяющих высокое качество адсорбента или катализатора для решения заданной каталитической задачи; 3) какими свойствами в процессе производства адсорбентов и катализаторов можно варьировать для достижения оптимальных значений.

### **1.7. Значение пористой структуры и величины удельной поверхности**

Доступность поверхности адсорбентов и катализаторов для адсорбируемых и реагирующих газов играет важную роль при выборе твердого пористого вещества, которое должно служить активным катализатором для гетерогенных газовых реакций. Чем больше для каждого адсорбента или катализатора величина поверхности, доступной для адсорбируемого им реагирующего газа, тем выше степень очистки или превращения этого газа в конечные продукты. Немногие пористые тела обладают поверхностью с энергетической однородностью в том смысле, что все адсорбционные центры являются равноценными и что каждая молекула адсорбата обменивается с адсорбционным центром одним и тем же количеством энергии. Независимо от природы появления такой неоднородности, результатом ее является то, что некоторые участки поверхности пористого твердого тела оказываются более активными, чем другие. В таком случае активность адсорбента (катализатора) уже не будет просто пропорциональна величине поверхности, а, скорее, должна зави-



сеть от характера распределения активности на доступной поверхности. Однако, несмотря на существование энергетически неодинаковых поверхностей, имеется множество пористых тел, характеризующихся пропорциональностью между активностью и величиной поверхности. При этом величина поверхности отнюдь не единственное физическое свойство, определяющее величину адсорбции и степень протекания реакции. Такое же значение, особенно в случае неметаллических катализаторов, имеет пористость, которую следует рассматривать как самостоятельный фактор, хотя она принимает участие в образовании всей поверхности. Это связано с тем, что при определенном способе приготовления адсорбентов и катализаторов распределение в них пор по размерам может быть таким, что часть их поверхности окажется совершенно недоступной для реагирующих молекул большого размера и, кроме того, скорость каталитического превращения реагентов в конечные продукты может уменьшиться вследствие затрудненной их диффузии внутрь пор. В связи с этим важно ознакомиться с некоторыми подробностями, касающимися пористой структуры катализаторов и адсорбентов.

Промышленные адсорбенты и катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, которая составляет десятки и сотни квадратных метров на грамм пористого тела. Пористая структура адсорбентов и катализаторов – понятие собирательное, включающее в себя ряд характеристик: радиус пор, их объем, поверхность.

Большинство адсорбентов и катализаторов по характеру макроструктуры можно разделить на губчатые и ксерогели [15, 16]. Губчатые представляют собой сплошное твердое тело, пронизанное конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами, образовавшимися при выделении из этого тела растворенных продуктов в процессе сушки или обработки агрессивными жидкостями и газами (выщелачивание, обжиг) [15].

Пористая структура ксерогелей описывается глобулярной (корпускулярной) моделью, согласно которой, твердое вещество состоит из соприкасающихся или срастающихся частиц, поры представляют собой пустоты между ними [15, 17–23]. Глобулы, формирующие ксерогели, могут иметь ту или иную плотность упаковки, которая количественно характеризуется координационным числом, соответствующим числу касаний каждой глобулы с окружающими [17–20]. В смешанных структурах встречаются оба вида пор. В настоящее время различными методами исследования установлено, что многие пористые тела имеют корпускулярное строение [24–46]. В случае сферических глобул одинакового радиуса (монодисперсная структура) внутренняя поверхность пористого тела (поверхность всех глобул  $S_{п.г.}$ ), содержащего  $n$  глобул,  $1\text{ см}^3$  равна [47]:

$$S_{п.г.} = 4\pi^2 n,$$

где  $r$  – радиус глобулы.

Относительный объем, занимаемый глобулами ( $V_{\Gamma}$ ), составляет  $1-\varphi$ , где  $\varphi$  – свободный объем (относительный объем пор,  $\text{см}^3/\text{см}^3$ ), величина которого не зависит от размера сферических глобул и определяется способами упаковки.

Объем  $1 \text{ см}^3$  адсорбента (катализатора) составит :

$$V = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\Gamma}^2 n}{1 - \varphi}.$$

Внутренняя поверхность  $1 \text{ см}^3$  пористого тела в данном случае равна:

$$S = \frac{4\pi r_{\Gamma}^2 (1 - \varphi) \cdot 3}{4\pi r_{\Gamma}^3 n} = \frac{S(1 - \varphi)}{r_{\Gamma}}.$$

Таким образом, внутренняя поверхность глобулярного монодисперсного адсорбента (катализатора) обратно пропорциональна радиусу глобул, т. е. она обратно пропорциональна эквивалентному радиусу пор, который представляет собой зазоры между глобулами.

Адсорбенты и катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность. Если бы этого не было, то внешняя весьма небольшая поверхность не обеспечила бы нужную избирательность сорбции и тем более каталитическую активность. Для того чтобы точно предсказать размер пор, нужный для достижения активности пористого тела при решении сорбционной или каталитической задачи, необходимо на основании результатов определения объема пор и величины поверхности физическим методом выбрать подходящую модель структуры пористого тела с учетом размера сорбируемых молекул или кинетики каталитического процесса.

Особенно предпочтительной является неоднородная пористая структура, в которой крупные поры размером, превосходящим длину свободного пробега молекулы, находятся в непосредственной близости с мелкими порами. Доступность крупных пор, в которых перенос вещества осуществляется за счет молекулярной диффузии, облегчает доступ реагентов в зерна катализаторов и в 10–100 раз увеличивает скорость реакции по сравнению с лучшими однородно-пористыми телами.

Таким образом, варьируя только пористую структуру без качественных изменений поверхности катализатора, можно существенно изменять как общую каталитическую активность, отнесенную к единице объема, так и селективность адсорбционного и каталитического действия.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности был предложен бипористый катализатор, где транспортировка реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры [47–50]. Зерно такого катализатора образовано частицами радиуса  $r$ , которые в свою очередь состоят из глобул радиусом  $R$ . Размер крупных пор – транспортных кана-

лов должен превышать длину свободного пробега молекул диффундирующих в глубь зерна.

Итак, структура пористых тел играет не меньшую роль в сорбционной технике, при осушке газов, рекуперации растворителей и т. д. В данном случае необходимы адсорбенты с однородно-пористой структурой, обладающие высоким адсорбционным потенциалом и избирательностью сорбции. В связи с этим разработка новых методов синтеза пористых материалов с моно- и би-пористой структурой – одна из актуальных задач, стоящих перед исследователями и производителями адсорбентов и катализаторов.

Тем не менее, при сохранении стандартных условий синтеза указанные воздействия на процесс структурообразования образцов не столь существенны. Среди наиболее результативных факторов, определяющих конечную структуру получаемых образцов, можно назвать гидротермальную обработку гидроксидов [51–61], поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости [62–69], концентрацию исходного солевого раствора [70–75], температуру синтеза и сушки гидроксидов [74, 76–80], влияние термической обработки на пористую структуру твердых тел [81–85] и т. д.

Действие указанных факторов на конечной стадии структурообразования, т. е. во время сушки гидроксидов, связано главным образом с объемной упаковкой коллоидных частиц и их агрегатов в более плотные, компактные образования, сопровождающиеся уменьшением сорбционной емкости получаемых образцов и их удельной поверхности за счет увеличения межчастичных контактов.

Итак, краткий обзор по влиянию пористой структуры адсорбентов и катализаторов на активность и селективность адсорбционных и каталитических процессов показывает, что структура твердых пористых тел, кроме их химической природы поверхности, играет одну из основополагающих ролей. Поэтому разработка новых методов синтеза твердых пористых материалов с заданной структурой – задача номер один, несмотря на большой опыт, нарабатанный в данном направлении.

Тем не менее, до настоящего времени в литературе и на практике отсутствовали методы синтеза адсорбентов и катализаторов би-, трех- и четырехпористой структуры, не изучены их адсорбционные, и особенно каталитические, свойства. Перспектива и эффективность их практического использования, на наш взгляд, заслуживает большего внимания по сравнению с обычными полипористыми катализаторами. Поэтому, без сомнения, что данный вопрос в ближайшее время получит свое развитие, а катализаторы указанной структуры – практическое применение.

При синтезе катализаторов в промышленных условиях трудно создать как монодисперсную, так и строго бидисперсную структуру. О монодисперсной структуре, например, можно говорить только в статическом смысле, так как количество глобул одинакового размера, составляющих большинство и определяющих характер структуры, находится в определяемом диапазоне разме-

ров. В процессе синтеза такого твердого пористого тела, как правило, образуется непрерывный спектр размеров пор. Однако большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного размера пор, который обычно принимают за основную количественную характеристику пористой структуры.

Наличие пор различного размера позволяет создавать оптимальный по своей структуре образец. Крупные поры способствуют скорости транспортировки реагентов к тонким порам и обратной диффузии продуктов реакции, а более мелкие поры вносят соответствующий вклад в образование поверхности. Смещение структуры образца в сторону мелких размеров пор приводит к увеличению его поверхности, но одновременно с этим резко уменьшается степень использования последней, и соответственно уменьшается скорость каталитических реакций. Аналогично снижается скорость реакции и при смещении структуры катализатора в сторону ее увеличения.

В связи с этим синтез бидисперсных пористых твердых тел должен включать механизм регулирования соотношения мелких и крупных пор. Только в этом случае могут быть максимально использованы структурные особенности таких катализаторов и достигнут оптимальный результат.

Структура адсорбентов, и особенно катализаторов, наряду с химической природой поверхности несут основную ответственность за скорость и избирательность сорбции, а в случае катализаторов – за активность, кинетику процесса и селективность каталитического процесса. Поэтому вопрос о пористой структуре твердых тел всегда будет стоять как перед исследователями, так и перед инженерно-техническими работниками химической промышленности. Будущее этого вопроса, особенно в связи с истощением природных источников органического сырья (нефти, газа), связано с развитием нетрадиционных методов синтеза органических соединений, моторного топлива и целого ряда других, крайне необходимых веществ.

## **1.8. Классификация пор по размерам**

Форма изотерм сорбции – зеркальное отражение пористой структуры твердого тела. При этом различные участки адсорбционной изотермы в зависимости от размера пор и их соотношения в структуре пористого тела по-разному сказываются на ее форме. Особенно сильно она выражена в области низких давлений, где количество адсорбированного газа (пара) прямо пропорционально его давлению.

Помимо этого, характер адсорбционной изотермы зависит и от природы адсорбента и адсорбата. Даже при одинаковом химическом составе адсорбента разные образцы его в зависимости от структуры пор и состояния поверхности имеют различные формы изотерм адсорбции. Так, для активных углей с мелкими порами изотерма адсорбции в области малых давлений более круто поднимается вверх, чем для углей с крупными порами. М. М. Дубинин показал [86–89], что используя различие в характере изотерм адсорбции и капиллярной конденсации, можно количественно определить степень развития

пор того или другого вида: результаты таких определений согласуются с результатами, полученными другими методами (ртутная порометрия).

Исследование различных углей, проведенное с помощью этих методов М. М. Дубининым [86–89], позволило сделать вывод, что в общем случае в активных углях имеются три разновидности пор: наиболее мелкие (микропоры), поры промежуточных размеров (переходные) и крупные (макропоры). Объем микропор активных углей заключается в пределах  $0,2\text{--}0,5\text{ см}^3/\text{г}$  и поверхность стенок их достигает  $400\text{--}900\text{ м}^2/\text{г}$ . Для обычных переходных пор характерны значения  $0,03\text{--}0,1\text{ см}^3/\text{г}$  и поверхности  $20\text{--}50\text{ м}^2/\text{г}$ .

На поверхности переходных пор происходит моно- и полимолекулярная адсорбция паров, т. е. образование последовательных адсорбционных слоев, завершающихся объемным заполнением этой разновидности пор по механизму капиллярной конденсации.

Эффективные радиусы наиболее крупной разновидности пор адсорбентов – макропор превышают  $1000\text{--}2000\text{ Å}$ , а удельная поверхность таких пор не выше  $0,5\text{--}2\text{ м}^2/\text{г}$ . Обычно адсорбция на поверхности макропор мала и по ряду причин капиллярная конденсация в них практически не происходит. Поэтому макропоры в структуре твердого тела выполняют роль транспортных пор.

Позже Дубинин [90] выделил еще одну группу – супермикропоры, радиус которых меньше  $15\text{ Å}$  (но не менее  $5\text{--}7\text{ Å}$ ). Супермикропоры представляют собой переходную область пористости, для которой характерные черты микропор вырождаются, а свойства мезопор только проявляются. Помимо этого, рядом авторов [68, 91–96] были сделаны попытки уточнения и детализации распределения пор по размерам, которые, по существу, ничего принципиально нового не внесли в классификацию, предложенную М. М. Дубининым.

Следует отметить, что каждая область изменения размеров пор и их присутствие в составе пористого тела при адсорбции характеризуется изменением формы изотермы, что может быть использовано как для получения информации о свойствах твердого тела, так и для оценки области его практического использования.

Для детального рассмотрения данного вопроса и получения необходимой информации об удельной поверхности и пористости твердого тела кратко остановимся на понятии изотермы адсорбции.

Поверхности твердых тел, как и жидкостей, обладают избыточной энергией Гиббса. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или жидким раствором, проявляется главным образом в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Это возможно, если молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя. Это явление, заключающееся в образовании поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на границе раздела с твердым телом. Количественной характеристикой адсорбции является число молекул адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента.

Величина адсорбции является функцией внешних условий (в первую очередь температуры) и зависит от равновесного давления  $P$ , температуры  $T$ , а также от природы газа и твердого тела. Следовательно,

$$\chi = f(P, T). \quad (1.3)$$

При фиксированной температуре уравнение адсорбции для данного газа на твердом теле принимает вид:

$$\chi = f(P)T. \quad (1.4)$$

Если температура газа ниже его критической температуры, т. е. он является паром, то более удобна другая форма этого уравнения:

$$\chi = f(P/P_s)T, \quad (1.5)$$

где  $P_s$  – давление насыщенного пара адсорбата.

Уравнения (1.4) и (1.5) представляют собой изотермы адсорбции, связывающие количество адсорбированного газа или пара на твердом теле при фиксированной температуре.

В литературе для большого ряда твердых тел приводятся десятки тысяч изотерм адсорбции, описывающих физическую адсорбцию. Тем не менее Брунауэру, Эммету и Теллеру (БЭТ) [2] указанное множество изотерм удалось разбить на пять групп, а именно: I – кривые ленгмюровского типа, II – S-образные кривые с линейным участком в области средних давлений  $P$ , встречающиеся наиболее часто, III – кривые без перегибов с монотонным ростом, IV и V – изотермы, имеющие петлю гистерезиса, нижняя ветвь которой соответствует адсорбции паров (газа) с ростом его давления в системе, а верхняя ветвь – результат измерений при постоянном уменьшении давления пара в системе (рис. 1.2).

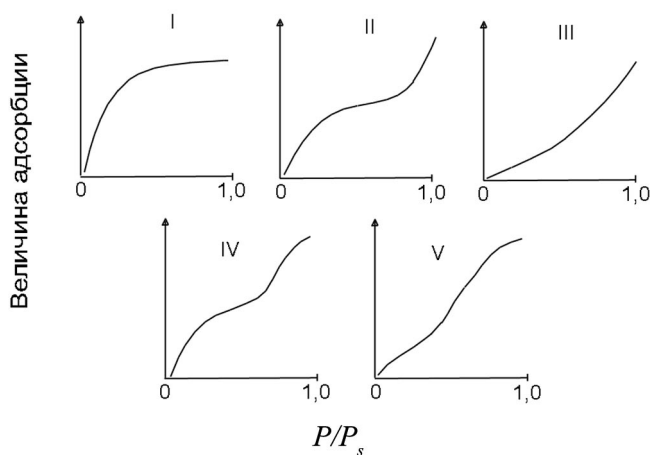


Рис. 1.2. Пять типов изотерм сорбции по классификации Брунауэра, Эммета, Теллера



Кроме указанных пяти типов изотерм, известен ряд форм изотерм, которые трудно отнести к определенному типу указанной классификации. При этом с помощью изотерм III и V типов при современном состоянии знаний нельзя произвести какие-либо надежные оценки как удельной поверхности, так и распределения объема пор по эффективным радиусам.

Наличие большого разнообразия изотерм и их особенностей связано с методами синтеза пористых материалов, структура которых, как показали исследования, зависит от концентрации исходного солевого раствора, а также от концентрации и природы осадителя и, конечно же, от условий осаждения гидроксидов. Изменяя данные параметры при синтезе гидроксидов, можно получать разнообразие типов изотерм сорбции, в том числе и аналогичные изотермам рис. 1.2.

Так, например, при осаждении гидроксида исходный солевой раствор разбавляется раствором осадителя, в результате чего конечная структура образца представлена суммой гидроксидов с различной пористой структурой. При этом неравномерность добавления осадителя в солевой раствор приводит к качественному изменению пористой структуры гидроксида в составе получаемого образца.

В связи с этим на основании глубокого анализа полученных научных результатов по синтезу адсорбентов и катализаторов предлагаем иную структурную классификацию, которая более приближена к действительности, охватывает все предельно возможные структуры образцов и, в отличие от рассмотренной структурной классификации, несет более полную информацию о пористой структуре твердых тел (рис. 1.3).

1. Форма изотермы сорбции отвечает формуле Ленгмюра и характеризуется ограниченным количеством адсорбата, равного одному адсорбционному монослою.

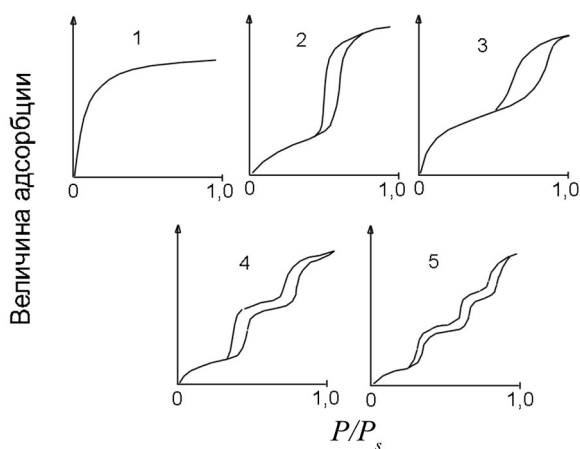


Рис. 1.3. Типы изотерм адсорбции по предлагаемой классификации

2. Форма изотерм сорбции однородно-пористых образцов, объединяющая образцы с микро-, мезо- и крупнопористой структурой. Характерной особенностью таких пористых тел является наличие на изотермах адсорбции и десорбции крутых подъемов и таких же крутых снижений. При этом положение максимумов на кривых распределения объема пор по радиусам, рассчитанным по адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы, незначительно отличаются друг от друга, а с учетом толщины адсорбционной пленки максимумы на кривых практически совпадают.

3. Форма изотерм сорбции образцов с пестропористой структурой, объединяющих микро-, мезо- и макропоры, содержание которых в зависимости от традиционного метода синтеза образца может колебаться в достаточно широких пределах. Распределение объема пор по радиусам в данном случае далеко от действительности и не дает объективной картины о структуре пористого тела. Дело в том, что десорбционная ветвь изотермы – результат наличия бутылкообразных пор, в связи с чем и кривая распределения пор по радиусам отражает не радиус самой поры, а наоборот, радиус ее горла. Представим себе поры различных размеров и объемов, но размер и объем горла пор равны между собой. Опорожнение таких пор при достижении соответствующего  $P/P_s$  произойдет одновременно, т. е. опорожняются поры самых различных размеров и объемов. В итоге мы имеем ложную картину о пористой структуре твердого тела, а главное, совершаем вынужденную ошибку в выборе пористого тела для решения многих адсорбционных задач. Наряду с этим следует отметить, что для оценки катализаторов необходимо учитывать, что узкая часть поры несет основную ответственность за кинетику каталитического процесса и его эффективность, активность катализатора определяется диффузией реагирующих молекул к активной поверхности и оттоком продуктов реакции в обратном направлении. Такая оценка распределения объема пор по радиусам, выполненная по десорбционной ветви изотермы, весьма приемлема и не вызывает сомнения.

4. Бипористые адсорбенты. Прямой синтез би- и трехпористых твердых тел осуществлен в работах [97–99]. Получение соосажденных силикагель-гидроксидных и гидроксид-гидроксидных адсорбентов по методу их осаждения, описанным в работе [100].

5. Трехпористые образцы получены путем смешения гидроксидов по методу [100] из солевых растворов различной концентрации с последующей отмывкой их от солей.

Безусловно, предложенная нами классификация пористых материалов по структурным типам по мере развития более совершенных методов синтеза пористых тел, позволяющих регулировать их структуру в весьма узких пределах распределения объема пор по радиусам, даст новый толчок для ее дальнейшего развития и усовершенствования. Это научная сторона вопроса тесно связана с практикой, нуждающейся в адсорбентах с заданной пористой структурой, которая эффективно работает в процессах осушки, очистки, вы-

деления и рекуперации, разделения веществ и т. д. Особый интерес в последнее время все больше появляется к бипористым силикагельметаллическим катализаторам. Силикагель, как известно, является инертным носителем, не вносящим в продукты катализа побочных веществ. При этом установлено, что простое увеличение внутренней поверхности на единицу объема далеко не всегда приводит к росту каталитической активности. Существенное значение в данном случае имеет размер пор. Очень тонкие поры могут быть недоступны для молекул реагирующих веществ по чисто геометрическим причинам. Для быстрых реакций, протекающих в кинетической области, поверхность и более крупных пор может быть не полностью использована вследствие влияния внутрипористой диффузии реагентов и продуктов реакции наружу. Для таких реакций наиболее приемлема структура с порами, диаметр которых равен средней длине свободного пробега молекул. Установлено, что для таких реакций, протекающих при атмосферном давлении, особенно эффективны катализаторы с бипористой структурой, активность которых по сравнению с монопористыми выше в 3–7 раз [49].

Итак, краткий анализ классификации пористых тел по структурным типам показал, что структура адсорбентов и катализаторов и химическая природа их поверхности несут основную ответственность за эффективное решение практических задач. Поэтому развитие научных основ и новых методов их синтеза – одна из наиболее актуальных проблем, стоящих перед современной наукой в данной области.

### **1.9. Характер адсорбции газов и паров на однородной поверхности**

Любые гетерогенные процессы, связанные с разложением или образованием новых соединений, а также растворением твердых тел и жидкостей, испарение, возгонка и т. д., а также процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы проходят через поверхности раздела твердое тело–газ, твердое тело–жидкость, твердое тело–твердое тело, жидкость–жидкость или жидкость–газ. Известно, что состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей в различных фазах. Это различие вызывают особые поверхностные явления на границе раздела фаз.

Поверхностные явления представляют большой интерес как с теоретической точки зрения оценки энергии и природы взаимодействия молекул, так и с практической, где поверхностные явления широко распространены в природе и технике.

Причина поверхностных явлений состоит в том, что атомы, ионы или молекулы твердого тела или жидкости на поверхности раздела, в отличие от внутреннего состояния, находятся в неуравновешенном состоянии, вследствие чего такая поверхность притягивает молекулы вещества из соседней, газовой фазы.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 см<sup>3</sup> адсорбента, называется удельной поверхностью, величина которой колеблется от нескольких м<sup>2</sup>/г, до сотен м<sup>2</sup>/г, а в мелкопористых твердых телах достигает до тысячи м<sup>2</sup>/г (активированный уголь, силикагель, цеолиты и т. д.)

Взаимодействие между поверхностью адсорбата может иметь различный характер.

Молекулярные силы, вызывающие отклонение свойств реальных газов от идеальных законов, действуют при адсорбции.

Это в основном электрокинетические или так называемые дисперсионные силы, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекулы с симметричным (в среднем) расположением электронной плотности обладают флуктуирующими отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадрупольными и т. д. При сближении молекул движение этих флуктуирующих диполей разных молекул перестает быть независимым, что и вызывает притяжение. Эти силы называют дисперсионными, так как флуктуирующие диполи вызывают явление дисперсии света. Часто имеют значение электростатические силы – ориентационные силы, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхности, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи) и индукционные силы, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности или появлением дипольных моментов в адсорбате, наведенных адсорбирующимися диполями. Все эти силы являются силами притяжения и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются силами отталкивания, быстро увеличивающимися на коротких расстояниях.

При адсорбции часто происходит образование водородной связи между молекулами адсорбата и соответствующими группами или ионами на поверхности адсорбента. Так, между молекулами адсорбата и молекулами, атомами или ионами поверхности адсорбента может возникнуть настоящая химическая реакция с образованием нового поверхностного химического соединения. В этом случае говорят о хемосорбции. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода поверхностью металлов.

Учитывая, что поверхность пористых твердых тел (активных адсорбентов), как правило, неоднородна, что связано с особенностями их получения и строения, уже само по себе усложняет трактовку явления адсорбции. Поэтому для получения простейших закономерностей обращаются к однородным поверхностям, таким, как сажа, прокаленная при температуре около 3000 °С. Поверхность ее частиц состоит в основном из базисных граней графита.

Адсорбционно-структурный метод изучения пористых материалов дает возможность определить их удельную поверхность, определить величину сорбционной емкости и распределение объема пор по эффективным радиу-

сам. Иначе говоря, дает полную структурную характеристику твердого тела, связанную, с одной стороны, с молекулярной адсорбцией газов или паров вещества, а с другой – с полимолекулярной адсорбцией и конденсацией адсорбируемых веществ в парах твердого тела, протекающей, как правило, на более высоких относительных давлениях.

Одним из методов, основанных на теории многослойной адсорбции, является метод Брунауэра–Эметта–Теллера (БЭТ) [1, 2], где по величине адсорбции газа или пара, отвечающей сплошному заполнению поверхности 1 г адсорбента мономолекулярным слоем  $a_m$ , можно легко определить удельную поверхность твердого тела:

$$S = a_m N \omega_0, \quad (1.6)$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\omega_0$  – площадка, занимаемая одной молекулой при плотной упаковке.

Авторы метода БЭТ вывели уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{P}{a(P_s - P)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} P/P_s, \quad (1.7)$$

где  $P/P_s$  – относительное давление пара,  $a$  – адсорбированное количество пара при этом давлении,  $a_m$  – величина адсорбированного пара, отвечающего мономолекулярному покрытию,  $C$  – константа, характеризующая энергию адсорбции.

Емкость мономолекулярного слоя находят графически с помощью уравнения (1.7), путем нанесения на оси ординат  $\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)}$ , а на оси абсцисс  $- P/P_s$ . Угловым коэффициентом  $\operatorname{tga} = \frac{C-1}{Ca_m}$ , отрезок, отсекаемый на оси ординат  $\frac{1}{Ca_m}$ . Зная площадку, занимаемую молекулой в адсорбционном слое, рассчитываем величину удельной поверхности по уравнению (1.6).

Учитывая, что уравнение БЭТ содержит константу энергии адсорбции молекул, то его применимость хорошо оправдывается для твердых тел с энергетически донорной поверхностью [101]. Помимо удельной поверхности, для более полной характеристики адсорбционных свойств твердых пористых тел необходимо знать характер распределения объема пор по величинам их радиусов. Такую кривую определяют из изотерм сорбции, воспользовавшись теорией капиллярной конденсации. В основу этого расчета положено уравнение Кельвина, связывающее радиус кривизны вогнутого сферического мениска с равновесной упругостью пара над ним:

$$r = \frac{2\sigma V_a \cos \varphi}{RT \ln P/P_s},$$

где  $r$  – радиус кривизны мениска, принимаемый равным радиусу капилляра,  $V_a$  – молярный объем адсорбированного вещества в виде жидкости,  $P_s$  – дав-

ление пара, насыщающего пространство при температуре опыта,  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $R$  – газовая постоянная.

Учитывая, что реальная структура пористых тел, как правило, образована порами различной геометрической формы, то расчеты по уравнению Томсона дают некоторые эффективные значения радиусов пор. Тем не менее, как показали другие независимые методы, эффективные радиусы, вычисленные по уравнению Томсона, имеют определенный реальный смысл.

Для получения кривой распределения объема пор по их эффективным радиусам строят график, на оси ординат которого откладывают объем адсорбированного пара в жидком состоянии ( $aV_0$ ), а на оси абсцисс – значение радиусов пор, рассчитанных по уравнению Томсона, при соответствующем данному значению  $P/P_s$ . При этом используются данные десорбционной ветви изотермы [102].

Таким образом строят интегральную кривую распределения радиусов пор  $V = f(r)$ , по наклону отдельных участков этой кривой вычисляют отношения  $\Delta V/\Delta r$ . Откладывая их относительно  $r$ , получают дифференциальную структурную кривую распределения объема пор по эффективным радиусам. Максимумы этой кривой соответствуют величине эффективного радиуса пор, к которым прибавляют толщину адсорбционной пленки ( $\tau$ ), рассчитанную по формуле:

$$\tau = \frac{aV_0}{S},$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества к началу гистерезиса,  $V_0$  – мольный объем адсорбированного вещества в виде жидкости,  $S$  – величина удельной поверхности.

Верхним пределом размеров пор, определяемых с достаточной точностью, являются радиусы 100–200 Å, нижним пределом – 15 Å.

Особенности определения структурных параметров пористых тел более полно и всесторонне изучены в ряде работ [86, 87, 101, 103–109].

Уравнение БЭТ неприменимо для тонкопористых адсорбентов и адсорбентов, содержащих значительный объем микропор, а также в случае незначительной адсорбции, когда взаимодействие между молекулами адсорбата велико по сравнению с взаимодействием адсорбент–адсорбат [87, 110, 111].

Для относительно крупнопористого адсорбента удельные поверхности адсорбционных пленок  $S'$  удовлетворительно совпадают с удельными поверхностями скелетов пористых тел, определенных по методу БЭТ. Для мелкопористых адсорбентов, радиус которых меньше 15 Å, автором данной работы внесены некоторые дополнения в теорию БЭТ, позволившие с достаточно высокой достоверностью определять удельную поверхность твердых тел, содержащих микропоры, размеры которых соизмеримы с размерами молекул адсорбата [112].

По теории Поляни [113–115] физическая адсорбция определяется силами Ван-дер-Ваальса, радиус действия которых больше остаточных валентностей



в теории Ленгмюра. В связи с этим адсорбция не локализуется в первом мономолекулярном слое, а приводит к образованию полимолекулярного слоя. Действительно, при широком исследовании изотерм адсорбции на различных адсорбентах, особенно при адсорбции паров, было показано, что наиболее общим типом являются не ленгмюровские изотермы, а так называемые *S*-образные изотермы, в которых адсорбция не останавливается на образовании монослоя, а продолжается до образования полимолекулярного слоя. Общую теорию *S*-образных изотерм разработали ранее (теория БЭТ) [1,2]. Авторы этой теории БЭТ приняли следующие допущения: а) во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна молярной теплоте конденсации; б) во всех слоях, кроме первого, условия конденсации–испарения идентичны; в) при  $P/P_s$  адсорбат конденсируется на поверхности в объемную жидкость, т. е. число слоев становится бесконечным. Брунауэр, Эметт, Теллер показали, что зона образования монослоя на ленгмюровской изотерме адсорбции охватывает участок кривой от начала изотермы до первого ее перегиба (точка В). В дальнейшем происходит полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация, объясняющая второй подъем кривой.

Мы не будем останавливаться на выводе уравнения БЭТ для определения объема мономолекулярного адсорбционного слоя, а главное внимание обратим на возможный путь усовершенствования метода БЭТ и его применения для определения удельной поверхности не только мезо- и макро-, но и микропор.

Известно, что уравнение Брунауэра, Эметта, Теллера и исследования в этом направлении других авторов [116–120] не привели к удовлетворительным результатам при определении удельной поверхности адсорбентов и катализаторов, структура которых содержит большое количество микропор. По данной причине определяемая поверхность для таких пористых тел меньше ее реальной величины. При этом с ростом содержания микропор в исследуемом образце величина ошибки при определении поверхности пропорционально увеличивается.

Учитывая, что при синтезе пористых материалов практически нельзя избежать присутствия в их составе ультрапор, содержание которых можно уменьшить и тем самым приблизить определяемую поверхность к ее реальной величине, но эти действия направлены, с одной стороны, на уменьшение сорбционной емкости адсорбента и его селективности, а с другой (в случае катализатора) – на снижение его каталитической активности. Безусловно, данные изменения не выход из создавшегося положения, а лишь стимул для разработки дополнений и изменений в теорию БЭТ, которая, по существу, учитывает объем микропор, относя его к объему адсорбционного мономолекулярного слоя, т. е. в какой-то степени учитывает и поверхность микропор [121–124].

Критика теории БЭТ, как известно, не привела к определенному результату и устранению ее недостатков при определении удельной поверхности микропор. Кроме этого, сдерживающим фактором усовершенствования теории БЭТ явились и высказывания ведущих ученых в этой области исследований.

Так, например, М. М. Дубинин категорически заявил, что «применительно к определению удельной поверхности микропор, такие операции никогда не будут найдены, так как макроскопические понятия о поверхности неприменимы для микропористых адсорбентов» [87]. На первый взгляд трудно не согласиться со столь аргументированным доводом. Но, с другой стороны, размеры пор – величина сугубо относительная, они также, как и крупные поры, обладают поверхностью.

Наличие поверхности микропор неоспоримо и обязательно для их существования. В противном случае само понятие «микропора» также, как и «макропора», становится бессмысленным. Справедливо одно, что современный этап развития экспериментальной техники и некоторая приверженность наших понятий к макроскопическим свойствам поверхности являются тормозом на пути решения этой задачи. Тем не менее рассматривая механизм сорбции молекул в микропорах и характер расположения в них, напрашивается весьма простой и достаточно точный ответ, указывающий путь решения вопроса об определении удельной поверхности микропор, соизмеримых с размером молекул адсорбата.

Адсорбция молекул в микропорах по своему характеру существенно отличается от механизма адсорбции на непористых, а также мезо- и крупнопористых адсорбентах. Поэтому, чтобы избежать формального подхода при интерпретации экспериментальных результатов, необходимо четко уяснить, что адсорбция в микропорах не сопровождается образованием адсорбционного слоя, а происходит путем ее объемного заполнения. Рассматривая объемное заполнение микропор, как особый вид адсорбции, где адсорбат не представляет отдельной фазы, наделенной определенными физико-химическими свойствами, целесообразно кратко остановиться на особенностях этого процесса и методах его описания.

Микропора, размер которой ограничен 5–7 Å, представляет собой вид искривленной поверхности, обладающей повышенным адсорбционным потенциалом, по сравнению с адсорбционным потенциалом мезо-, макропор или непористых адсорбентов. Молекула в сфере действия адсорбционного поля испытывает очень сильное притяжение, энергия которого, как показано в работе [123], значительно выше, чем на плоской поверхности. Это говорит о том, что связь молекул адсорбата в микропоре осуществляется по всей ее длине и со всех сторон.

Для иллюстрации рассмотрим механизм адсорбции молекул адсорбата в микропоре, который, в отличие от адсорбции на плоской поверхности, а также поверхности мезо- и макропор, не образует мономолекулярного адсорбированного слоя. В связи с чем понятие «посадочная площадка» молекулы неприемлемо для расчета их удельной поверхности. Так, например, шарообразные молекулы адсорбата располагаются друг над другом, т. е. образуют молекулярную цепочку по всей длине поры. При этом каждая молекула адсорбата в микропоре контактирует с поверхностью, которая значительно больше ее посадочной площадки, принятой для расчета поверхности мезо- и макропор.

Рассмотрим шарообразную молекулу четыреххлористого углерода, посадочная площадка которой равна  $37 \text{ \AA}$ . Проекция такой молекулы на плоскость представляет собой круг с радиусом  $r$  и площадью  $\pi r^2 = 37 \text{ \AA}$ . Отсюда легко найти радиус молекулы, а соответственно и ее боковую поверхность, занимаемую в микропоре :

$$2\pi r 2r = 4\pi r^2,$$

где  $2\pi r$  – окружность посадочной площадки молекулы,  $2r$  – диаметр молекулы. Для удлиненных молекул эта формула принимает следующий вид:  $2\pi r l$ , где  $l$  – длина молекулы. Итак, площадь, занимаемая молекулой в микропоре, для шарообразных частиц в четыре раза больше ее посадочной площадки, а для удлиненных молекул эта величина значительно выше.

При адсорбции в микропорах молекула адсорбата связана с их поверхностью по всей длине поры. Это принципиальное отличие и есть ключ к решению поставленной задачи. Иначе говоря, сам тип адсорбции подсказывает, что в случае микропор нужно в формулу

$$S = \omega_0 V N, \quad (1.8)$$

предназначенную для определения удельной поверхности твердых тел, внести ряд изменений. В частности, из объема мономолекулярного адсорбционного слоя ( $V$ ), определенного по методу БЭТ, можно вычислить объем микропор ( $W$ ), который на изотерме не ограничен – 0, а также и относительным давлением – 0,05. Тогда

$$V - W = V_0 \quad (1.9)$$

в результате чего формула (1.8) приобретает следующий вид:

$$S_0 = \omega_0 N V_0, \quad (1.10)$$

что позволяет достаточно точно найти удельную поверхность мезо- и макропор.

Объем микропор ( $W$ ) определяется из изотермы адсорбции, величина которой в зависимости от структуры пористого материала и присутствия в нем пор молекулярных размеров может изменяться в достаточно широких пределах. Для определения удельной поверхности микропор необходимо в формулу, аналогичную (1.9), вместо посадочной площадки  $\omega_0$  ввести боковую поверхность молекул адсорбата и объем микропор

$$S_{\text{м.п}} = \omega_1 N W,$$

где  $\omega_1$  – боковая поверхность молекул адсорбата.

Тогда общая удельная поверхность пористого тела будет равна:

$$S_{\text{об}} = S_0 + S_{\text{м.п.}} = \omega_0 NV_0$$

или

$$S_{\text{об}} = \omega_0 NV_0 + \omega_1 NW.$$

Это уравнение позволяет устранить недостаток теории БЭТ при определении удельной поверхности твердых пористых тел, обогащенных микропорами, и оценить величину их удельной поверхности. Безусловно, при определении поверхности микропор неизбежны некоторые различия, обусловленные конфигурацией пор внутри пористого материала, а также размерами молекул адсорбата и их доступностью в микропоры. Несмотря на это, ошибка при определении удельной поверхности составляет лишь несколько процентов, т. е. в десятки раз меньшая, чем без учета поверхности микропор.

Наряду с этим следует отметить, что величина поверхности изучаемого образца, кроме объема микропор, зависит и от размера молекул адсорбата: чем ближе их размер к размеру микропоры, тем точнее величина определяемой поверхности. Поэтому не удивительно, что предельная величина адсорбции различных молекул синтетическими цеолитами CaX и NaX, а также фосфомолибдатом аммония колеблется от 11 до 27% [124, 125]. Результаты данных колебаний – размер молекул адсорбата и степень их упаковки. Известно, что свойства адсорбата в объеме микропор вследствие его особого агрегатного состояния резко отличаются от свойств жидкости в конденсированной мономолекулярной пленке и тем более от ее объемных свойств. Для пор подобных размеров теряет физическую сущность такое понятие адсорбата, как поверхностное натяжение.

Итак, задача по определению удельной поверхности микропор сводится к нахождению их сорбционного объема и боковой поверхности молекул, диаметр которых для многих молекул известен [42]. При этом можно напомнить, что длина молекулы, определенная из объема, занимаемой ею в жидкости вследствие наличия определенной квазикристаллической структуры, занимает объем, как правило, превышающий ее геометрические размеры. Поэтому значение  $l$  должно быть рассчитано из структуры молекулы, тем более что адсорбат в объеме микропор не представляет отдельной фазы, обладающей объемно-жидкостными свойствами. Итак, рассмотренный метод определения удельной поверхности, несмотря на указанные недостатки, связанные с особенностями молекул адсорбата в микропоре, позволяет с достаточно высокой степенью точности определять удельную поверхность твердых тел, в структуре которых присутствуют микропоры, соизмеримые с размером молекул адсорбата.

Наряду с этим следует отметить и влияние химической природы поверхности адсорбентов и природы адсорбата на определение параметров их пори-

стой структуры. Дело в том, что существующие адсорбционные методы определения структурных характеристик адсорбентов и катализаторов не учитывают химической природы их поверхности, которая наряду с геометрической структурой твердого тела играет значительную роль в явлении адсорбции.

Поэтому при определении адсорбционным методом структуры адсорбентов и катализаторов необходимо знать емкость монослоя адсорбированных молекул  $a_m$  и величину площади, занимаемую молекулой адсорбата в заполненном монослое

$$\omega_0/S = a_m \omega_0 N.$$

Выбор  $\omega_0$  – одна из наиболее трудных задач, так как применение постоянной величины посадочной площади молекул, адсорбировавшихся на поверхности любой природы, неоправдано. Дело в том, что величина  $\omega_0$  может изменяться при переходе от одного твердого тела к другому. Показано [126], что величины посадочных площадок молекул адсорбата, определенные из адсорбционных данных и рассчитанные из значений плотности жидкости, отличаются друг от друга:  $\omega_0$ , определенная из адсорбционных данных, обычно больше, чем вычисленная из плотности жидкого адсорбата.

Наилучшее соответствие наблюдается для сферических молекул. Причиной наблюдаемых отклонений является химическая и геометрическая неоднородность разных адсорбентов [127, 128]. Иными словами, разработка новых эффективных методов синтеза пористых материалов с заданной пористой структурой – одна из главных задач для успешного решения многих производственных вопросов, связанных с использованием пористых твердых тел. Структура в данном случае определяет доступность сорбируемых веществ к внутренней поверхности пористого тела, величину его адсорбционного потенциала, а соответственно и избирательность сорбции. Особый интерес предьявляется к твердым телам с однородно-пористой структурой, что весьма эффективно при глубокой осушке газов и рекуперации веществ.

Учитывая сказанное, а также задачи современной сорбционной техники и каталитических процессов, нами разработаны принципиально новые методы синтеза адсорбентов и катализаторов с заранее заданными структурными характеристиками, среди которых однородно-пористые (мелко-, мезо- и макропористые) твердые тела, а также двух- и трехпористые. При этом следует отметить, что характер распределения их объемов пор по эффективным радиусам в равной степени определяется как по адсорбционной, так и по десорбционной ветвям изотермы. В данном случае исключен термин «бутылкообразная» пора и ее влияние на форму десорбционной ветви изотермы и характер распределения объема пор по радиусам, который, как уже неоднократно отмечали, показывает не размер самих пор, а размер их горл. При этом образование бутылкообразных пор происходит не во время сушки образца в результате проявления сил капиллярной контракции, а, наоборот, в процессе традиционного метода

получения гидроксида. Об этом свидетельствуют результаты работы, полученные при замещении интермицеллярной жидкости гидрогеля органическими водорастворимыми веществами с низким поверхностным натяжением [69].

Пористая структура адсорбентов и катализаторов – один из основных факторов, обеспечивающих результативность адсорбции и особенно каталитических процессов. Во-первых, структурный фактор пористого тела несет основную ответственность за доступ адсорбируемых веществ к активным центрам поверхности адсорбента и отток продуктов реакции в обратном направлении. Скорость этих процессов определяет эффективность очистки жидкости, степень их очистки и, конечно, время.

Во-вторых, правильный подбор пористой структуры адсорбента тесно связан с эффективностью его действия, с сокращением потерь очищаемого вещества, с улучшением степени очистки. Помимо этого, пористая структура твердого тела используется для осушки газов, а также рекуперации ценных веществ, которая всецело зависит от структурных параметров пористых материалов, обеспечивающих высокую степень удаления влаги или избирательного извлечения продуктов из газовой фазы. Пористая структура твердого тела в данном случае, наряду с химической природой его поверхности, несет основную ответственность за решение поставленной задачи и ускорение ее осуществления.

По структуре пористые тела весьма сложные образования, о механизме структурообразования которых не может быть однозначного ответа. Необходимо комплексное решение, учитывающее все нюансы и причины, обуславливающие объемную упаковку коллоидных частиц гидроксида, а также характер ее изменения в процессе сушки под действием сил капиллярной контракции, это открывает определенную возможность приближения наших заключений к реальной действительности.

Зависимость активности катализаторов от их пористой структуры подробно рассмотрена в ряде теоретических работ [129–132]. Установлено, что каталитическая активность зависит не только от величины внутренней поверхности, но и от образующей эту поверхность внутренней структуры зерен, причем для каждого процесса может быть установлена наиболее приемлемая с общей точки зрения общей скорости реакции пористая структура. При этом проблема избирательности действия катализатора, возможность регулирования направления протекания каталитических реакций представляет очень большой практический интерес.

Установлено, что процесс увеличения внутренней поверхности на единицу объема далеко не всегда приводит к росту каталитической активности. Существенное значение имеет размер пор. Очень тонкие поры могут быть недоступны для молекул реагирующих веществ по геометрическим причинам. Так, например, для медленных реакций наиболее выгодна тонкопористая структура, для быстрых – структура с порами, диаметр которых равен средней длине свободного пробега молекул, для быстрых реакций, протекающих

при атмосферном давлении, особенно эффективна бидисперсная структура с крупными порами диаметром  $\sim 10^3 \text{ \AA}$ ; для процессов, протекающих в области внутренней диффузии, переход от монодисперсной структуры к бидисперсной дает увеличение наблюдаемой активности катализатора в 3–7 раз [50]. Поэтому разработка способов регулирования пористой структуры катализаторов и носителей имеет большое практическое значение.

Что касается адсорбции и влияния структуры твердых тел на их сорбционную активность, то связано это, во-первых, с размерами пор адсорбентов и размером молекул адсорбата. Крупные молекулы адсорбата не могут попасть в узкие поры адсорбента, в результате чего адсорбция уменьшается или сильно замедляется.

Во-вторых, адсорбенты, размер пор которых от 2 до 30 нм, т. е. меньше свободного пробега молекул адсорбата, перенос молекул газов и паров в таких порах при малых давлениях газа, когда столкновение частиц молекул со стенками пор превосходит частоту их взаимных столкновений, скорость адсорбции веществ во времени существенно замедляется. Иначе говоря, структура пористых тел – показатель, отвечающий за результативность адсорбционных и каталитических задач, степень их избирательности и активности. Структура пористых тел наряду с химической природой их поверхности – два показателя, несущие основную ответственность за эффективность его работы при практическом использовании.

Очень важно поэтому при разработке новых адсорбентов и катализаторов уметь заранее определить наиболее выгодную для проведения заданного адсорбционного или каталитического процесса пористую структуру и величину внутренней поверхности. Для повышения активности катализатора требуется не просто увеличить внутреннюю поверхность, а необходимо создать определенную пористую структуру зерен катализатора, обеспечивающую достаточную скорость подвода реагирующих веществ к наиболее удаленным от периферии частей внутренней поверхности и отвода от них продуктов реакции. Для каждого каталитического процесса в зависимости от условий его проведения, кинетических зависимостей и удельной каталитической активности катализатора может быть установлена оптимальная пористая структура, обеспечивающая необходимую скорость реакции.

### **1.10. Структура адсорбентов и катализаторов и ее роль при их использовании**

Пористые материалы в настоящее время широко используются для очистки различных органических веществ, воды, соков, а также в качестве катализаторов или носителей катализаторов. В связи с этим требования к структуре твердых пористых тел, таким, как величина адсорбционной емкости, удельная поверхность, химическая природа их поверхности и распределение объема пор по размерам, занимает одно из главных мест в их производстве.



Для оценки промышленных адсорбентов и катализаторов важна их активность, отнесенная к единице объема пористого твердого тела. Объемная активность зависит как от удельной поверхности так и от величины активной поверхности катализатора и адсорбента и от их пористой структуры, определяющей интенсивность процессов переноса реагирующих веществ и тепла внутри зерен твердого тела. Эти характеристики определяются условиями приготовления и могут в весьма значительной степени изменять объемную активность и селективность адсорбентов, а особенно катализаторов.

Поэтому при разработке новых адсорбентов и катализаторов следует заранее уметь определять наиболее выгодную для проведения заданного процесса пористую структуру и величину внутренней поверхности. Так, например, если внешний перенос необходимо учесть лишь для ограниченной группы процессов и реакций, то внутренний перенос оказывает существенное влияние на работу большей части промышленных катализаторов. Процессы внутреннего переноса, наряду с кинетическими закономерностями реакций, определяют оптимальную пористую структуру катализатора. В данном далеко неполном перечне требований, предъявляемых к адсорбентам и катализаторам, следует, что синтез твердых пористых материалов с заданными структурными параметрами – одна из актуальнейших задач.

Достаточно напомнить, что 80% органических веществ в настоящее время производится путем каталитического синтеза. В будущем (т. е. после исчезновения нефти и других источников органического сырья) проблема каталитического синтеза, а соответственно и использования твердых пористых веществ катализаторов и адсорбентов выйдет на первое место при синтезе моторных топлив и органических соединений различного назначения. Итак, роль адсорбентов и катализаторов в жизни современного и будущего общества очевидна. В связи с этим рассмотрим механизм формирования их пористой структуры.

Все пористые тела по своему строению могут быть разделены на два класса – корпускулярные системы и губчатые [15, 16, 133].

Первый из них составлен из частиц той или иной формы, большей частью беспорядочно упакованных. Жесткость системы обусловлена силами сцепления между частицами, которые могут иметь физическую или химическую природу. Наиболее простые системы образуются при срастании частиц в результате процессов поверхности или обычной диффузии, или отлечения материала, поступающего из другой фазы, у точек контакта частиц. Поры в корпускулярных структурах образованы промежутками между частицами. Их размеры и форма зависят от размеров и формы частиц и плотности их упаковки. Чем крупнее частицы и рыхлее они упакованы, тем больше размер пор.

Кристаллические частицы имеют самую различную форму в зависимости от их кристаллографического строения и дисперсной структуры.

В губчатых системах нет возможности выделить отдельные частицы. Поры в них образованы каналами, полостями или пустотами в сплошном

твердом теле. Большая часть этих структур имеет ячеистое строение, в котором пустоты-ячейки соединены друг с другом более узкими проходами-горлами бутылкообразной формы. Губчатые структуры образуются при химическом воздействии реагентов на непористые твердые тела и в результате избирательного удаления части вещества в нем возникают поры.

Пористую структуру многих адсорбентов, катализаторов и носителей можно описать с достаточной точностью с помощью простой глобулярной модели [43, 45]. Ее применение позволило во многих случаях дать более точное описание адсорбционного [46, 134] и капиллярно-конденсационного равновесия, разработать основы теории прочности корпускулярных структур.

Как следует из выше сказанного, пористая структура твердых тел (адсорбентов, катализаторов) играет одну из главных ролей при решении многочисленных производственных задач, связанных с синтезом новых веществ и их очисткой. Вопрос о получении твердых тел с заданной пористой структурой – один из определяющих эффективность как адсорбционных, так и каталитических процессов.

Иными словами, формирование пористой структуры, как правило, связано с комбинацией и взаимодействием частиц друг с другом. Вследствие этого часть внешней удельной поверхности частиц переходит во внутреннюю поверхность, величина которой зависит от координационного числа их объемной упаковки. С ростом степени объемной упаковки часто уменьшается сорбционная емкость образца и его удельная поверхность как за счет недоступности молекул адсорбата в зону приконтактной поверхности, так и за счет площади контакта частиц в упаковке.

Пористая структура адсорбентов и катализаторов – один из основных факторов, обеспечивающих результативность адсорбции и особенно каталитических процессов. Во-первых, структурный фактор пористого тела несет основную ответственность за доступ адсорбируемых веществ к активным центрам поверхности катализатора (адсорбента) и отток продуктов реакции в обратном направлении. Скорость этих процессов определяет эффективность очистки жидкости и, конечно, время очистки. Во-вторых, правильный подбор пористой структуры адсорбента тесно связан с эффективностью его действия, с сокращением потерь очищаемого вещества, с улучшением степени очистки. Помимо этого, пористая структура твердого тела используется для осушки газов, а также рекуперации ценных веществ, которая всецело зависит от структурных параметров пористых материалов, обеспечивающих высокую степень удаления влаги или извлечения продуктов из газовой фазы.

Пористая структура твердого тела в данном случае, наряду с химической природой его поверхности, несет основную ответственность за решение поставленной задачи и ускорение ее осуществления. В связи с этим рассмотрим механизм формирования пористой структуры твердых тел и главные факторы, лежащие в основе их структурообразования. Для эффективной работы

адсорбентов и катализаторов необходимо, чтобы они обладали достаточно развитой пористой структурой и удельной поверхностью.

С помощью дробления материалов вряд ли можно достичь значительно-го увеличения поверхности. Так, например, размол образцов до размера зерен в 1 мкм приводит к увеличению удельной поверхности приблизительно до 1 м<sup>2</sup>/г. Однако на практике желательно иметь удельную поверхность 10–500 м<sup>2</sup>/г, поэтому для приготовления высокодисперсных веществ нужно использовать иные методы. Важнейший из них – это осаждение гидроксидов. Дело в том, что осадок в воде образует весьма мелкие частицы, которые затем агрегируют с образованием пористой массы. Учитывая, что частицы отличаются друг от друга как по форме, так и по размеру, они соединяются в относительно рыхлый каркас, поры которого образованы зазорами между первичными частицами.

Пористость гидроксидов в данном случае определяется многими факторами, среди которых температура осаждения гидроксидов, концентрация исходных солевых растворов, участие ПАВ, замена интермицеллярной жидкости (воды) на жидкости с меньшим поверхностным натяжением, действие магнитного поля и температуры при сушке образцов и т. д. Каждый из этих методов по-своему воздействует на формирование пористой структуры и удельной поверхности получаемых образцов. Однако весьма широкую популярность получил темплатный метод синтеза пористых материалов. Суть его состоит в том, что в состав гидроксидов вводят дисперсные вещества, которые после отмывки гидроксида от солей, удаляют с фазы образца растворами кислот, щелочей или путем термической обработки, если в качестве темплата применяли органические высокомолекулярные соединения.

В некоторых случаях для развития пористой структуры образцов используют метод, заключающийся в том, что в состав отмытого гидроксида вводят определенное количество вещества, термически разлагаемого при относительно низкой температуре [135].

В настоящее время арсенал методов для синтеза пористых материалов с заранее заданной пористой структурой достаточно велик. Поэтому основная задача в целесообразности их использования при синтезе пористого материала определенной структуры зависит от цели и ожидаемого результата адсорбционной очистки веществ или каталитического синтеза.

Безусловно, большое разнообразие существующих методов регулирования пористой структуры не исключает разработку новых, более эффективных, менее затратных и экологически более чистых, среди которых мы хотим назвать синтез образцов с омагничиванием солевых растворов [81–84]. Этот метод впервые нами использован для синтеза пористых веществ в зависимости от напряженности магнитного поля, продолжительности выдержки солевого раствора в магнитном поле, от концентрации солевого раствора и наличия в нем диа- или парамагнитных ионов. Этот метод, на наш взгляд, имеет ряд преимуществ: во-первых, для регулирования пористой структуры не требуется дополнительного введения каких-либо веществ; во-вторых, не требуется

высоких дополнительных энергозатрат; в-третьих, метод экологически чист, т. е. в процессе синтеза не образуются посторонние вещества; в-четвертых, по эффективности данный метод опережает многие из рассмотренных методов развития пористой структуры получаемых образцов.

Помимо сказанного, в настоящей монографии впервые осуществлен синтез адсорбентов в зависимости от диэлектрической постоянной солевого раствора [85]. Это позволит при сравнительно небольшом расходе водорастворимого органического вещества с низкой величиной диэлектрической постоянной получать образцы с заданной структурой и высокой удельной поверхностью. Метод прост в исполнении, а по эффективности займет достойное место среди многообразия методов регулирования пористости получаемых адсорбентов и катализаторов.

### **1.11. Основные физические свойства адсорбентов и носителей катализаторов и способы их оптимизации**

Прежде всего, при подготовке адсорбента, носителя катализатора к работе следует учитывать их характеристики, которые тесно связаны между собой. В связи с этим при синтезе адсорбентов или катализаторов часто возникает необходимость в пренебрежении одной из характеристик, чтобы достичь оптимального значения другой. Иначе говоря, создание адсорбента или катализатора с заданными свойствами постоянно вынуждает нас искать компромиссное решение между их физическими и химическими свойствами. Поэтому при производстве адсорбентов и носителей катализатора следует обратить внимание на их прочность, которая должна противостоять току газа или жидкости, а также любым вибрациям и смещениям, возникающим при движении потока. Иными словами, плотность адсорбента или носителя должна соответствовать условиям проведения процесса.

Помимо прочности, не менее важной характеристикой адсорбента и носителя катализатора является величина удельной поверхности, которая ответственна за эффективность и избирательность сорбции.

Наряду с этим следует отметить, что когда поверхность пористого тела велика, то пора имеет малый диаметр. Отсюда очевидно, что при сорбции крупных молекул большая часть пор будет исключена из сорбционного процесса. Аналогичная картина имеет место и в случае носителей катализаторов, где часть мелких пор будет заполнена и заблокирована катализатором. Вследствие этого в данном случае более желателен носитель с меньшей удельной поверхностью, т. е. с порами большего размера.

Одной из главных характеристик адсорбентов и катализаторов – общий объем пор, имеющий огромное значение, поскольку определяет размер доступной поверхности как для молекул адсорбирующегося вещества, так и для реагирующих молекул при протекании каталитических реакций. Вероятно, что оптимизация свойств адсорбентов и катализаторов учитывается в послед-

ную очередь, хотя эта характеристика оказывает столь сильное влияние на упомянутые выше процессы.

Для общей оценки пористости чрезвычайно важным является распределение объема пор по размерам. В ряде случаев необходимо наличие больших пор, а иногда, напротив, совсем маленьких. Но, вероятно, в большинстве случаев желательно существование и тех и других, причем в таком соотношении, чтобы основная часть поверхности и объема пор приходилась на долю мелких пор, обеспечивающих высокую удельную поверхность.

Распределение пор по размерам – специфическая характеристика адсорбентов и носителей катализаторов. Если пористое тело используется в виде крупных гранул или шариков, то распределение пор должно быть таким, чтобы имелись крупные сквозные поры, обеспечивающие свободный доступ молекул жидкости или газов к более мелким порам, в которых в основном происходит адсорбция веществ или их каталитические превращения. С другой стороны, если частицы малы, как это бывает в условиях взвешенного слоя, поры могут быть однородными, сравнительно небольшими, поскольку необходимость в больших проходных порах отпадает из-за того, что в данной системе реагенты имеют свободный доступ на всю глубину зерна твердого тела.

Разумеется, что указанные характеристики адсорбентов, катализаторов и их носителей должны сочетать в себе все эти качества, чтобы обладать оптимальными свойствами при решении как адсорбционных, так и каталитических задач.

Взаимосвязь между рассмотренными свойствами адсорбентов и катализаторов находится в строгой зависимости между отдельными их показателями. Так, например, с увеличением механической прочности размер и объем пор уменьшается. И наоборот, когда объем пор стремится к одновременному максимуму с увеличением их размера, прочность твердого тела уменьшается. При этом изменение удельной поверхности происходит в обратном направлении: у мелкопористых образцов она значительно выше, чем в крупнопористых.

Среди рассмотренных физических характеристик адсорбентов и катализаторов не меньшую роль играет размер и форма их частиц, обеспечивающие массоперенос реагентов с увеличением размера реагирующей поверхности и т. д.

Физические характеристики пористых тел, их влияние на адсорбционные и каталитические свойства неразрывно связаны с вопросами их регулирования при синтезе пористых твердых тел. Это один из основных вопросов, которому посвящено большое количество исследований и получен ряд положительных результатов. Необходимость регулирования физических характеристик пористых тел обусловлена многими причинами: достижением необходимой их активности, требуемой физической прочности или необходимой устойчивости по отношению к термической или химической дезактивации, получением максимальной эффективности или селективности при осуществлении адсорбционных или каталитических процессов.

Так, например, изменяя пористую структуру носителя, т. е. увеличивая размер его пор, можно избежать закоксовывания катализатора, являющегося причиной его дезактивации. При этом достаточно часто разрушение мелких пор при термической обработке происходит отжиг нежелательных каталитических центров, исключаящих синтез побочных продуктов.

В настоящее время известен ряд эффективных методов синтеза пористых тел с заданной структурой, удельной поверхностью. Поэтому здесь мы отметим, что методы регулирования объема пор и поверхности имеют много общего. Чаще всего объем пор с некоторыми вариациями регулируют теми же методами, что и величину удельной поверхности, среди которых можно назвать различного рода экстрагирующие или термически разлагаемые добавки. Поры заданного размера можно получить и путем спекания гранулированных керамических материалов, типа плавленого оксида алюминия, плавленого кварца, шунгита или других алюмосиликатов.

Итак, синтез пористых тел с заданными структурными параметрами, несмотря на большое число известных способов регулирования их структуры, нуждается в разработке принципиально новых методов получения. Однородно-, би- и трехпористые твердые тела, которые, как показали исследования, весьма эффективны в каталитических процессах, протекающих в кинетической области. Помимо этого, синтез однородно-пористых адсорбентов с определенным размером пор, чего невозможно достичь современным методом осаждения гидроксидов, откроет путь к более эффективному их использованию: при осушке газов, рекуперации и очистке веществ и т. д.

Поэтому разработка новых методов синтеза гидроксидов откроет путь к получению пористых тел с заранее заданной структурой и более широким диапазоном адсорбционных и каталитических свойств.

## **ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СУШКИ**

### **2.1. Введение**

Исследования по синтезу пористых тел под действием магнитного поля в литературе практически отсутствуют. Это упущение, по-видимому, связано с недостаточной информированностью исследователей о влиянии напряженности магнитного поля на свойства солевых растворов и степень гидратации ионов. Эти два фактора лежат в основе структурообразования гидроксидов. Особый интерес в данном случае представляет поведение диа- и парамагнитных ионов, гидратация которых оказывает, как будет показано ниже, существенное влияние на формирование структуры получаемых адсорбентов. Помимо этого, напряженность магнитного поля несет определенную ответственность и за величину пористости гидроксидов в процессе их сушки. Причина данного влияния связана главным образом с уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, а соответственно и уменьшение сил капиллярной контракции, направленных на уплотнение элементов структуры образца.

### **2.2. Синтез адсорбентов в магнитном поле**

В ряде работ [136–139] показано, что ионы, воздействуя на соседние молекулы воды, нарушают ее собственную структуру. При этом структура, создаваемая слабогидратированными ионами, снижает вязкость чистой воды и, наоборот, более плотная структура с вязкостью большей, чем у чистой воды, образуется в присутствии сильногидратированных ионов. Впервые идею о разрушении воды под влиянием электролитов как о явлении, связанном с нарушением взаимной ориентации молекул воды, выдвинули Дж. Бернал и Р. Фоулер [140]. Они показали, что введение в воду слабогидратированных ионов (большой радиус, малый заряд) приводит к тому, что вязкость раствора становится меньше вязкости воды. И, наоборот, наличие в растворе сильногидратируемых ионов делает его по сравнению с чистой водой более вязким. При этом следует различать две формы гидратации [141].

Первая из них (по современной терминологии – ближняя) связана с взаимодействием иона с ближними молекулами воды раствора, а вторая (дальняя) определяется взаимодействием иона с молекулами воды, не входящими в его ближайшее окружение. Проявлением такой поляризации является нарушение собственной структуры воды, т. е. увеличивается доля разупорядоченности ее



структуры [142]. Структура воды является той матрицей, в которой разворачиваются все взаимодействия в водных растворах, причем в случае сильной гидратации размещаются уже не отдельно ионы, а целые гидратные комплексы.

Ионы, как уже указывалось выше, навязывают близлежащим молекулам воды структуру, зависящую главным образом от их размера, заряда, строения внешних электронных оболочек. Расположение ближайших к иону молекул воды часто изменяется при переходе от разбавленных растворов к концентрированным. Но всегда ионы искажают структуру воды [143–152], что обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекул воды между собой – с другой. Учитывая сказанное и характер изменения структуры воды и ее свойств при действии электролитов, представляет определенный интерес рассмотреть данный вопрос с точки зрения влияния магнитного поля на характер и степень изменения свойств растворов, а также влияние их на структуру полученных гидроксидов металлов.

В настоящее время достаточно полно изучено действие магнитного поля на разрушение квазикристаллической структуры воды и водных растворов [153, 154]. В частности, установлено, что магнитное поле оказывает влияние на характер гидратации ионов, а соответственно и на свойства водных растворов, такие, как сжимаемость, плотность, коэффициент диффузии растворенных веществ, давление пара, электропроводность, температуру кипения, замерзания и растворяющую способность. Гидратация ионов является, по-видимому, одним из основных факторов, определяющих их подвижность и химическую активность. Поэтому важно установить степень влияния магнитной обработки водных растворов на механизм и результат ее действия при образовании гидроксидов. Гидратация ионов оказывает очень сильное влияние на свойства растворов и кинетику многих физико-химических процессов. Поэтому рассмотрение данного вопроса имеет принципиальное значение.

Экспериментально установлено, что электромагнитная обработка солевого раствора заметно влияет на снижение гидратации диамагнитных ионов; что же касается парамагнитных, то для них наблюдается тенденция к увеличению гидратации. В. С. Духанин и Н. Г. Ключников [155] пришли к выводу, что омагничивание водных растворов приводит к некоторому «разрыхлению» структуры воды, сопровождаемому ее упорядочиванием и увеличением числа долгоживущих «мерцающих» групп.

Нарушение квазикристаллической структуры воды еще более углубляется в присутствии ионов после ее магнитной обработки. Происходит увеличение отрицательной и уменьшение положительной гидратации ионов, повышается число свободных мономерных, более подвижных молекул воды. И вследствие этого возрастает активность такой водной системы, что неизбежно отражается на ее физико-химических свойствах. Учитывая особенности водных растворов после их магнитной обработки, нами проведены исследования по синтезу гидроксидов в магнитном поле напряженностью 200 мТл и изучено его влияние на структуру полученных образцов.

Опыты проводили на солевых растворах с парамагнитными ионами, в качестве которых использовали сернокислые соли железа, кобальта и никеля. Концентрация растворов изменялась от 5 до 20%. Гидроксиды железа, кобальта и никеля получали непосредственно в магнитном поле. Для сравнения были синтезированы данные гидроксиды вне магнитного поля.

Полученные гидроксиды после тщательной отмывки от солей, сгущения, гранулирования и сушки подвергались адсорбционно-структурным исследованиям по сорбции азота объемным методом на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 MP. Результаты исследований (табл. 2.1 и рис. 2.1, 2.2) показывают, что структурные параметры исходных образцов существенно отличаются от образцов, синтезированных в магнитном поле. Так, например, гидроксиды, полученные в магнитном поле, по сорбционной емкости и величине удельной поверхности приближаются к непористым веществам. В то же время образцы, полученные вне магнитного поля, обладают достаточно высокой емкостью поглощения и удельной поверхностью. Причина данных структурных изменений связана, главным образом, с ростом гидратной оболочки парамагнитных ионов, придающей им определенную индивидуальность, предотвращающую их взаимодействие с образованием ассоциатов коллоидных частиц гидроксида.

**Таблица 2.1. Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов гидроксидов железа (1–9), кобальта (10, 11) и никеля (12–16).  
Напряженность магнитного поля 200 мТл**

Номер образца	Концентрация солевого раствора, %	Условия осаждения	Условия сушки	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$D$ , нм
1	5	Воздух	Воздух	272	0,190	2,8
2	5	Воздух	Магнитное поле	266	0,178	2,7
3	5	Магнитное поле	Воздух	14	0,013	2,7
4	10	Воздух	Воздух	282	0,205	2,9
5	10	Воздух	Магнитное поле	273	0,181	2,7
6	10	Магнитное поле	Промыт этиловым спиртом	304	0,451	5,9
7	20	Воздух	Воздух	279	0,215	2,6
8	20	Воздух	Магнитное поле	287	0,204	2,8
9	20	Магнитное поле	Воздух	42	0,038	3,7
10	10	Воздух	Воздух	179	0,240	8,1
11	10	Магнитное поле	Воздух	12	0,040	12,2
12	10	Воздух	Воздух	119	0,132	9,2
13	10	Магнитное поле	Воздух	5	0,090	14,3
14	10	Солевой раствор выдержан в магнитном поле 20 мин	Воздух	279	0,210	3,1
15	10	То же 40 мин	Воздух	285	0,204	2,7
16	10	То же 60 мин	Воздух	280	0,232	3,3

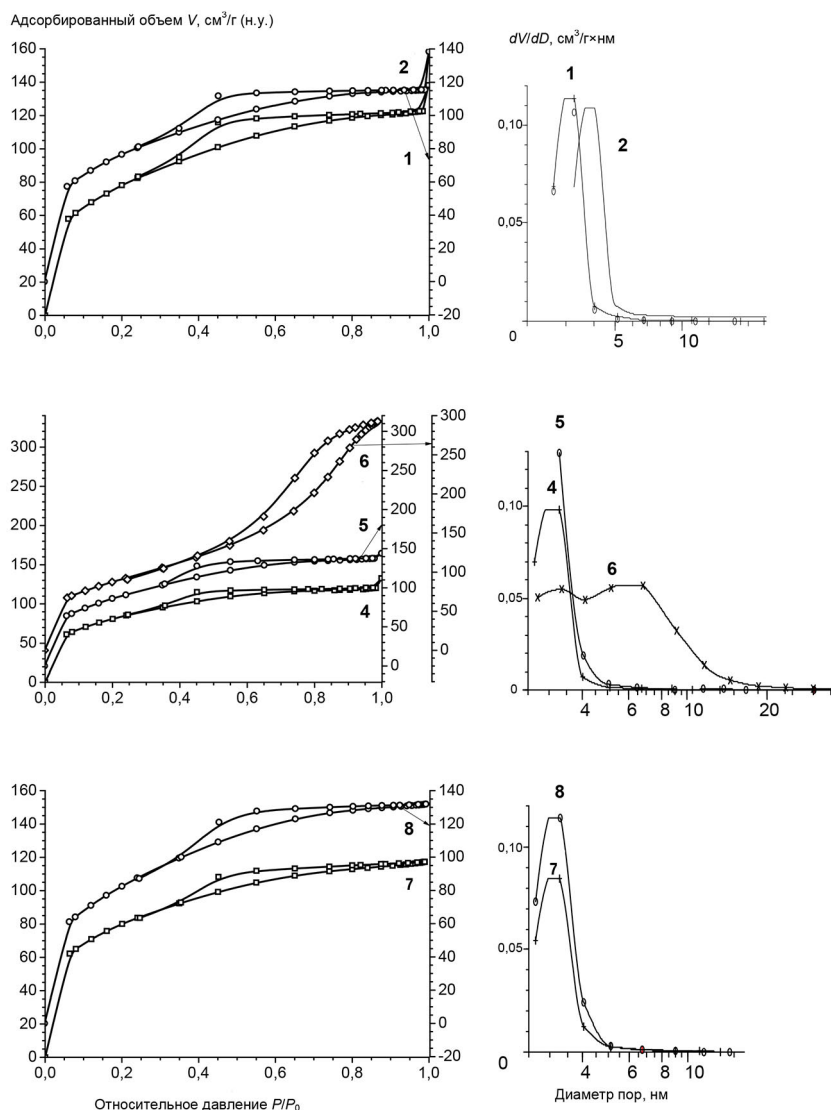


Рис. 2.1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и кривые распределения объема пор по диаметрам для образцов гидроксида железа (III). Нумерация образцов рисунка соответствует номерам образцов табл. 2.1. Изотермы 2, 5, 6, 8 смещены по оси ординат

При осаждении гидроксидов из водных растворов солей в магнитном поле (200 мТл) образуются образцы, сушка которых под действием сил капиллярной контракции приводит к формированию плотной упаковки частиц. При этом влияние магнитного поля, как видно из адсорбционно-структурных данных, не способствует росту сорбционной емкости и удельной поверхности полученных образцов. Данная закономерность в структурообразовании гидроксида железа в магнитном поле подтверждается и в случае других па-

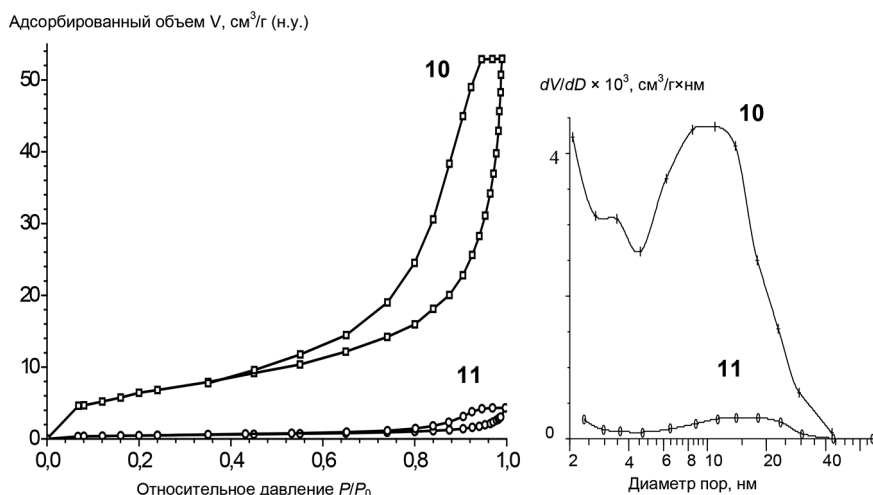


Рис. 2.2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и кривые распределения объема пор по диаметрам для образцов гидроксида кобальта (II). Нумерация образцов рисунка соответствует номерам образцов табл. 2.1.

рамагнитных ионов, таких, как кобальт и никель. Это говорит об общности данной зависимости при формировании пористой структуры гидроксидов с парамагнитными ионами в магнитном поле высокой напряженности. Разница состоит лишь в степени парамагнитности катионов, т. е. в строении внешних электронных оболочек, которые для изученных катионов могут быть представлены следующим образом:  $3d^6 4s^2(\text{Fe})$ ,  $3d^7 4s^2(\text{Co})$ ,  $3d^8 4s^2(\text{Ni})$ .

Магнитные свойства вещества, как известно, обусловлены присутствием в нем ионов, атомов или молекул с неспаренными электронами. При этом каждый электрон сам по себе является магнитом. Электрон можно рассматривать как частицу с отрицательным зарядом, вращающуюся вокруг своей оси. В соответствии с классической теорией электромагнетизма вращение любого заряда вызывает появление магнитного момента. Помимо этого, электрон движется по замкнутому пути вокруг ядра и опять-таки (по классическим представлениям) должен появиться такой же магнитный момент, как и при протекании электрического тока по замкнутому проводнику. Магнитные свойства отдельного атома или иона определяются совокупностью обоих моментов, т. е. собственным спиновым моментом электрона и орбитальным, возникающим за счет движения электрона вокруг ядра.

Наряду с этим следует отметить, что гидроксиды, полученные в магнитном поле, после отмывки и сушки обладают, как видно из данных табл. 2.1, сорбционными емкостями и удельными поверхностями, близкими к образцу, синтезированному в магнитном поле. Причина этого связана с действием магнитного поля на гидратацию иона и ее влиянием на процесс структурообразования гидроксида в процессе его сушки. Противоположная картина

наблюдается при замене воды на этиловый спирт, поверхностное натяжение которого при 20 °С равно 22,8 мН/м, т. е. в 3 раза меньше чем у воды (72,8 мН/м) (табл. 2.1, образец № 6). Резкий рост удельной поверхности и сорбционной емкости образца в данном случае обусловлен высокой дисперсностью частиц гидроксида, синтезированного в магнитном поле.

Таким образом, результат действия магнитного поля на структурообразование гидроксидов с парамагнитными ионами однозначно показывает, что степень гидратации ионов является одним из основных факторов, определяющих их подвижность при формировании пористой структуры, сорбционной емкости и удельной поверхности получаемых образцов. При этом не исключено, что солевой раствор после магнитной обработки сохраняет определенную структурную «память», которая оказывает соответствующее влияние на свойства получаемых гидроксидов.

С целью проверки данного предположения нами синтезирован ряд гидроксидов железа, осажденных из растворов, выдержанных в магнитном поле на протяжении 20, 40 и 60 мин. Полученные результаты показывают, что с продолжительностью выдержки в магнитном поле синтезируемые гидроксиды по адсорбционно-структурным показателям практически не отличаются от контрольных образцов. Это говорит о том, что «магнитная память» солевого раствора при осаждении гидроксида полностью исчезает, в результате чего синтезируемые образцы не претерпевают каких-либо структурных изменений.

Действие магнитного поля для растворов, содержащих парамагнитные ионы, связано, с одной стороны, с гидратацией ионов, а с другой – с изменением свойств раствора и, в частности, с разрушением его квазикристаллической структуры. При этом основной эффект действия магнитного поля, как следует из данных настоящего исследования, связан с изменением степени гидратации ионов, которая, очевидно, несет основную ответственность за дисперсность формируемых частиц гидроксида и его структурообразование. Так, например, результаты по распределению массы частиц, полученные на фотосединтометре ФСХ-4, показывают, что гидроксид, синтезированный в магнитном поле, содержит 43,1% частиц с размером 20–40 мкм, в то время как у контрольного образца, синтезированного вне магнитного поля, их содержание равно 67%. Частицы гидроксида на стадии его получения являются более высокодисперсными, при этом не исключена незначительная их агрегация, вносящая определенные изменения в характер распределения частиц по размерам.

Рассмотренный механизм формирования пористой структуры гидроксидов, содержащих парамагнитные ионы, представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при синтезе высокодисперсных порошков для использования в нанотехнологиях или в производстве пигментов для красок.

### 2.3. Структурные характеристики гидроксида магния, полученного в магнитном поле

Пористые гидроксиды и оксиды магния являются дегидратирующими веществами, которые часто используются в составе сложных катализаторов [156–159]. Их адсорбционные и каталитические свойства во многом зависят от условий получения. Известно влияние pH среды, температуры, природы соли и осадителя на величину удельной поверхности и сорбционную емкость гидроксида магния. Установлено, что удельная поверхность увеличивается с повышением pH осадителя. Повышение температуры осаждения от 20 до 70 °C приводит к уменьшению площади удельной поверхности. При старении осадка гидроксида магния как в дистиллированной воде, так и в маточном растворе происходит уменьшение величины удельной поверхности [69, 160, 161]. Одним из возможных методов регулирования пористой структуры гидроксидов металлов является их получение в магнитном поле. В связи с этим представляло интерес изучить процесс структурообразования гидроксида магния при его синтезе в магнитном поле различной напряженности в зависимости от условий осаждения (табл. 2.2, рис. 2.3, 2.4). Исследования такого рода, насколько нам известно, не проводились. Однако, эффект структурообразования гидроксида магния, как показано в работах [75], может быть весьма заметным, тем более, что ионы магния, как и ионы алюминия, обладают диамагнитными свойствами, степень гидратации, которых под действием магнитного поля, как правило, уменьшается [68]. Это уже само по себе создает благоприятные условия для формирования пористой структуры образцов гидроксида магния, синтезированного в магнитном поле.

Таблица 2.2. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов

Номер образца	Образец	Время выдержки солевого раствора в магнитном поле, мин	Концентрация солевого раствора, %	Метод осаждения	Напряженность магнитного поля, мТл	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	20	Быстро	68	0,43	162
2	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	20	Быстро	115	0,44	140
3	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	20	Быстро	200	0,45	130
4	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	20	Быстро	—	0,43	160
5	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	20	Медленно	—	0,41	171
6	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	10	Быстро	—	0,34	107
7	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	10	Медленно	—	0,32	138
8	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	5	Быстро	68	0,27	84
9	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	5	Быстро	115	0,28	79
10	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	5	Быстро	200	0,31	70
11	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	5	Быстро	—	0,29	139
12	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	5	Медленно	—	0,29	119
13	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	20	Быстро	200	0,46	120
14	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	20	Быстро	200	0,52	115
15	Mg(OH) <sub>2</sub>	20	20	Быстро	200	0,53	116
16	Mg(OH) <sub>2</sub>	30	20	Быстро	200	0,51	115

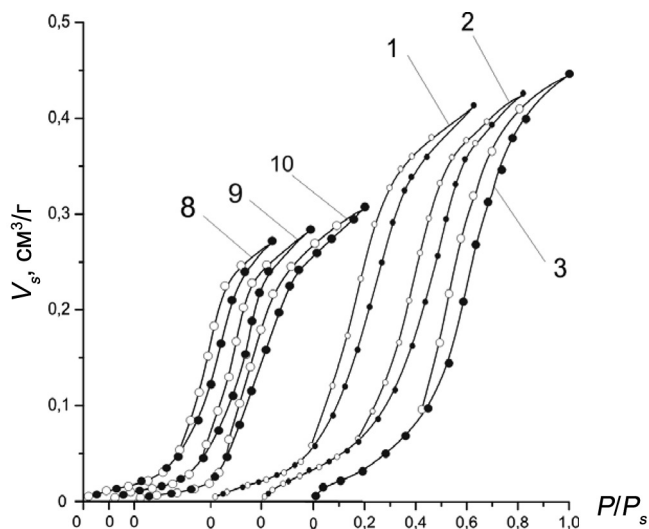


Рис. 2.3. Изотермы адсорбции образцов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в зависимости от напряженности магнитного поля. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 2.2

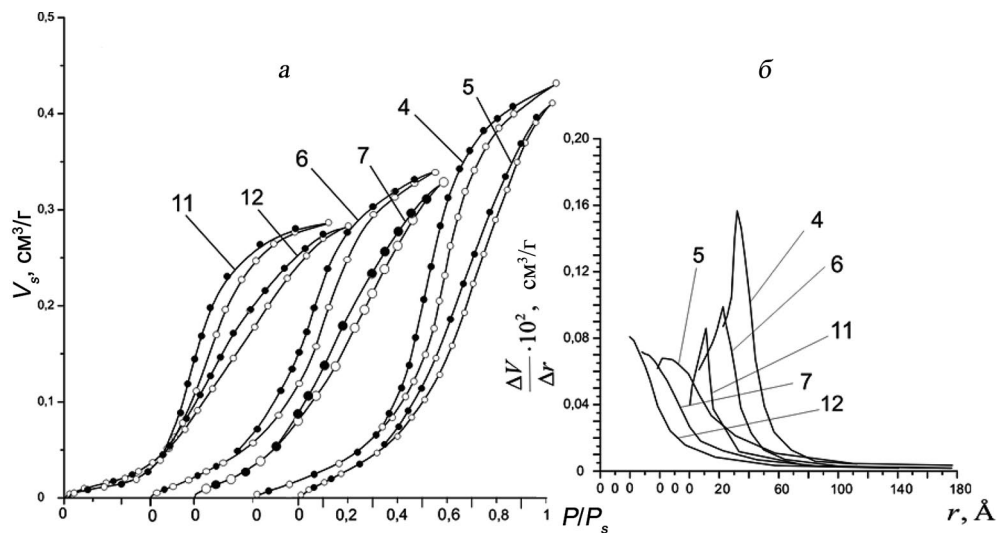


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , полученных различными методами. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 2.2

Синтез гидроксида магния проводили из 5, 10 и 20%-ных растворов сернокислых солей в отсутствие магнитного поля (контрольные образцы) и в магнитном поле различной напряженности. Помимо этого, синтез  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в магнитном поле был осуществлен в зависимости от времени пребывания солевого раствора в магнитном поле (10, 20 и 30 мин) перед осаждением гидроксида.



Для исследования образцы гидроксида магния получали как традиционным, так и быстрым методом осаждения, что позволило синтезировать их с более однородной пористостью.

Влияние магнитного поля на структурные параметры получаемых образцов, как показывают исследования, не столь существенное. Наблюдаемые изменения  $V_s$  и  $S_{уд}$  образцов с ростом напряженности магнитного поля показывают, что при медленном осаждении гидроксидов заметно увеличивается их удельная поверхность и уменьшается сорбционная емкость, что, по-видимому, связано с образованием более мелкопористой структуры в результате разбавления солевого раствора осадителем. Не исключено, что низкая чувствительность гидроксида магния к действию магнитного поля обусловлена тем, что его структура формируется из частиц пластинчатой формы, которые, в отличие от шарообразных, характеризуются неравномерным распределением гидратной оболочки по поверхности.

Результаты адсорбционно-структурного исследования показывают, что с ростом концентрации солевого раствора сорбционная емкость образцов увеличивается. Причина данных изменений нами достаточно подробно рассмотрена в работах [73, 74]. Синтез же магниевых образцов в магнитном поле сопровождается незначительным изменением их структурных параметров получаемых образцов. Этому процессу способствует как уменьшение гидратации ионов магния под действием магнитного поля, так и пластинчатая форма его частиц, позволяющая им легко вступать во взаимодействия друг с другом, формируя рыхлый механически прочный каркас, обеспечивающий более высокую емкость поглощения и соответственно меньшую удельную поверхность получаемого образца. Сопоставление сорбционных параметров гидроксида магния, полученного в магнитном поле с аналогичными параметрами контрольных образцов, показывает, что в зависимости от напряженности магнитного поля различия в величинах  $V_s$  и  $S_{уд}$  незначительно увеличиваются. При этом с ростом концентрации солевого раствора увеличивается разность между сорбционной емкостью и удельной поверхностью контрольного образца и образца, полученного в магнитном поле. Величина расхождений для образцов, синтезированных из 5%-ного солевого раствора составляет соответственно 0,03 см<sup>3</sup>/г и 21 м<sup>2</sup>/г, а для 10%-ного раствора – 0,02 см<sup>3</sup>/г и 31 м<sup>2</sup>/г. Причин здесь несколько и главная из них связана с формой частиц гидроксида магния, которая в данном случае несет основную ответственность за формирование его пористой структуры.

Возникает вопрос о вкладе величины магнитного поля и его напряженности в процесс структурообразования образцов. С этой целью были проведены исследования по синтезу гидроксидов в магнитном поле после предварительной выдержки солевого раствора в магнитном поле заданной напряженности на протяжении 10, 20 и 30 мин.

Адсорбционно-структурные исследования гидроксида магния после такой обработки показывают некоторый рост их сорбционной емкости после вы-

держки раствора в магнитном поле на протяжении 10 мин. По-видимому, этого времени достаточно для установления равновесной гидратации ионов при заданной напряженности магнитного поля. Не исключено, что с изменением напряженности магнитного поля и концентрации солевого раствора продолжительность установления равновесного состояния гидратации ионов будет также изменяться. Структурные параметры гидроксида магния в зависимости от напряженности магнитного поля, как следует из табл. 2.2 и рис. 2.3, 2.4, при всех изученных концентрациях солевого раствора увеличиваются. Данная тенденция соблюдается как при увеличении концентрации солевого раствора, так и при повышении напряженности магнитного поля, т. е. как в первом, так и во втором случаях наблюдается линейная зависимость роста  $V_s$  от указанных факторов. При этом характерно, что влияние магнитного поля на структурообразование образцов гидроксида магния менее заметно по сравнению с влиянием на структуру концентрации раствора, из которого производилось осаждение образца. Так, например, кривая сорбции гидроксида магния, полученного в магнитном поле, проходит выше аналогичной кривой контрольного образца, а удельная поверхность, наоборот, ниже  $S_{уд}$  контрольных образцов.

Наряду с изучением гидроксидов магния, были проведены исследования и оксидов магния, полученных путем прокаливания гидроксида при температуре 350 °С. Это позволило получать активный оксид магния с заданной пористой структурой [68, 81, 82]. При этом следует отметить высокую термостойкость структуры оксида магния, удельная поверхность которого заметно возрастает, в то время как его пористая структура изменяется незначительно. Рост удельной поверхности гидроксида магния, прокаленного при 350 °С (рис. 2.5), по-видимому, связан как с образованием микротрещин в пластинках гидроксида магния, так и с формированием микропор, соизмеримых с размером молекул адсорбата. Эти изменения в структуре гидроксида не затрагивают его сорбционную емкость вплоть до завершения перестройки кристаллической структуры  $Mg(OH)_2$  в кристаллическую структуру  $MgO$  [68].

Результат термообработки образцов гидроксида магния, синтезированного в магнитном поле, несколько отличается от структурных изменений контрольного образца. Характерно, что образец  $Mg(OH)_2$ , полученный в магнитном поле различной напряженности, менее чувствителен к термическому воздействию. Причин здесь несколько, но основная связана со структурой, образовавшейся под воздействием магнитного поля, и более низкой степенью гидратации частиц гидроксида магния. Обезвоживание такого гидроксида магния в меньшей степени зависит от растрескивания его частиц и развития удельной поверхности. Так, например, если у контрольного образца гидроксида магния, синтезированного из 20%-ного солевого раствора, прокаленного при 350 °С, удельная поверхность увеличилась на 70 м<sup>2</sup>/г, то при аналогичной обработке образца  $Mg(OH)_2$ , синтезированного в магнитном поле, удельная поверхность возрастает лишь на 30 м<sup>2</sup>/г. Такой характер структурных изменений образцов, полученных в магнитном поле, связан с образованием механи-

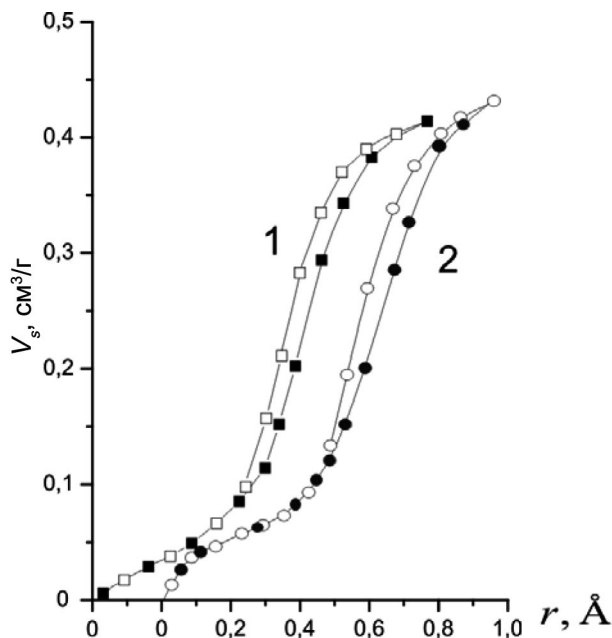


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции паров  $\text{CCl}_4$  на образцах оксида магния : 1 – прокаленных при 150 °С, 2 – прокаленных при 350 °С

чески прочной структуры из менее гидротированных частиц гидроксида магния. Иными словами, перестройка кристаллической структуры гидроксида магния в оксид происходит с меньшей деструкцией элементов его структуры.

Проведенные исследования и полученные результаты показывают, что с ростом напряженности магнитного поля увеличивается степень его воздействия на состояние солевого раствора, гидратацию ионов и структурообразование гидроксида. Проявление данных структурных изменений присуще всем гидроксидам с диамагнитными ионами: повышается их сорбционная емкость и уменьшается удельная поверхность. Отличия связаны лишь с индивидуальными особенностями самих гидроксидов, с их кристаллической структурой, геометрической формой частиц, их объемной упаковкой, температурой осаждения гидроксидов и др.

## 2.4. Влияние магнитного поля на структурные параметры гидроксида алюминия

Известно, что растворы солей алюминия содержат диамагнитные ионы, которые в отличие от парамагнитных (Fe, Co, Ni) понижают вязкость раствора и обладают низкой степенью гидратации ионов [162–164].

Следует отметить, что изменение степени гидратации ионов и смачиваемости водой твердых поверхностей и макроскопических частиц [153, 165–168] оказывает значительное влияние на свойства раствора,

что должно заметно сказаться на характере взаимодействия коллоидных частиц гидроксида и степени их агрегации. Дегидратированные первичные частицы гидроксида, как правило, обладают повышенной вероятностью взаимодействия друг с другом и способностью образовывать более прочный структурный каркас, противодействующий сжатию его в процессе сушки.

Результаты адсорбционно-структурных исследований гидроксидов, полученных в магнитном поле из 5, 10, 20 и 30%-ных растворов серноокислых солей алюминия, представлены в табл. 2.3 и на рис. 2.6. Анализ полученных данных показывает, что структура образцов в зависимости от условий их синтеза в магнитном поле существенно отличается от структуры аналогичных образцов, синтезированных вне магнитного поля, а также от образцов, сформированных в магнитном поле, но при различной предварительной выдержке солевого раствора в нем.

**Таблица 2.3. Адсорбционно-структурные характеристики образцов гидроксида алюминия, синтезированного в магнитном поле различной напряженности**

Номер образца	Образец	Концентрация солевого раствора, %	Напряженность магнитного поля, мТл	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Al(OH) <sub>3</sub>	5	—	0,340	89
2	Al(OH) <sub>3</sub>	5	47	0,330	99
3	Al(OH) <sub>3</sub>	5	68	0,320	79
4	Al(OH) <sub>3</sub>	5	115	0,300	68
5	Al(OH) <sub>3</sub>	5	200	0,278	63
6	Al(OH) <sub>3</sub>	10	—	0,368	115
7	Al(OH) <sub>3</sub>	10	47	0,351	103
8	Al(OH) <sub>3</sub>	10	68	0,350	98
9	Al(OH) <sub>3</sub>	10	115	0,310	82
10	Al(OH) <sub>3</sub>	10	200	0,288	79
11	Al(OH) <sub>3</sub>	20	—	0,400	132
12	Al(OH) <sub>3</sub>	20	47	0,370	122
13	Al(OH) <sub>3</sub>	20	68	0,360	115
14	Al(OH) <sub>3</sub>	20	115	0,330	91
15	Al(OH) <sub>3</sub>	20	200	0,300	84
16	Al(OH) <sub>3</sub>	30	—	0,405	159
17	Al(OH) <sub>3</sub>	30	47	0,395	142
18	Al(OH) <sub>3</sub>	30	68	0,382	130
19	Al(OH) <sub>3</sub>	30	115	0,339	104
20	Al(OH) <sub>3</sub>	30	200	0,340	84
21*	Al(OH) <sub>3</sub>	30	200	0,480	171

Примечание. \* Образец промыт ацетоном.

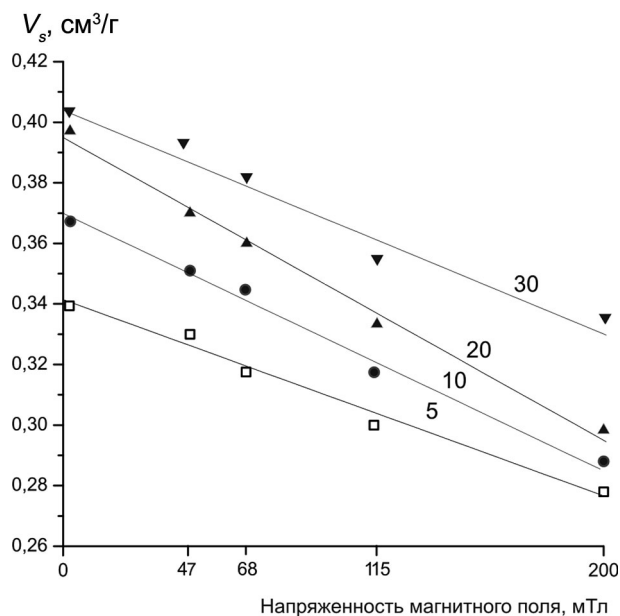


Рис. 2.6. Зависимость сорбционной емкости образцов гидроксида алюминия от напряженности магнитного поля

Причина структурных различий состоит в том, что слабогидратированные частицы гидроксида легко вступают во взаимодействие друг с другом на стадии их получения. При этом образующийся жесткий структурный каркас предотвращает изменение пористости гидроксидов в процессе сушки. Иначе говоря, образовавшаяся пористая структура с диамагнитными ионами определяется двумя факторами, один из которых зависит от напряженности магнитного поля и степени гидратации частиц, а второй – от характера их агрегации. Поэтому, чем выше напряженность магнитного поля и меньше гидратация частиц геля, тем выше степень их взаимодействия с образованием пористого твердого тела с более низкой емкостью поглощения и удельной поверхностью (рис. 2.6).

Уменьшение структурных параметров синтезируемых образцов обусловлено ростом числа контактов между частицами гидроксидов, а также наличием приконтактных зон, частично недоступных для молекул адсорбата. Наряду с этим следует отметить, что данный характер изменения структурных параметров получаемых образцов связан с увеличением дисперсности частиц гидроксида: чем меньше размер частиц, тем ниже структурные характеристики образцов.

О. А. Самойлов с соавторами [169–171] на основе представлений о структуре водных растворов показал, что катионы вокруг себя в растворе создают либо области с повышенной плотностью среднего размещения молекул воды (положительная гидратация), либо области с пониженной плотностью среднего размещения молекул воды (отрицательная гидратация).

Анионы же распределяются в растворе преимущественно в областях с пониженной плотностью размещения молекул воды, т. е. главным образом в свободной воде, если катионы гидратируются положительно, или располагаются вблизи катионов, если они гидратируются отрицательно. Иначе говоря, рост гидратации катиона сопровождается вытеснением аниона из его окружения и во многом зависит от заряда катиона, его радиуса и строения электронной оболочки, а также от ряда параметров, определяющих состояние раствора (температура, давление и др.).

По существу, характеристикой гидратации ионов в растворе является различие состояния молекул воды в воде и воды вблизи иона, т. е. гидратация определяется в основном изменением свойств ближайших к иону молекул воды раствора по сравнению с чистой водой. Разрушение (ослабление) связей вода–вода должно приводить к увеличению гидратации, а образование (упрочнение) их, наоборот, к ослаблению гидратации.

Раствор в данном случае представляет собой в некотором смысле поле деятельности, на котором разыгрываются сложнейшие действия, определяющие не только механизм структурообразования получаемых гидроксидов, но и многие химические и биологические процессы. Так, например, результаты исследования показывают, что сорбционная емкость и удельная поверхность образцов гидроксидов алюминия с увеличением напряженности магнитного поля уменьшаются по сравнению со структурными показателями контрольных образцов. Это связано, с одной стороны, с ростом вероятности положительных контактов частиц друг с другом, а с другой – с формированием более плотного структурного каркаса образца с низкой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. При этом характерно, что образцы гидроксидов, полученных вне магнитного поля, обладают более высокими структурными параметрами. Так, например, сравнение структурных параметров образцов гидроксида алюминия, полученного вне магнитного поля, и образцов, синтезированных в магнитном поле различной напряженности, показывает, что емкость поглощения образцов с ростом напряженности магнитного поля непрерывно уменьшается. Причина данных изменений, с одной стороны, связана с ростом деструкции структуры раствора, а с другой – с изменением степени гидратации ионов. Не исключено, что к данным факторам структурообразования гидроксидов подключаются и другие свойства омагниченного раствора, такие, как сжимаемость и плотность, коэффициент диффузии растворенных веществ и т. д., способствующих более полному и глубокому протеканию процессов, связанных с взаимодействием коллоидных частиц.

Напряженность магнитного поля, как следует из адсорбционно-структурных данных полученных гидроксидов, оказывает заметное влияние на их структурные параметры. Во-первых, наблюдается линейное падение емкости поглощения образцов с ростом напряженности магнитного поля, что, на наш взгляд, связано с падением степени гидратации ионов и изменением структуры раствора. Во-вторых, не исключено, что на процесс структурообразо-

вания гидроксидов оказывает влияние и свойства самого раствора, вязкость которого в случае слабогидратированных ионов ниже вязкости чистой воды. В данном случае структура гидроксида при сушке не испытывает сильного деструктивного действия вследствие уменьшения поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости (воды). В данном случае не исключено, что взаимодействие между частицами гидроксидов выше, чем с молекулами воды, что способствует более плотной их объемной упаковке, т. е. формированию пористых тел с меньшей сорбционной емкостью. Это уже само по себе существенно усиливает процесс структурообразования гидроксидов. Наоборот, с уменьшением напряженности магнитного поля процесс формирования пористой структуры гидроксидов смещается в сторону структуры контрольного образца. Причина увеличения структурных параметров полученных образцов, очевидно, связана с ростом гидратации ионов, ростом размера частиц, а также приближением параметров омагниченного солевого раствора к аналогичным показателям исходного раствора. Суммарный эффект действия данных факторов и определяет пористость образца при уменьшении напряженности магнитного поля при его синтезе.

Таким образом, отметим, что синтез гидроксидов с диамагнитными ионами не способствует развитию пористой структуры, а, наоборот, направлен на формирование пористых материалов с более низкими структурными параметрами. Причин здесь несколько, но главная из них заключается в том, что действие магнитного поля направлено на дестабилизацию коллоидных частиц и рост числа их взаимных контактов.

## **2.5. Влияние напряженности магнитного поля на формирование структуры гидроксида хрома**

В работах [98, 172, 173] показано влияние магнитного поля на формирование пористой структуры гидроксидов металлов и характер ее изменения в зависимости от природы гидроксида и геометрической формы его частиц. Наряду с этим изучили влияние напряженности магнитного поля на механизм структурообразования гидроксидов в связи с изменением состава солевого раствора и степени гидратации ионов, т. е. основных параметров, несущих ответственность за процесс формирования структуры гидроксида.

Хром обладает диамагнитными свойствами, которые накладывают свой отпечаток на структуру гидроксидов, получаемых в магнитном поле. Очевидно, что каждый гидроксид металла обладает своими специфическими особенностями, связанными с формой частиц и их кристаллической структурой, степенью гидратации ионов и т. д., сказывающимися на формировании их пористой структуры и удельной поверхности.

Учитывая данные особенности хрома, а также его активность в ряде каталитических процессов [174–176] представляло интерес изучить характер изменения его структурных параметров в зависимости от дисперсности и формы



частиц при синтезе гидроксида в магнитном поле различной напряженности. С этой целью были проведены исследования процесса синтеза гидроксидов хрома в зависимости от напряженности магнитного поля. Полученные образцы гидроксидов отмывали от солей и после сушки подвергали адсорбционно-структурным исследованиям по сорбции паров четыреххлористого углерода. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.4 и рис. 2.7.

Таблица 2.4. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Номер образца	Концентрация сернистого раствора хрома	Напряженность магнитного поля, мТл	Условия сушки	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{см}^2/\text{г}$
1	10	0	Воздух	0,247	86
2	10	47	То же	0,273	90
3	10	68	—»—	0,327	94
4	10	115	—»—	0,361	102
5	10	200	—»—	0,417	112
6	20	0	—»—	0,259	94
7	20	47	—»—	0,340	104
8	20	68	—»—	0,358	110
9	20	115	—»—	0,392	119
10	20	200	—»—	0,463	137
11	10	47	Магнитное поле	0,283	96
12	10	68	То же	0,361	98
13	10	115	—»—	0,379	103
14	10	200	—»—	0,441	115
15	20	47	—»—	0,355	109
16	20	68	—»—	0,375	112
17	20	115	—»—	0,423	120
18	20	200	—»—	0,480	134

Анализ результатов таблицы показывает, что сорбционная емкость и удельная поверхность полученных образцов непрерывно увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Так, например, по сравнению в контрольными образцами емкость поглощения образца, синтезированного из 10%-ного раствора в магнитном поле при напряженности 115 мТл, увеличивалась соответственно на 0,114  $\text{см}^3/\text{г}$  и 16  $\text{м}^2/\text{г}$ , при напряженности магнитного поля 200 мТл указанные структурные параметры возрастают соответственно на 0,170  $\text{см}^3/\text{г}$  и 96  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Следует отметить, что структурные изменения гидроксидов с диамагнитными ионами связаны главным образом с изменением свойств солевого раствора и степенью гидратации ионов (табл. 2.4). Так, например, снижение степени гидратации диамагнитных ионов создает условия для формирования крупнопористого гидроксида, обладающего более высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Механизм структурообразования таких гидроксидов рассмотрен в работе [173]. Здесь отметим лишь то, что структурные показатели получаемых образцов увеличиваются с ростом напряженности маг-

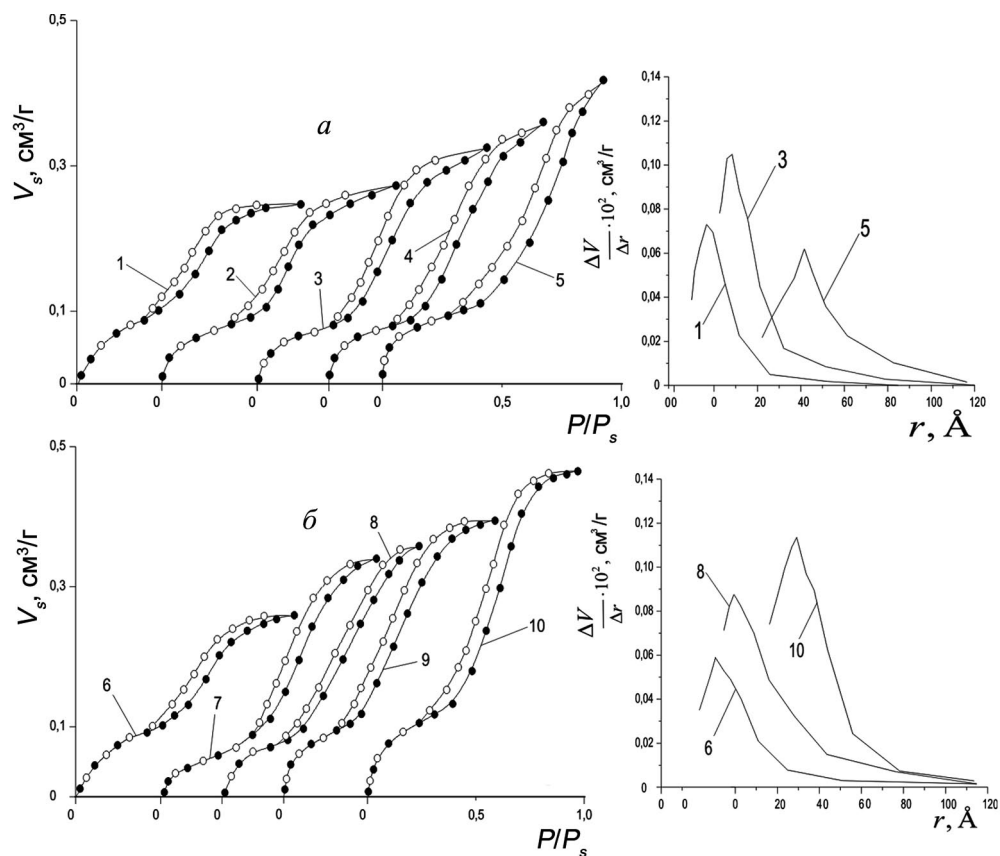


Рис. 2.7. Изотермы адсорбции (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , полученных из 10%-ных (а) и 20%-ных (б) солевых растворов. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 2.4

нитного поля и достигают максимума при 200 мТл. Очевидно, что дальнейшее увеличение напряженности магнитного поля, как следует из представленных результатов, мало влияет на структурные параметры получаемых образцов.

В работе [153] показано, что с ростом напряженности магнитного поля такие свойства раствора, как степень гидратации ионов, вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и т. д., несколько изменяются. Аналогично с некоторыми структурными изменениями раствора ведут себя и структурные параметры получаемых образцов. Иначе говоря, между структурой раствора и структурой получаемых образцов существует определенная зависимость, лежащая в основе их взаимовлияния и несущая главную ответственность за механизм агрегации коллоидных частиц.

Безусловно, природа катиона и степень его гидратации оказывают значительное влияние на процесс структурообразования получаемых гидроксидов. Дело в том, что диамагнитные ионы, разрушающие структуру воды, как

правило, обладают низкой степенью гидратации и характеризуются большей взаимной контактируемостью, сопровождающейся формированием прочного структурного каркаса получаемого гидроксида [167, 177]

Действие магнитного поля затрагивает многие свойства водного раствора, которые не всегда учитываются при рассмотрении механизма структурообразования гидроксида. Тем не менее многие из них в совокупности с основными параметрами раствора могут оказывать достаточно большое влияние на формирование пористых тел. Так, изменение гидратации ди- и парамагнитных ионов можно с уверенностью связать с изменением структуры чистой воды. Если ионы обладают диамагнитными свойствами, то степень их гидратации по мере упрочнения структуры воды уменьшается, в то время как в случае парамагнитных ионов наблюдается тенденция к увеличению их гидратации.

Итак, изменение напряженности магнитного поля при обработке солевого раствора во время синтеза гидроксидов позволяет, как следует из данных табл. 2.4 и рис. 2.7, существенно изменять их структурные параметры, такие, как емкость поглощения, удельную поверхность и распределение объема пор по радиусам. При этом между напряженностью магнитного поля и сорбционной емкостью полученных образцов наблюдается линейная симбатная зависимость.

Из анализа результатов проведенных исследований вытекает, что в условиях заданного режима магнитной обработки растворов, содержащих диамагнитные ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и парамагнитные ( $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ), наблюдается прямо противоположная тенденция: структурные параметры синтезированных образцов с диамагнитными ионами заметно отличаются от аналогичных свойств гидроксидов с парамагнитными ионами. Суть этих различий заключается в гидрофильности образующихся гидроксидных частиц и особенности механизма их структурообразования [168, 172]. При этом, чем сильнее ионы отличаются по своим диамагнитным или парамагнитным свойствам в ряду себе подобных, тем более заметны отличия и их структурных параметров.

Так, например, в ряду диамагнитных ионов с ростом напряженности магнитного поля сорбционная емкость гидроксида магния [98] изменяется в большей степени, чем гидроксида алюминия [98, 168]. Аналогичный характер изменения структурных параметров наблюдается, по-видимому, и в ряду парамагнитных ионов. Это говорит о том, что с ростом степени поляризуемости ионов изменяется и их гидратная оболочка, т. е. гидрофильность коллоидных частиц увеличивается или уменьшается, в связи с чем изменяется степень их агрегации, а соответственно и характер пористой структуры.

Конечная структура получаемых образцов – это результат действия комплекса факторов, одни из которых в большей, другие в меньшей степени принимают участие в формировании их структуры как на стадии синтеза гидроксидов, так и в процессе их последующей сушки.

Итак, полученные адсорбционно-структурные результаты показывают, что омагничивание солевых растворов с диамагнитными ионами увеличивает структурные параметры получаемых пористых тел, а в случае парамагнит-

ных ионов, наоборот, уменьшает их емкость поглощения. При этом магнитное поле оказывает двоякое воздействие на солевые растворы. Так, например, диамагнитные ионы разрушают квазикристаллическую структуру воды, способствуя тем самым подвижности ионов в растворе, а с другой – уменьшают степень гидратации ионов, способствуя взаимодействию коллоидных частиц гидроксида друг с другом и их структурообразованию.

В случае парамагнитных ионов действие магнитного поля направлено на укрепление структуры воды и рост гидратации ионов, что отрицательно сказывается на развитии структуры полученных образцов, так как высокая степень гидратации препятствует взаимодействию частиц гидроксида. При сушке такие гидроксиды вследствие высокой подвижности коллоидных частиц формируют весьма плотную их упаковку с низкой емкостью поглощения. Иначе говоря, магнитная обработка солевых растворов в зависимости от природы присутствующих солей накладывает свой отпечаток на структуру получаемых гидроксидных материалов. Характер этих воздействий, с одной стороны, зависит от природы присутствующих солей и их взаимного соотношения, а с другой – определяется напряженностью магнитного поля и последующими условиями сушки полученных гидроксидов.

## **2.6. Влияние магнитного поля на структуру гидроксидов в процессе их сушки**

Сушка гелей гидроксидов металлов – весьма сложный процесс, зависящий от большого числа факторов, связанных с природой высушиваемого материала, его структурой, пористостью, энергией связи воды с его поверхностью и т. д. Структура формируемых пористых тел определяется размером первичных частиц гелей гидроксидов и степенью их упаковки, на которую определяющее влияние оказывают силы капиллярной кантракции, зависящие от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. В работах [63, 64] показано, что между сорбционной емкостью получаемых образцов и поверхностным натяжением интермицеллярной жидкости (воды) наблюдается антибатная зависимость: с уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости сорбционная емкость высушиваемых образцов увеличивается. Эта закономерность подтверждается и результатами исследований, связанными с заменой воды гидрогелей на водорастворимые органические растворители с меньшим поверхностным натяжением [62, 65–69]. Безусловно, этот метод имеет ряд недостатков, ограничивающих его широкое практическое использование при производстве высокоактивных пористых материалов. Поэтому изыскание новых, дешевых методов, предотвращающих деформацию структуры гидроксидов при их сушке, одна из актуальных задач, решить которую, судя по имеющимся литературным данным, можно с помощью магнитного поля.

Так, например, в работах [178–186] показано, что воздействие магнитного поля на воду сопровождается изменением ее поверхностного натяжения,

которое находится в определенной зависимости от напряженности магнитного поля. Руководствуясь результатами данных работ, мы провели опыты по сушке гелей гидроксидов металлов в постоянном магнитном поле в зависимости от его напряженности. Для этого были получены гидроксиды металлов, в которых в качестве гидроксидообразующих ионов использовали пара- и диамагнитные ионы. Синтезированные гидрогели тщательно отмывали от электролитов и гранулировали в виде колбасок, после чего их помещали между пластинами электромагнита. Сушку образцов проводили при комнатной температуре 24 ч. После чего образцы досушивали в муфельной печи при температуре 120 °С на протяжении 2 ч. Полученные таким образом образцы подвергались адсорбционно-структурным исследованиям.

Результаты исследования представлены в табл. 2.5 и на рис. 2.8. Откуда видно, что с ростом напряженности магнитного поля от 47 до 78 мТл сорбционная емкость образцов с парамагнитными ионами увеличивается.

В настоящее время хорошо известно, что омагничивание воды сопровождается разрушением ее льдоподобной структуры, ослаблением межмолекулярных связей, ростом диамагнетизма [187–189], изменением экстинкции (поглощения света) [190, 191] и т. д. Такая структурная перестройка воды под действием магнитного поля и связанные с ней изменения ее поверхностного натяжения оказывают заметное влияние на формирование пористой структуры образцов в процессе их сушки. Поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости, как правило, тесно связано с действием сил капиллярной контракции, уплотняющих пористую структуру высушиваемого материала. Поэтому с ростом напряженности магнитного поля, сопровождающегося уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости (воды), увеличивается сорбционная емкость получаемых образцов. Между этими двумя параметрами наблюдается линейная антибатная зависимость.

Наряду с этим следует отметить, что кроме поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости на структурообразование высушиваемого материала оказывает влияние и его исходная структура. Одна картина наблюдается при сильной гидратации частиц материала, обладающих высокой взаимной подвижностью, а другая – у образцов с плотно упакованными частицами. Если в первом случае образец сравнительно легко поддается структурной деформации под действием капиллярных сил, то во втором оказывает противодействие силам капиллярной контракции (табл. 2.5 и рис. 2.8).

*Таблица 2.5. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов*

Номер образца	Гидроксид	Концентрация, %	Напряженность магнитного поля, мТл	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Al(OH) <sub>3</sub>	10	–	0,340	202
2	Al(OH) <sub>3</sub>	10	47	0,345	177
3	Al(OH) <sub>3</sub>	10	61	0,355	189
4	Al(OH) <sub>3</sub>	10	78	0,375	195

Номер образца	Гидроксид	Концентрация, %	Напряженность магнитного поля, мТл	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
5	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	—	0,310	103
6	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	47	0,325	152
7	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	61	0,335	173
8	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	78	0,340	165
9	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	—	0,200	98
10	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	47	0,290	100
11	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	61	0,320	172
12	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	78	0,350	180
13	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	—	0,159	105
14	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	47	0,260	100
15	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	61	0,280	140
16	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	78	0,300	160
17	Ni(OH) <sub>2</sub>	10	—	0,145	120
18	Ni(OH) <sub>2</sub>	10	47	0,160	114
19	Ni(OH) <sub>2</sub>	10	61	0,200	117
20	Ni(OH) <sub>2</sub>	10	78	0,240	123
21	Co(OH) <sub>2</sub>	10	—	0,240	183
22	Co(OH) <sub>2</sub>	10	47	0,275	202
23	Co(OH) <sub>2</sub>	10	61	0,325	241
24	Co(OH) <sub>2</sub>	10	78	0,375	271

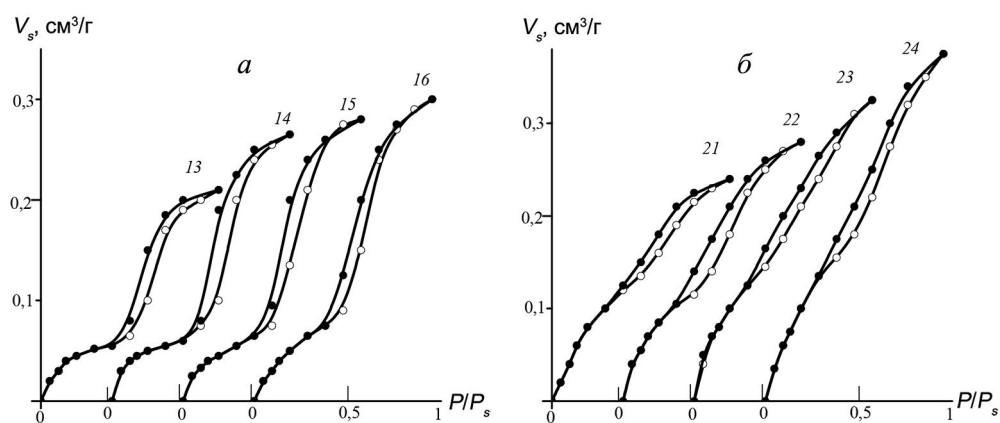


Рис. 2.8. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$ : *а* – на образцах  $\text{Fe(OH)}_3$ , высушенных – 13 – при комнатной температуре, 14–16 – в магнитном поле различной напряженности; *б* – на образцах  $\text{Co(OH)}_2$ , высушенных – 21 – при комнатной температуре, 22–24 – в магнитном поле различной напряженности. Номера изотерм соответствуют номерам образцов табл. 2.5

Эффективность проявления поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, помимо его величины, зависит от природы высушиваемого материала, его дисперсности, формы частиц, степени смачивания, а также наличия микропор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул интермицеллярной жидкости. В порах такого размера, как правило, отсутствует поверхностное натяжение жидкости, ответственное за действие капиллярных сил.

Проведенные исследования и анализ полученных результатов показывают, что в зависимости от напряженности магнитного поля характер сорбционной емкости изученных образцов изменяется по-разному. Наибольшее изменение сорбционной емкости наблюдается у образцов с парамагнитными ионами:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , незначительные – у образцов с диамагнитными ионами:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Причин здесь несколько и основная из них, вносящая наибольший вклад в формирование структуры высушиваемого материала, связана с гидратацией коллоидных частиц и их ориентацией в электромагнитном поле. Хорошо известно, что если частицы обладают диамагнитными свойствами, то степень их гидратации по мере разрушения структуры воды уменьшается; что же касается парамагнитных коллоидных частиц, то для них наблюдается тенденция к увеличению гидратации. По существу, характеристикой гидратации коллоидных частиц является различное состояние молекул воды в растворе и вблизи иона, т. е. гидратация определяется в основном изменением свойств ближайших к частице молекул воды в растворе по сравнению с чистой водой.

Разрушение (ослабление) связей вода–вода должно приводить к увеличению гидратации, а образование (упрочнение), наоборот – к ослаблению. Данные особенности частиц при действии внешнего магнитного поля заметно сказываются на свойствах интермицеллярной жидкости (воды) и, в частности, на степени смачивания ею твердых поверхностей.

В. С. Духанин и Н. Г. Ключников [154] пришли к выводу, что омагничивание приводит к некоторому разрушению квазикристаллической структуры воды, в результате чего ее молекулы становятся более подвижными, мономерными и свободными.

Рост напряженности магнитного поля повышает эффект структурообразования образцов, содержащих парамагнитные частицы. При этом следует отметить, что структурные изменения наиболее рельефно выражены у образцов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , полученных из более разбавленных растворов. Одна из вероятных причин, обуславливающих характер этих изменений, – внутренняя структура интермицеллярной жидкости и ее восприимчивость к действию внешнего магнитного поля. В самом деле, состояние интермицеллярного раствора может быть охарактеризовано тремя причинами: 1) взаимодействием ион–ион; 2) взаимодействием ион–растворитель; 3) влиянием гидратации ионов на структуру воды [153, 192]. Иначе говоря, раствор – сложная система и каждая из его составляющих по своему чувствительна к действию магнитного поля. Поэтому сушка гидроксида в магнитном поле сопровождается разрывом наи-



более слабых водородных связей между молекулами интермицеллярной жидкости (воды), вследствие чего уменьшаются размеры ее ассоциатов (квазикристалличность воды), т. е. развиваются процессы, которые наблюдаются при повышении температуры.

По-видимому, при каждой напряженности магнитного поля устанавливается определенное равновесие между этими величинами, которое в итоге определяет структуру высушиваемого образца. Аналогичная закономерность наблюдается и при сушке в магнитном поле гидроксидов, полученных из более концентрированных растворов. Отличие состоит лишь в том, что при синтезе гидроксидов из более концентрированных растворов нарушается собственная структура воды как из-за взаимодействия ионов друг с другом, так и вследствие образования более прочного структурного каркаса геля, устойчивого к действию капиллярных сил. При этом следует отметить, что гидроксиды с пара- и диамагнитными частицами по-разному воздействуют на структурные параметры высушиваемого материала: парамагнитные ионы оказывают заметный эффект на изменение структуры гидроксида в процессе его сушки в магнитном поле. Причина этого, как отмечено выше, заключается в более сильном деструктировании квазикристаллической структуры воды в магнитном поле в присутствии парамагнитных частиц.

В заключение отметим, что действие магнитного поля на интермицеллярную жидкость во время сушки гидроксидов в равной степени, как и синтез гидроксидов в магнитном поле, процесс сложный и связан главным образом с изменениями структуры воды и ее растворов. При этом изменение свойств воды направлено на снижение сил капиллярной контракции в процессе формирования структуры образцов. Причина этого подробно рассмотрена в отечественной и зарубежной литературе и обусловлена она изменением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости.

### **3.1. Введение**

Известно, что пористая структура адсорбентов и катализаторов – параметр, который, наряду с их удельной поверхностью и химической природой, несет основную ответственность за скорость и избирательность адсорбционных процессов и играет определяющую роль при решении многих каталитических задач. Пористая структура в данном случае является одной из основных характеристик катализаторов. Дело в том, что протекание той или иной реакции на поверхности катализатора связано с транспортировкой реагирующих веществ и продуктов реакции к участкам внутренней поверхности и от них в обратном направлении. В зависимости от условий процесса, активности, пористая структура может лимитировать химические превращения (кинетическую область) либо диффузионное торможение (диффузионная область).

Пористая структура зерен катализатора оказывает существенное значение не только на суммарную скорость процесса, но и на выход отдельных продуктов сложных каталитических реакций. Это может быть достигнуто путем увеличения удельной внутренней поверхности и создания оптимальной пористой структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его внутренней поверхности. Также пористая структура играет не меньшую роль и в адсорбционных процессах, связанных с осушкой газов, рекуперацией веществ и т. д., где размер пор определяет их адсорбционный потенциал, избирательность сорбции и эффективность процесса.

Особый интерес в этом случае представляют однородно- и двухпористые вещества, которые, как и в случае катализа, выполняют ряд функций, ускоряющих диффузионные процессы, а соответственно и время адсорбции.

С целью успешного решения адсорбционных, а также каталитических задач нами разработан новый метод синтеза пористых материалов, позволяющий получать как монопористые, так и двух-, и трехпористые твердые тела с заданным распределением объема пор по радиусам. Это новое решение синтеза пористых тел, надеемся, найдет свое практическое применение при осуществлении многих адсорбционных и особенно каталитических задач.

### **3.2. Синтез однородно-пористого силикагеля**

Для решения ряда адсорбционных и каталитических задач часто требуются однородно-пористые твердые тела, которые практически невозможно получить существующими методами их синтеза. Причин здесь несколько, основная из которых заключается в том, что в процессе осаждения гидроксидов из солевых растворов происходит постепенное снижение их концентрации. При

этом изменяются условия синтеза: первые порции гидроксида синтезированы из более концентрированного солевого раствора, а все последующие формируются из более разбавленных растворов. Полученные в результате синтеза образцы гидроксидов металлов имеют пестропористую структуру, определяемую суммой структур, образуемых на различных стадиях их осаждения и зависящую от концентраций исходного солевого раствора и осадителя. Для иллюстрации сказанного и подтверждения достоверности сделанных предположений нами проведен ряд исследований по синтезу силикагелей в зависимости от концентрации исходных солевых растворов при постоянной концентрации осадителя и, наоборот, при постоянной концентрации солевого раствора, но изменяющейся концентрации осадителя.

Адсорбционно-структурные параметры полученных образцов, определенные по сорбции паров четыреххлористого углерода, показывают, что сорбционная емкость гидроксидов, с уменьшением концентрации солевого раствора, из которого синтезированы гидроксиды, снижается, а их пористость смещается в область более мелких пор (табл. 3.1, рис. 3.1). Аналогичная картина наблюдается и при синтезе пористых тел из солевых растворов с использованием осадителя с концентрацией равной или более низких концентраций солевого раствора (табл. 3.1, образцы № 4 и 8). Причина данных изменений одна и та же – разбавление солевого раствора, а результатом является синтез силикагелей с более мелкопористой структурой.

*Таблица 3.1. Адсорбционно-структурная характеристика изученных образцов*

Номер образца	Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , %	Скорость осаждения	pH осаждения	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	7	Медленно	5	0,27	500
2	10	То же	5	0,33	450
3	20	—»—	5	0,38	260
4	20	—»—	5	0,38	255
5	7	Быстро	5	0,44	115
6	10	То же	5	0,51	100
7	20	—»—	5	0,55	40
8	20	—»—	5	0,55	42
9	7	—»—	8	0,43	256
10	10	—»—	8	0,45	197
11	15	—»—	8	0,51	187
12	20	—»—	8	0,53	133

Возникает вопрос, имеется ли возможность синтеза однородно-пористых твердых тел? На сегодняшний день трудно назвать литературные источники, дающие положительный ответ на данный вопрос. Известные способы синтеза пористых тел образуют пестропористую структуру, избежать которой при современном методе их синтеза практически невозможно. В связи с этим нами

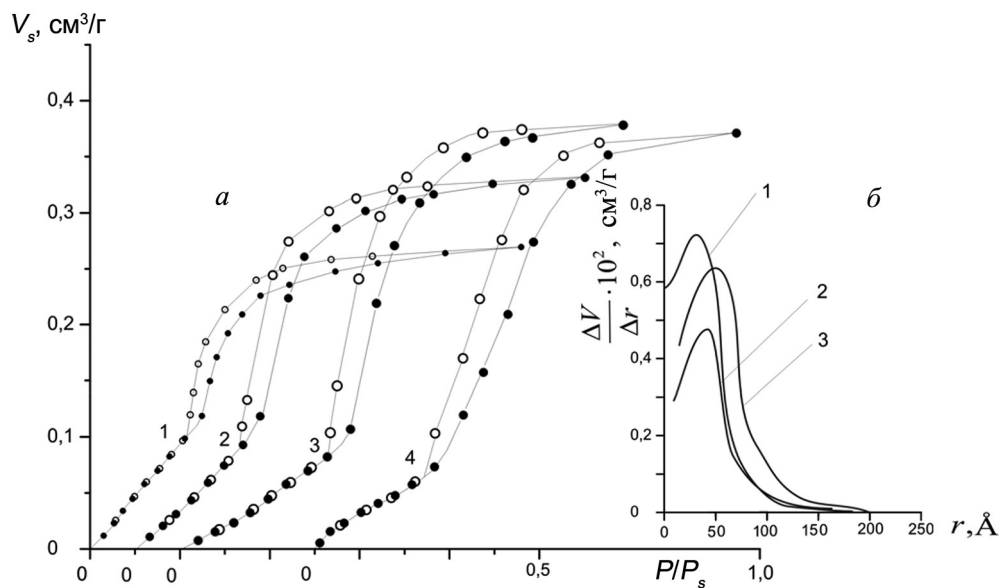


Рис. 3.1. Адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов силикагеля, полученных по традиционной методике. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 3.1

в настоящей работе предпринята попытка синтеза однородно-пористых твердых тел путем изменения условий осаждения гидроксидов, исключающих образование образцов пестропористой структуры.

Предлагается два метода, позволяющие в зависимости от концентрации солевого раствора получать пористые материалы с достаточно однородным распределением объема пор по эффективным радиусам. Суть первого из них состоит в весьма быстром осаждении гидроксида: необходимое для нейтрализации раствора до нужного pH количество осадителя мгновенно вносится в интенсивно перемешиваемый солевой раствор. В данном случае максимально нивелируется постепенное разбавление раствора, а соответственно уменьшается образование гидроксидов различной пористой структуры. (рис. 3.2). Сопоставление результатов исследований показывает, что образцы силикагелей, полученные по традиционной методике, по структурным характеристикам существенно отличаются от образцов, синтезированных по предлагаемому методу. Во-первых, на адсорбционных ветвях изотерм отсутствуют характерные признаки, указывающие на наличие монопористости. Во-вторых, кривые распределения объема пор по радиусам существенно отличаются от аналогичных кривых образцов, синтезированных по рассматриваемому методу, и, наконец, адсорбционная и десорбционная ветви изотерм не имеют ничего общего между собой [47–50, 193–197]. Так, например, на кривых распределения объема пор по эффективным радиусам для образцов, полученных из рас-

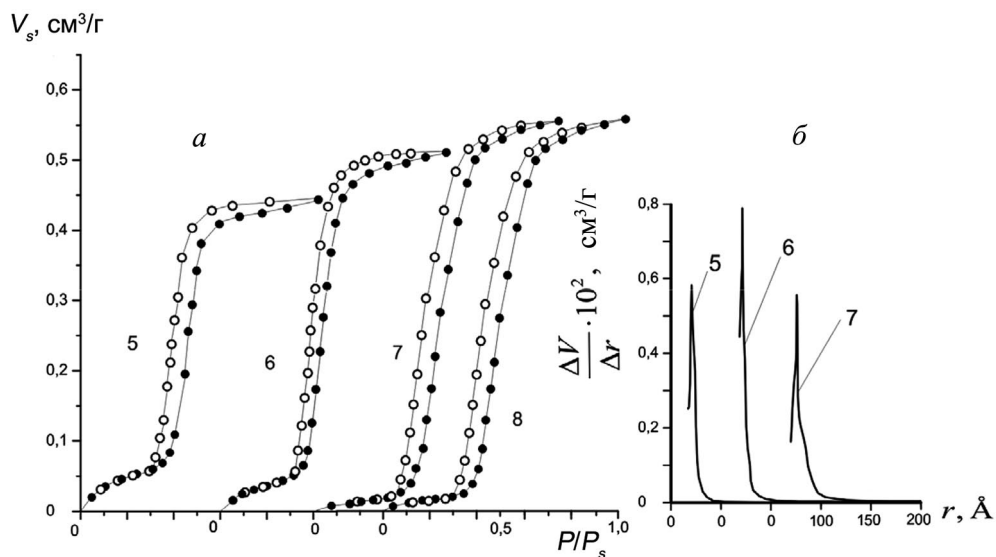


Рис. 3.2. Адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов силикагеля, полученных по новой методике. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 3.1

творов с различной концентрацией солевых растворов, имеются четко выраженные максимумы с узким распределением объемов пор по размерам, которые по оси абсцисс с разбавлением раствора смещаются в область мелких пор. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанные по адсорбционной ветви изотермы, указывает на пестропористую структуру образцов, в то время как аналогичная кривая, рассчитанная по десорбционной ветви изотермы, напротив, указывает на наличие пор с определенным размером. Попутно следует отметить, что главное в предложенном методе синтеза силикагелей в том, что он успешно решает проблему получения мезопористых силикагелей.

Второй метод синтеза однородно-пористых силикагелей – капельный. Он является вариантом первого метода, но технологически и по эффективности наиболее приемлем, так как смешение раствора и осадителя происходит в объеме капли или тонкой струи. Это, с одной стороны, позволяет синтезировать однородно-пористые образцы, а с другой – открывает широкую возможность регулирования их пористой структуры в большом диапазоне.

Для осуществления этого метода необходимо подобрать концентрацию осадителя таким образом, чтобы капля солевого раствора нейтрализовалась каплей осадителя до нужного pH. В данном случае формирование пористой структуры происходит в условиях более равномерного распределения компонентов в заданном объеме, исключающем до минимума образование побочных структур получаемого гидроксида.

Адсорбционно-структурные исследования (рис. 3.2) показывают, что изотермы сорбции образцов, синтезированных из различных концентраций солей, имеют строго определенную форму с характерным крутым подъемом в области пор, соответствующих той или иной концентрации раствора. Подобная закономерность присуща и кривой распределения объема пор по радиусам, максимумы которых хорошо сочетаются с подъемами изотерм сорбции.

Предлагаемые нами методы синтеза однородно-пористых гидроксидов не требуют дополнительных усилий, нового оборудования, материальных затрат, так как они основаны лишь на изменении условий осаждения гидроксидов, теоретическое обоснование которых дано в настоящей работе. Практическое значение этих методов синтеза адсорбентов и катализаторов трудно оценить, так как они по-новому позволяют взглянуть на адсорбционные процессы, такие, как рекуперация веществ, эффективность очистки жидкостей, а также при использовании их в пищевой, фармацевтической, нефтеперерабатывающей промышленности. Особое значение они имеют в хроматографии для анализа и разделения смесей с выделением компонентов особой чистоты.

Такие пористые материалы найдут применение и в катализе. На их использовании основывается свыше 80% всех химических производств, таких, как производство химических удобрений и моторных топлив, полимеров и пластмасс, лаков, красок, синтетических волокон и моющих средств и т. д. Безусловно, это далеко неполный перечень областей использования адсорбентов и катализаторов.

Помимо сказанного, предлагаемые методы синтеза однородно-пористых материалов открывают путь для синтеза би- и трехпористых твердых тел с весьма четко выраженным распределением объема пор по радиусам. Такие пористые материалы, как показано в ряде работ [48–59], являются перспективными носителями катализаторов, увеличивающими их активность в 3–7 раз.

### **3.3. Синтез би- и трехпористых силикагелей**

Многие адсорбционные и особенно каталитические задачи требуют разработки новых научно обоснованных методов получения пористых материалов с заданными свойствами. Их решение может быть осуществлено, с одной стороны, путем варьирования пористой структуры адсорбентов, а с другой – изменением химической природы поверхности пористых тел. Одним из наиболее широко применяемых адсорбентов и носителей катализаторов является силикагель, обладающий возможностью регулирования его структуры и химии поверхности в широком диапазоне.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности силикагелей в ряде работ [48–50] были предложены бидисперсные носители и катализаторы, где транспортировка исходных реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры. При этом размер крупных пор – транспортных каналов – должен превышать длину свободного

пробега молекул диффундирующих в глубь зерна. Учитывая данное обстоятельство, нами впервые разработаны и синтезированы би- и трехпористые силикагели, содержащие в своем составе поры различных размеров. Синтез силикагелей с би- и трехпористой структурой проводили из 7, 10 и 20%-ных растворов силиката натрия путем нейтрализации их раствором серной кислоты до pH 5.

Бипористые силикагели получали путем быстрого осаждения силикагеля из 10 и 20%-ных растворов силиката натрия [98]. Полученные гидрогели смешивали друг с другом в различных соотношениях, после чего образцы отмывали от солей, гранулировали и сушили. Это позволило нам получить силикагель с различным набором пор и их отношением друг к другу. Кривая распределения пор по радиусам, показывает, что данный метод синтеза силикагеля позволяет в определенном пределе регулировать не только радиус пор, но и их содержание в составе образца.

Результаты адсорбционно-структурных исследований полученных образцов представлены в табл. 3.2 и рис. 3.3. Анализ изотерм сорбции образцов, полученных по сорбции паров четыреххлористого углерода, показывает, что с ростом концентрации раствора силиката натрия вследствие изменения структуры синтезируемого геля кремневой кислоты изотерма сорбции, особенно ее адсорбционная и десорбционная ветви, заметно изменяют свою форму и соответственно петлю гистерезиса.

Таблица 3.2. Адсорбционно-структурная характеристика изученных образцов

Номер образца	Состав образцов, %-ный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3$			$V_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
	7	10	20		
1	—	50	50	0,57	250
2	—	40	60	0,53	264
3	—	30	70	0,46	209
4	—	25	75	0,45	167
5	15	25	60	0,51	327
6	10	20	70	0,51	382
7	15	25	60	0,6	341
8	100	—	—	0,44	115
9	—	100	—	0,51	100
10	—	—	100	0,55	40

Причина таких изменений связана с формированием образцов с более крупнопористой структурой. Так, например, сопоставление адсорбционно-десорбционных изотерм показывает, что по форме они практически не отличаются друг от друга. Помимо этого, на адсорбционной и десорбционной ветвях изотермы в соответствии с количеством смешанных кремнегелей, полученных из растворов различных концентраций силиката натрия, наблюдается и соответствующее число ступенек, отвечающих размеру пор каждого из компонентов смеси. Это говорит о том, что структура образцов гидрогеля, сфор-



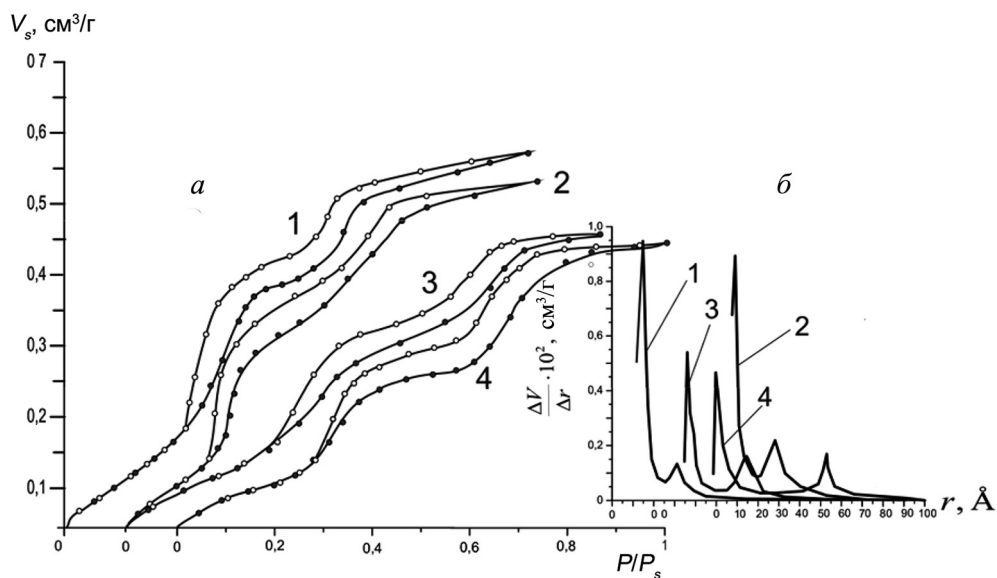


Рис. 3.3. Адсорбционно-структурные характеристики бипористых силикагелей: адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б). Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 3.2

мированная в процессе их получения, а также вследствие взаимодействия между ее частицами, весьма устойчива и при смешении сохраняет образовавшуюся пористость, несмотря на равномерное распределение составляющих ее компонентов по всему объему получаемых образцов. По-видимому, смешение кремнегелей, полученных из растворов различных концентраций, происходит как на уровне отдельных коллоидных частиц геля, так и на уровне их ассоциатов, роль которых в структурообразовании синтезируемых образцов определяющая.

Из литературы известно, что механизм образования силикагеля происходит путем конденсации кремнекислоты до поликремниевых кислот, молекулярный вес которых постепенно увеличивается. Общее уравнение полимеризации можно представить следующим образом:



С ростом концентрации раствора силиката натрия, в равной степени как и повышение в растворе содержания электролита, возрастает процесс конденсации и циклизации кремнекислородных цепей с образованием коллоидных мицеллярных растворов. Наоборот, в разбавленных растворах сольватные оболочки мицелл, а также поверхностный заряд препятствует их слипанию, образованию прочных связей при столкновениях и обеспечивает устойчивость золя. Тем не менее такие растворы при повышении температуры или добавлении электролита теряют свою агрегативную устойчивость вследствие

разрядки мицеллы или потери гидратной оболочки, в результате чего последние взаимодействуют друг с другом, формируя жесткий каркас [198–205]. В этом состоит основная причина того, что смеси гидроксидов кремневой кислоты, полученные из растворов различных концентраций силиката натрия, сохраняют свою пористую структуру, образовавшуюся в процессе их синтеза, что способствует получению пористых материалов, в том числе и силикагелей, с набором пор, с различным соотношением их размеров и объемов. Иначе говоря, имеется возможность в любой из рассмотренных структур увеличить содержание тех пор, которые наиболее приемлемы для решения той или иной практической адсорбционной или каталитической задачи. Это, с одной стороны, позволяет заметно повысить эффективность сорбционной очистки веществ, а с другой – сократить расход адсорбента, а соответственно и потерю целевого продукта вместе с отработанным адсорбентом.

Трехпористый силикагель получали из 20, 10 и 7%-ных растворов силиката натрия. Результаты исследования синтезированных образцов, содержащих равное и различное количество разноструктурных силикагелей (табл. 3.2, рис. 3.4), показали, что можно регулировать объем пор того или иного размера, а соответственно и адсорбционный потенциал и сорбционную емкость получаемых образцов. Иначе говоря, объем и радиус пор в образце силикагеля при необходимости можно изменять в достаточно широких пределах. Характер данных изменений представлен на кривых распределения объема пор по радиусам, из которых видно, что в зависимости от концентрации растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и содержания разноструктурных гелей в составе образца местоположение и высота максимумов на кривых распределения объема пор по радиусам изменяются. Безусловно, набор пор в структуре пористого материала, синтезированного по данному методу, не безграничен, так как возможность

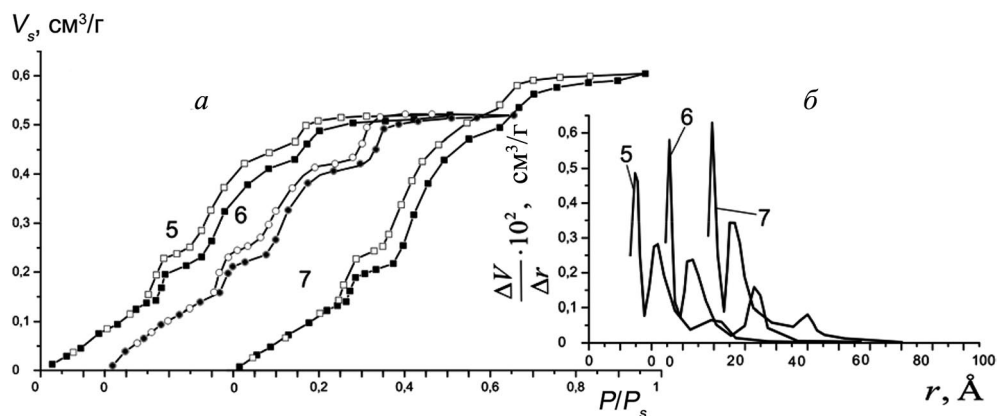


Рис. 3.4. Адсорбционно-структурные характеристики трехпористых силикагелей: адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б). Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 3.2

идентификации их по десорбционной ветви изотермы с ростом смешиваемых компонентов уменьшается и в пределе исчезает полностью. Иными словами, набор разноструктурных компонентов в смеси, каждый из которых по структуре близко приближается к последующему, приводит к сглаживанию изотерм сорбции и десорбции, вследствие чего структура получаемого образца приобретает пестропористый характер.

Анализ изотерм сорбции и кривых распределения объема пор по радиусам индивидуальных образцов и их смесей показывает, что образцы силикагеля, полученные из менее концентрированных растворов силиката натрия, отличаются от аналогичных образцов, полученных из более концентрированных растворов. Причина этих отличий заключается главным образом в характере структурообразования образцов. Известно, что в разбавленных растворах степень гидратации сферических частиц силикагеля выше степени гидратации аналогичных частиц, полученных из концентрированных растворов, вследствие этого их объемная упаковка, а соответственно и механизм их структурообразования заметно отличаются: сильногидратированные частицы образуют плотную упаковку с высоким координационным числом, что характерно для мелкопористых материалов. Образцы, полученные из более концентрированных растворов силиката натрия, как правило, формируют более крупнопористую структуру. Это обусловлено тем, что в данном случае частицы силикагеля, теряя гидратную оболочку, обладают повышенной способностью к взаимодействию и образованию более рыхлого каркаса. Эта тенденция, как следует из полученных результатов, увеличивается с ростом концентрации исходного раствора силиката натрия. Подтверждением тому служат кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанные из изотермы сорбции по уравнению Томсона–Кельвина.

Проведенные исследования и полученные результаты открывают новый путь для широкого использования силикагеля не только в сорбционной технике, но и в качестве инертного носителя для получения катализаторов, где пористая структура несет иногда главную нагрузку при решении той или иной каталитической задачи. Рассмотренный метод синтеза многопористых силикагелей дает возможность синтезировать аналогичные пористые материалы, содержащие, кроме силикагеля, и другие гидроксиды металлов. Это открывает путь для модифицирования структуры и химической природы поверхности получаемых пористых материалов.

И наконец, нам хотелось бы отметить, что силикагели в равной степени, как и гидроксиды металлов, являются источником для синтеза весьма активных адсорбентов, носителей катализаторов, обладающих определенными структурными и химическими свойствами поверхности [68]. Преимущество рассмотренного метода синтеза би- и трехпористых адсорбентов и носителей катализаторов состоит в том, что он позволяет существенно улучшить их динамическую характеристику, а соответственно и доступность активной поверхности для реагирующих или адсорбируемых молекул.

### 3.4. Синтез двухкомпонентных бипористых алюмо-, ферро- и магнийсиликагелей

В работах [97, 98] нами впервые синтезированы би- и трехпористые силикагели и изучены их адсорбционно-структурные свойства. Наряду с этим представляло интерес получить двухкомпонентные адсорбенты с бипористой структурой, сформированной из веществ с различной химической природой. В качестве таких веществ были взяты силикагели и гидроксиды алюминия, магния и железа, имеющие не только различную химическую природу, но и сильно различающуюся пористую структуру в индивидуальном виде, что обусловлено различной формой и дисперсностью первичных частиц из которых образованы каркасы рассмотренных выше пористых материалов.

Исследования проводили путем смешения кремнегеля и гелей гидроксидов железа, алюминия и магния, полученных по методу, описанному в работе [97]. Гель кремниевой кислоты был получен из 20%-ного раствора силиката натрия, гидроксиды алюминия, магния и железа – из 20%-ных растворов сернокислых солей. Полученные гидроксиды, смешанные в различных соотношениях с кремнегелем, образуют образцы различного состава и структуры, которые после отмывки от электролитов, гранулирования и сушки подвергались адсорбционно-структурным исследованиям.

Результаты адсорбционно-структурных исследований показывают, что полученные образцы, как следует из кривых распределения объема пор по радиусам, обладают четко выраженной бипористой структурой с различным объемным содержанием пор того или иного размера (табл. 3.3, рис. 3.5). Изменяя структуру и химическую природу полученного адсорбента, мы тем самым изменяем его адсорбционный потенциал, а соответственно избирательность сорбции к молекулам того или иного вещества.

*Таблица 3.3. Результаты адсорбционно-структурных исследований бипористых силикагель-гидроксидных образцов*

Номер образца	Состав образца		Условия сушки	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г
	гидроксид металла, мас. %	SiO <sub>2</sub> , мас. %			
Al(OH) <sub>3</sub>					
1	0	100	Воздух	237	0,56
2	10	90	То же	270	0,61
3	20	80	—»—	259	0,54
4	30	70	—»—	207	0,46
5	30	70	Магнитное поле 68 мТл	189	0,56
6	30	70	Магнитное поле 200 мТл	173	0,62
7	30	70	Прокаленный при 500 °С	180	0,47
8	50	50	Воздух	285	0,34
9	100	0	То же	140	0,52

Номер образца	Состав образца		Условия сушки	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г
	гидроксид металла, мас. %	SiO <sub>2</sub> , масс. %			
Mg(OH) <sub>2</sub>					
10	10	90	Воздух	192	0,46
11	20	80	То же	134	0,63
12	30	70	—»—	122	0,78
13	30	70	Магнитное поле 200 мТл	119	0,83
14	30	70	Прокаленный при 500 °С	117	0,62
15	50	50	Воздух	106	0,58
16	100	0	То же	96	0,35
Fe(OH) <sub>3</sub>					
17	10	90	Воздух	92	0,44
18	20	80	То же	106	0,41
19	30	70	—»—	140	0,39
20	30	70	Прокаленный при 500 °С	132	0,63
21	30	70	Магнитное поле 200 мТл	128	0,72
22	50	50	Воздух	94	0,38
23	100	0	То же	310	0,28

Прокаливание образцов при температуре 500 °С не привело к существенным изменениям их структурных параметров (табл. 3.3). Сопоставление структурных параметров и формы кривых распределения объема пор по эффективным радиусам показывает, что максимумы на кривых распределения пор не претерпели существенных изменений. Это говорит о том, что структура бипористых образцов, сформировавшаяся при их синтезе, устойчива при указанной температуре прокаливания. Некоторое смещение максимумов на кривой распределения объема пор по радиусам в область более крупных пор, как уже отмечали, связано с потерей влаги и увеличением их радиуса.

Предложенный метод синтеза смешанных адсорбентов позволяет в весьма широком диапазоне изменять как структурные параметры отдельных компонентов, входящих в их состав, так и структуру образца в целом.

Большое влияние на формируемую структуру смешанных адсорбентов оказывает замена интермицеллярной жидкости (вода) органической с более низким значением поверхностного натяжения, а также сушка образцов в магнитном поле. Это позволяет не только увеличить сорбционную емкость полученных образцов за счет уменьшения деформирующего воздействия сил капиллярной контракции, но и дает возможность десорбционную ветвь изотермы приблизить к адсорбционной, а тем самым получить более реальную кривую распределения объема пор по эффективным радиусам. Дело в том, что при сушке гидроксидов, как известно, формируются бутылкообразные поры – причина большой петли гистерезиса, которая при построении кривой распределения объема пор по радиусам дает не величину размера самих пор, а ради-

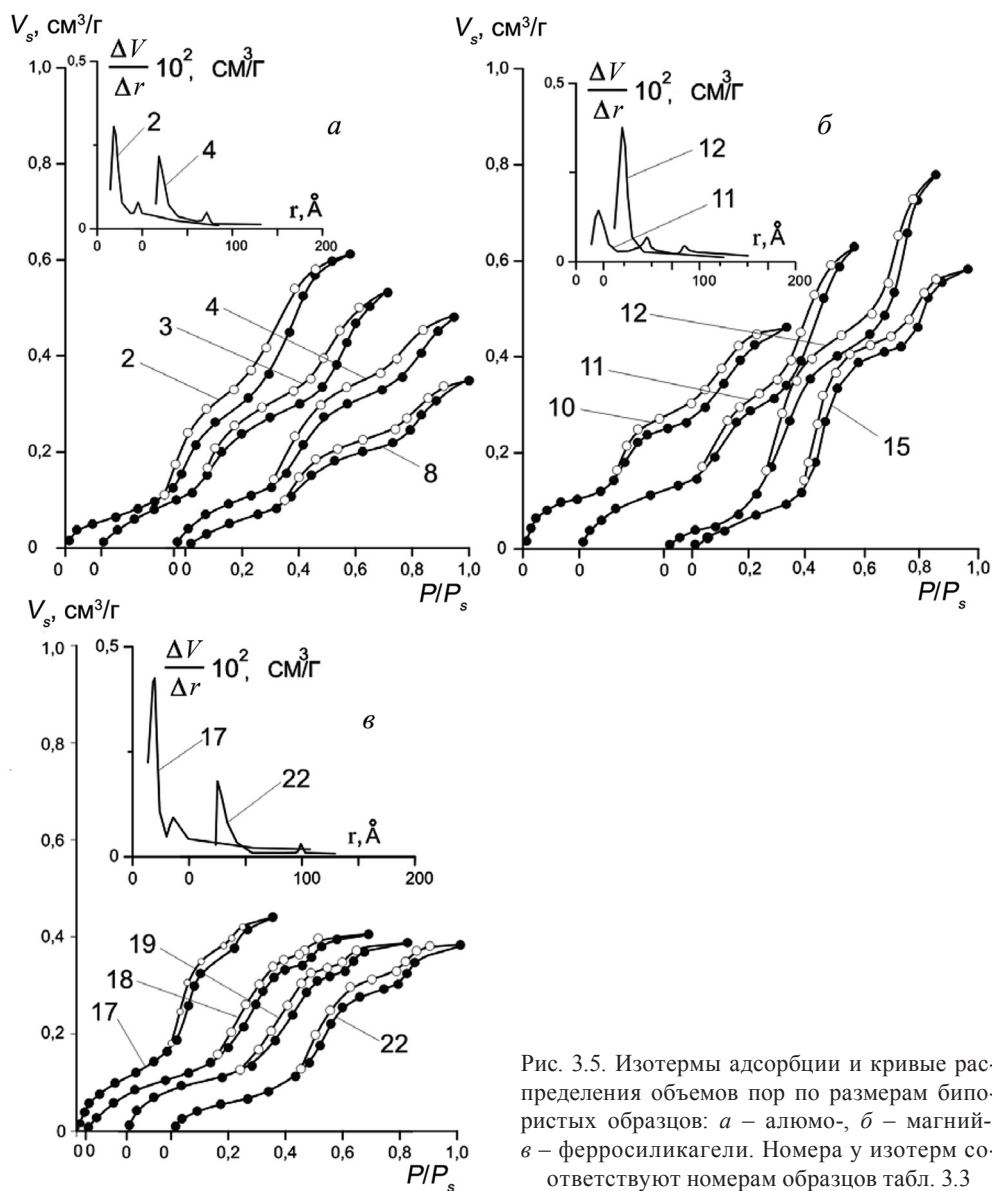


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции и кривые распределения объемов пор по размерам бипористых образцов: *a* – алюмо-, *b* – магний-, *v* – ферросиликагели. Номера у изотерм соответствуют номерам образцов табл. 3.3

у «горла» пор, т. е. размер самой узкой части поры, объем которой составляет лишь проценты от объема самой поры. Для адсорбентов такая характеристика распределения объема пор по радиусам неприемлема, так как она включает поры самых различных размеров, радиусы и объемы горл которых весьма близки или равны между собой. Такое распределение объема пор по радиусам крайне характерно для катализаторов, в которых узкая часть поры определяет кинетику каталитического процесса, особенно при быстро протекающих

реакциях, где диффузионные процессы несут главную ответственность за их эффективность.

При адсорбции размер горла пор не играет существенной роли и для адсорбентов, по-видимому, более логично кривую распределения объема пор по радиусам рассчитывать не по десорбционной ветви изотермы, а по адсорбционной. Это существенно приблизит нас к реальной картине пористости изучаемого твердого тела.

Анализ полученных результатов показывает, что сушка образцов в магнитном поле заметно увеличивает структурные параметры как индивидуальных [207], так и смешанных образцов (табл. 3.3). При этом характерно, что десорбционная ветвь изотермы заметно приближается к адсорбционной, что указывает на снижение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и деформирующего действия капиллярных сил. Петля гистерезиса при этом сужается, что, как уже отмечали, приближает структуру образца к ее реальному состоянию. Характерно, что смесь гидроксидов и силикагеля не затрагивает их индивидуальные структурные особенности, а наоборот, каждый из компонентов смеси независимо от химической природы и формы его частиц, представленных в составе образца, обладает своей собственной структурой, о чем свидетельствуют кривые распределения пор по эффективным радиусам (рис. 3.5).

При этом несмотря на тщательное смешение полученных образцов силикагеля и гидроксида металла, их совместную отмывку от электролитов, формовку и сушку, каждый из них сохраняет свою индивидуальную структуру, которая проявляется как на адсорбционной, так и на десорбционной ветвях изотермы. Причина такого поведения указанных компонентов смеси обусловлена тем, что энергия связи между разнородными, т. е. между частицами силикагеля и частицами гидроксида металла разная. В противном случае сформировалась бы структура, исключаяющая особенности каждого из компонентов смеси.

Наряду с этим следует отметить, что приведенные бинарные смеси кремнегеля с гидроксидами металлов не могут рассматриваться, как соосажденная система, тем более что ни одна из них, несмотря на различные методы получения, не является смесью с равномерным распределением компонентов по объему образца.

Таким образом, синтез бипористых силикагель-гидроксидных и силикагель-оксидных материалов представляет несомненный интерес для адсорбции и, особенно, при решении многих каталитических задач, в которых активным компонентом катализаторов является оксид металла, а силикагель выполняет транспортную функцию. При этом характерно, что размер пор как каталитически активного вещества, так и компонента-транспортера можно по желанию регулировать путем изменения концентрации исходного солевого раствора. Это существенно расширяет возможности предлагаемого метода синтеза указанных пористых материалов. Дополнительное увеличение  $V_s$  и  $S_{уд}$  силикагель-гидроксидных образцов возможно и при их сушке в магнитном



поле, в печи СВЧ или путем замены интермицеллярной жидкости (вода) на жидкость с более низким поверхностным натяжением [64, 208–210]. Исследования показали, что структурные параметры образцов, высушенных в магнитном поле, увеличиваются с ростом его напряженности. Это дает возможность при сушке устранить нежелательные явления, связанные с деформацией пористой структуры образца и, главное, образованием бутылкообразных пор. Устранить эти нежелательные явления можно уменьшением под действием магнитного поля поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости (воды), а следовательно, и действия сил капиллярной контракции.

### **3.5. Синтез бипористых силикагель-гидроксидных адсорбентов и катализаторов**

Как уже отмечали, адсорбенты и катализаторы с бипористой структурой широко применяются при решении многих адсорбционных и особенно каталитических задач. Пористые материалы данного типа обладают рядом преимуществ перед монопористыми веществами [47–50], в частности, высокой избирательностью сорбции и каталитической активностью. Поэтому исследования по синтезу пористых материалов с бипористой структурой являются весьма актуальными и, безусловно, найдут свое место в современной и будущей технологии.

Исследования по получению би- и трехпористых силикагелей были выполнены путем смешения гидросиликагелей, полученных из растворов силиката натрия различной концентрации [98]. Силикагель-гидроксидные бипористые адсорбенты синтезированы путем механического смешения гидросиликагелей и гелей гидроксидов металлов [38–48, 208–220].

В настоящем исследовании сделана попытка при синтезе смешанных пористых соединений исключить постадийный синтез компонентов получаемого образца, а осуществлять его одновременным соосаждением труднорастворимых веществ до pH их полного осаждения. Это существенно упрощает процесс получения пористых материалов бипористой структуры, приблизив его к обычному осаждению гидроксидов различной химической природы из солевых растворов разной концентрации по методу, описанному в работе [100].

Для решения задачи получения бипористых адсорбентов и катализаторов нами был подобран ряд гидроксидов металлов растворимых в щелочах. Синтез смешанных образцов проводили из растворов силиката натрия и предварительно полученных гидроксидов цинка и хрома, растворенных в щелочи. Полученные 10%-ные растворы гидроксидов металлов в различных соотношениях смешивались с 10%-ным раствором силиката натрия. При этом pH смеси соответствовал компоненту с более высоким значением pH, при котором осуществлялось и соосаждение гидроксидов. Например, pH осаждения хрома 6,5, то и осаждение его смеси с силикатом натрия производилось при этом

же рН. Это позволило получать бипористые силикагель-гидроксидные образцы, адсорбционно-структурные исследования которых, проведенные по сорбции паров четыреххлористого углерода, показывают, что небольшие добавки гидроксидов металлов (5–20%) способствуют росту удельной поверхности получаемых образцов и уменьшению их емкости поглощения (табл. 3.4, рис. 3.6).

Таблица 3.4. Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов

Номер образца	Состав образца		$V_s, \text{м}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
	гидроксид металла, мас. %	$\text{SiO}_2$ , мас. %		
Zn(OH) <sub>2</sub>				
1	0	100	0,603	110
2	100	0	0,174	114
3	5	95	0,613	111
4	10	90	0,572	124
5*	10	90	0.581	128
5	15	85	0,533	135
6	20	80	0,501	149
Cr(OH) <sub>3</sub>				
7	100	0	0,151	92
8	5	95	0,522	32
9	10	90	0,473	78
9*	10	90	0.519	83
10	15	85	0,431	120
11	20	80	0,394	137
Co(OH) <sub>2</sub> *				
12	100	0	0,235	120
13	5	95	0,415	118
14	10	90	0,423	121
15	15	85	0,371	137
16	20	80	0,373	159
Ni(OH) <sub>2</sub> *				
17	100	0	0,148	98
18	5	95	0,452	68
19	10	90	0,402	73
20	15	85	0,395	80
21	20	80	0,375	87
Cu(OH) <sub>2</sub> *				
22	100	0	0,171	72
23	5	95	0,431	102
24	10	90	0,413	135
25	15	85	0,382	163
26	20	80	0.320	201

Примечание. \* Гидроксид растворен в осадителе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

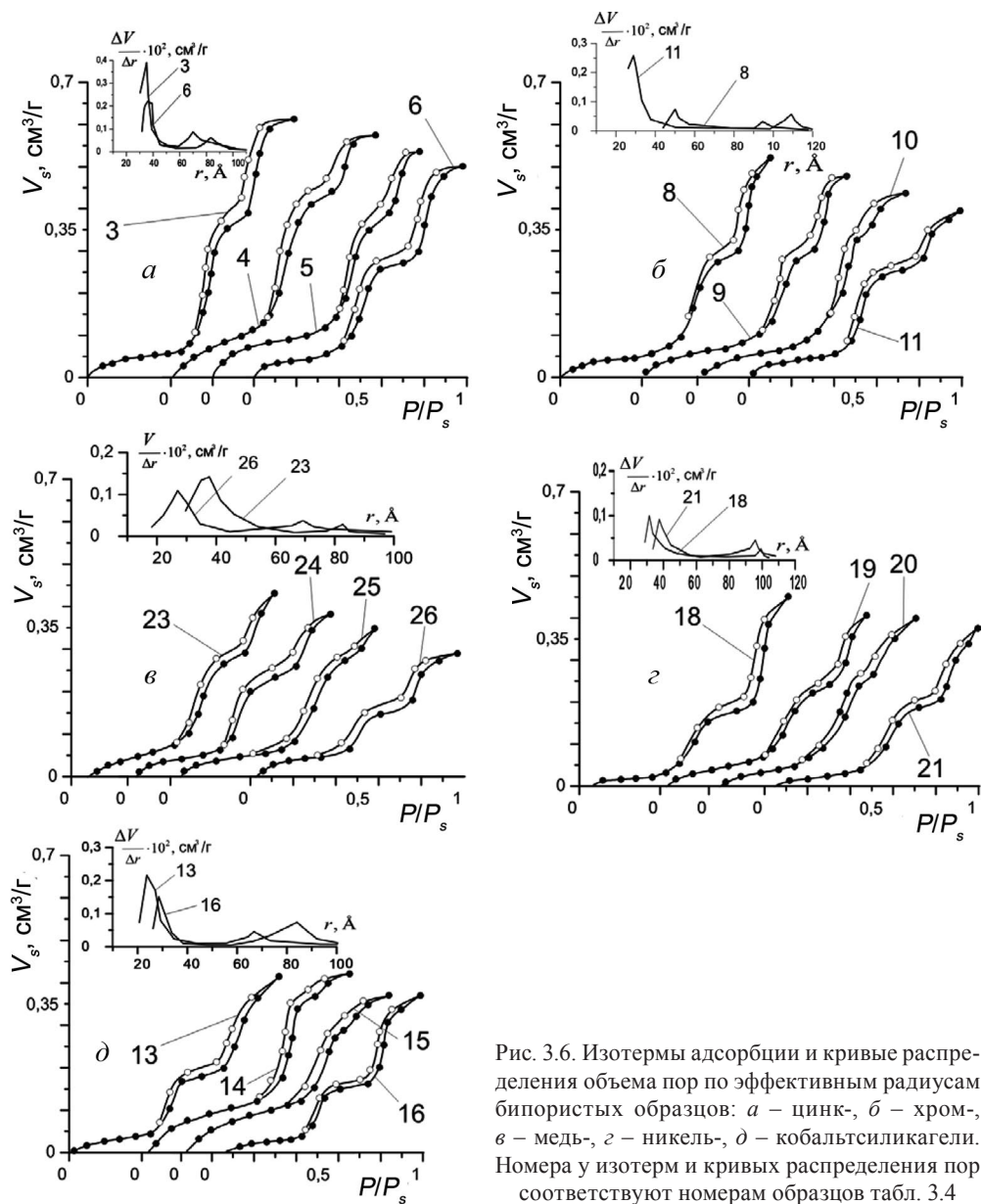


Рис. 3.6. Изотермы адсорбции и кривые распределения объема пор по эффективным радиусам бипористых образцов: *а* – цинк-, *б* – хром-, *в* – медь-, *г* – никель-, *д* – кобальтсиликагели. Номера у изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 3.4

Следует отметить, что не все гидроксиды металлов в равной степени влияют на процесс структурообразования силикагель-гидроксидных образцов. Происходит формирование общей структуры, которая по своим структурным параметрам отличается как от структуры силикагеля, так и от структуры гидроксида металла. Данные изменения связаны, как уже отмечали, с сокращением межглобулярного пространства в структуре силикагеля и ростом

объема микропор в составе образца. Различие структурных параметров образцов силикагеля, содержащих в своем составе, например цинк, алюминий, хром, не могут быть сопоставлены с образцами, содержащими никель, кадмий, марганец, гидрогели которых осаждаются при более высоком значении рН. Учитывая, что структурные параметры силикагеля сильно изменяются от рН его осаждения, то сопоставление структурных параметров полученных силикагель-гидроксидных образцов возможно только при равенстве рН их синтеза. Это позволит более объективно оценить влияние природы гидроксида на формирование бипористой структуры, сорбционных и каталитических свойств получаемых твердых тел.

С ростом содержания в составе силикагеля гидроксида металла, как показывают кривые распределения объема пор по радиусам (рис. 3.6), его структура смещается в микропористую область, так как в ее формировании гидроксид металла играет основную роль, а силикагель – второстепенную. При этом следует отметить, что сорбционная емкость и удельная поверхность бипористых соосажденных силикагель-гидроксидных образцов обладает достаточно высокими значениями, которые по величине сорбционной емкости незначительно уступают силикагелю.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенный метод осаждения гидроксидов металлов с силикагелем позволяет формировать бипористые образцы с соответствующим распределением объема пор по радиусам.

Аналогичные образцы, но полученные традиционным методом осаждения гидроксидов [69, 74], как видно из изотерм сорбции и кривых распределения объема пор по радиусам, обладают обычной пестропористой структурой, которая в зависимости от условий осаждения гидроксидов изменяется в сторону увеличения или уменьшения содержания в ее составе микро-, мезо- или макропор. Иначе говоря, в процессе соосаждения гидроксидов вследствие разбавления солевого раствора осадителем происходит образование гидроксидов с различной пористой структурой. Для смесей, в которых рН осаждения гидроксидов не совпадает, процесс структурообразования получаемых образцов протекает путем наращивания частиц гидроксида, осажденного первым гидроксидом с более высоким рН осаждения [73, 74]. При этом формируются образцы, которые по сорбционной емкости отличаются от индивидуальных компонентов смеси.

Помимо рассмотренного метода синтеза бипористых образцов, предложен и другой способ получения силикагель-гидроксидных образцов, эффективность которого не уступает предыдущему. Суть его состоит в том, что гидроксид металла (кобальта, никеля, меди) растворяют не в щелочи, а в осадителе силикагеля, т. е. в растворе серной кислоты и быстро добавляют при перемешивании к раствору силиката натрия. Полученные образцы по своим структурным параметрам и однородности смеси частиц гидроксида металла и геля кремниевой кислоты близки к образцам, полученным из щелочных растворов

гидроксидов металлов. Как в первом, так и во втором случае формируется би-пористая структура. Однако имеются и недостатки этого метода, связанные с ограниченной растворимостью солей или гидроксидов металлов в серной кислоте заданной концентрации, что несколько сужает его возможность при синтезе гидроксид-силикатных образцов.

Полученные таким путем силикагель-гидроксидные бипористые образцы принципиально отличаются от рассмотренных ранее би- и трехпористых силикагелей [98, 99] как химической природой поверхности, так и характером распределения пор по эффективным радиусам, а также разнообразием пористости и избирательностью сорбции. Напрашивается вопрос о факторах, ответственных за формирование бипористой структуры. Их несколько и каждый из них в большей или меньшей степени оказывает влияние на процесс структурообразования. Ясно, что изменение концентрации дисперсной фазы должно сильно сказываться на прочности и структуре гидроксида, тем более, что при этом растет число и скорость образования контактов, приходящихся на единицу объема системы. В связи с этим вполне логично отметить, что уменьшение размера частиц при постоянном составе дисперсной фазы также способствует гелеобразованию. Наряду с этим на процесс гелеобразования оказывает влияние и форма частиц гидроксида. Особую роль в данном случае играют анизодинамические частицы, являющиеся центрами взаимодействия астабилизированных частиц. В связи с этим само собой понятно, что для образования структуры требуется гораздо меньше дисперсной фазы с указанной формой частиц, чем дисперсной фазы, состоящей из частиц сферической формы. Кроме указанных факторов, на скорость образования и свойства получаемых гидроксидов оказывает влияние механическое воздействие, например перемешивание, ускоряющее степень взаимного контакта частиц и их коагуляцию.

Учитывая свойства различных гидроксидов, форму и дисперсность их частиц, а также механическую прочность образующей структуры, отличающейся друг от друга, то вполне естественно, что процесс их структурообразования в принятых условиях осаждения гидроксидов протекает с образованием ассоциатов частиц гидроксида, обладающих своей собственной структурой. При этом, по-видимому, существенная роль принадлежит и pH осаждения гидроксидов, что играет одну из основных ролей.

Итак, отметим, что рассмотренные методы синтеза бипористых силикагель-гидроксидных образцов с регулируемой пористостью путем прямого осаждения гидроксидов, насколько нам известно, осуществлены впервые. Катализаторы данного типа, как известно [47–50], обладают в разы более высокой активностью как за счет доступности контактной массы для реагирующих молекул, так и в результате благоприятных условий оттока продуктов реакции в обратном направлении. Разработанные бипористые катализаторы по своим характеристикам существенно превосходят аналогичные катализаторы, полученные путем пропитки носителя (силикагеля) каталитически ак-

тивным компонентом. Во-первых, в результате пропитки носителя (силикагеля) нарушается его пористая структура вплоть до закупорки мелких пор; во-вторых, не обеспечивается равномерность покрытия поверхности носителя активным компонентом и, наконец, в процессе сушки таких образцов в устьях пор вследствие отложения частиц пропиточного вещества формируются поры бутылкообразной формы, отрицательно влияющие на активность и кинетику каталитического процесса.

Соосажденные бипористые материалы весьма перспективны и в качестве адсорбентов, компонентный состав которых придает им свойства, увеличивающие их адсорбционный потенциал, сродство и избирательность сорбции к молекулам различной природы, увеличивая тем самым эффективность очистки веществ, жидкостей. И наконец, соосажденные силикагель-гидроксидные бипористые материалы, как и все гидроксиды [221], легко изменяют величину и характер пористости в зависимости от условий сушки, что заметно расширяет пределы их практического применения в сорбционной технике.

### **3.6. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов**

Бипористые твердые тела до настоящего времени практически не изучены, кроме ограниченного числа исследований, проведенных в области катализа [49, 50], из-за отсутствия методов синтеза пористых тел указанной структуры, а также с определенной привязанностью к традиционным, ныне применяемым адсорбентам и катализаторам. Для ликвидации данного пробела нами предложен простой и весьма результативный метод синтеза бипористых адсорбентов и катализаторов, исключающий размывание структуры и формирующий образцы с четко выраженной пористостью.

Ранее проведенные исследования по синтезу титансиликагелей основаны на нанесении четыреххлористого титана в виде пасты на ксерогели кремниевой кислоты или путем совместного осаждения соответствующих компонентов: жидкое стекло, раствор серной кислоты и двуокись или гидроокись титана [222]. Аналогичным образом получены и цирконийсиликагели, оптические, кислотные и структурные свойства которых подробно изучены в работах [223–240].

При этом указанные методы получения пористых тел не обеспечивают равномерное распределение коллоидных частиц по объему образца, что нарушает его пористую структуру и характер распределения объема пор по радиусам. С целью устранения указанных недостатков при синтезе адсорбентов и катализаторов с бипористой структурой были изучены титан-, цирконий- и марганецсиликагели, синтезированные по методу [100], из 20%-ных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , содержащих 10, 15, 20 мас. % сернокислых солей указанных металлов. Получение бипористых металлосиликагелевых образцов проводили путем быстрого внесения в раствор силиката натрия раствора соли соответствующе-

го металла с добавкой кислоты, необходимой для достижения рН осаждения металлосиликагельного образца. Синтез сопровождался интенсивным перемешиванием раствора, что практически полностью исключало процесс взаимного наращивания частиц гидроксида, а главное, образование гидроксидов с различной пористой структурой, что имеет место при их традиционном методе осаждения. Полученные образцы после отмывки от электролитов и сушки при 200 °С подвергались адсорбционно-структурным исследованиям.

Сопоставление структурных параметров синтезированных образцов с результатами работ [223, 224], гидроксиды которых осаждены традиционным методом, показало, что их изотермы сорбции и кривые распределения объема пор по радиусам существенно отличаются от подобных характеристик образцов, синтезированных по методу [100]. Так, например, в отличие от бипористых образцов, они представлены пестропористой структурой с характерной петлей гистерезиса. Аналогичные структурные изменения присущи цирконий- и марганецсиликагельным образцам.

Безусловно, каждый из указанных гидроксидов обладает индивидуальными особенностями, накладывающими отпечаток как на структурную характеристику получаемого образца, так и на характер распределения пор по радиусам. При этом характерно, что независимо от природы гидроксида металла с ростом его содержания в составе образца сорбционная емкость последнего уменьшается по сравнению с емкостью поглощения индивидуального силикагеля. Причина данных структурных изменений синтезируемых образцов обусловлена более низкой сорбционной емкостью гидроксида металла по сравнению с емкостью поглощения силикагеля, а также различием их удельных масс. Помимо этого, не исключено, что частицы гидроксида металла и их ассоциаты частично заполняют пористое пространство в структуре силикагеля.

Также при формировании пористой структуры металлосиликагелей определенный вклад вносит форма и размер частиц гидроксида металла, объемная упаковка которых с частицами  $\text{SiO}_2$  формирует своеобразную пористую структуру. Безусловно, повышение содержания в составе образца того или иного компонента связано с изменением изотермы сорбции и, в частности, с увеличением или уменьшением величины ее ступенек, характеризующих емкость поглощения каждого из них. Подобная закономерность наблюдается и на высоте максимумов на кривой распределения объема пор по радиусам.

Для иллюстрации сказанного проведены исследования бипористых титано-силикагельных образцов в зависимости от компонентного состава, который изменялся от 10 до 80%. Наряду с этим изучены металлосиликагельные образцы, прокаленные при 300 и 400 °С, структурные параметры которых, как показали исследования (табл. 3.5), заметно отличаются, что связано в основном с удалением гидроксидной воды, сопровождающейся ростом внутрискруктурного объема образца и его сорбционной емкости. Данная закономерность, несмотря на природу гидроксида и его роль при формировании пористости образца, вносит свой вклад в процесс развития сорбционной емкости прокаленных образцов.



Таблица 3.5. Адсорбционно-структурные свойства металлосиликатных образцов

Номер образца	Гидроксид металла, мас. %	SiO <sub>2</sub> , мас. %	pH осаждения	V <sub>г</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
Ti(OH) <sub>2</sub>					
1	0	100	5	0,510	115
2	100	0	5	0,297	143
3	10	90	5	0,490	151
4	15	85	5	0,482	163
5	20	80	5	0,470	144
6*	20	80	5	0,483	115
7**	20	80	5	0,503	156
Zr(OH) <sub>2</sub>					
8	100	0	5	0,110	203
9	10	90	5	0,485	128
10	15	85	5	0,463	146
11	20	80	5	0,440	152
12*	20	80	5	0,482	130
13**	20	80	5	0,463	140
14	40	60	5	0,356	174
15	60	40	5	0,270	163
16	80	20	5	0,180	156
17	0	100	5	0,510	115
Mn(OH) <sub>2</sub>					
18	100	0	8	0,154	26
19	0	100	8	0,482	98
20	10	90	8	0,450	102
21	15	85	8	0,431	100
22	20	80	8	0,415	75
23*	20	80	8	0,431	62
24**	20	80	8	0,463	51

Примечание. \* Образцы прокалены при 300 °С. \*\* Образцы прокалены при 400 °С.

Характерной особенностью металлосиликагельных образцов является то, что жесткий каркас силикагеля в процессе термообработки, в отличие от гидроксидов металлов, не подвержен заметным структурным изменениям. В то время как гидроксидный компонент образца претерпевает объемную усадку и уплотнение структуры, при которых происходит сокращение удельной поверхности. Иначе говоря, основной вклад в структурные изменения прокаленных металлосиликагельных образцов вносят индивидуальные особенности гидроксидов металлов.

Отметим, что пористая структура получаемых бипористых образцов содержит гидроксиды с частицами различной формы, объемная упаковка которых имеет свои специфические особенности, исключающие их взаимную ассоциацию. Очевидно, что формирование пористой структуры в данном слу-

чае происходит преимущественно путем агрегации индивидуальных частиц гидроксидов, чему способствуют быстротечность процесса гелеобразования и процесс взаимодействия низкогидратированных частиц гидроксида с образованием соответствующей структуры. Не исключено, что концентрационный фактор компонентов в смеси играет определенную роль при структурообразовании полученных образцов, тем более что вероятность взаимной встречи его частиц с подобными себе наиболее предпочтительна. Разумеется, не исключено, что различие pH осаждения гидроксидов смеси накладывает определенный отпечаток на формирование бипористой структуры образцов.

Среди рассмотренных причин формирования бипористой структуры образцов, трудно однозначно назвать главную из них. Анализ рассмотренных факторов и их тщательное сопоставление друг с другом указывает на наиболее реальную причину формирования бипористости, связанную с величиной pH осаждения гидроксидов. При этом не исключено и влияние других факторов, но их роль заметно меньше, однако их действие не следует исключать из процесса структурообразования.

Подтверждением сказанному могут служить структурные изменения металлосиликагельных образцов, прокаленных при 300 и 400 °С. Это позволило нам проследить не только закономерность структурных изменений синтезированных образцов, но и ее зависимость от свойств компонентов.

Анализ полученных результатов показывает, что с ростом содержания в составе образца гидроксида титана кривая  $V_s$ -состава образцов постепенно уменьшается, приближаясь к емкости поглощения гидроксида титана. Такая закономерность повторяется и для других изученных гидроксидов. При этом различия сорбционных емкостей образцов связаны лишь со свойствами гидроксида металла и его структурными особенностями.

Следует отметить различие форм изотерм сорбции титансиликагельных образцов, синтезированных путем осаждения гидроксидов традиционным методом и полученных по методу [100]. Так, например, в первом случае формируются образцы с пестропористой структурой, механизм образования которых детально рассмотрен в работе [69]. Во втором случае, наоборот, образуются образцы бипористой структуры, на наличие которой указывает как форма изотерм сорбции, так и кривые распределения объема пор по эффективным радиусам (рис 3.7). Учитывая различие сорбционных емкостей силикагеля и гидроксида титана, указанные параметры структуры изменяются по-разному: силикагель более заметно, чем гидроксид титана.

Итак, проведенные исследования и установленные закономерности по синтезу бипористых твердых тел дают основание для развития этого направления и при получении гидроксид-гидроксидных пористых материалов. Особенность их синтеза состоит в том, что компоненты смеси, в отличие от силикагеля, обладают «мягким» структурным каркасом, что сказывается на их структурообразовании при совместном осаждении. Поэтому в данном случае

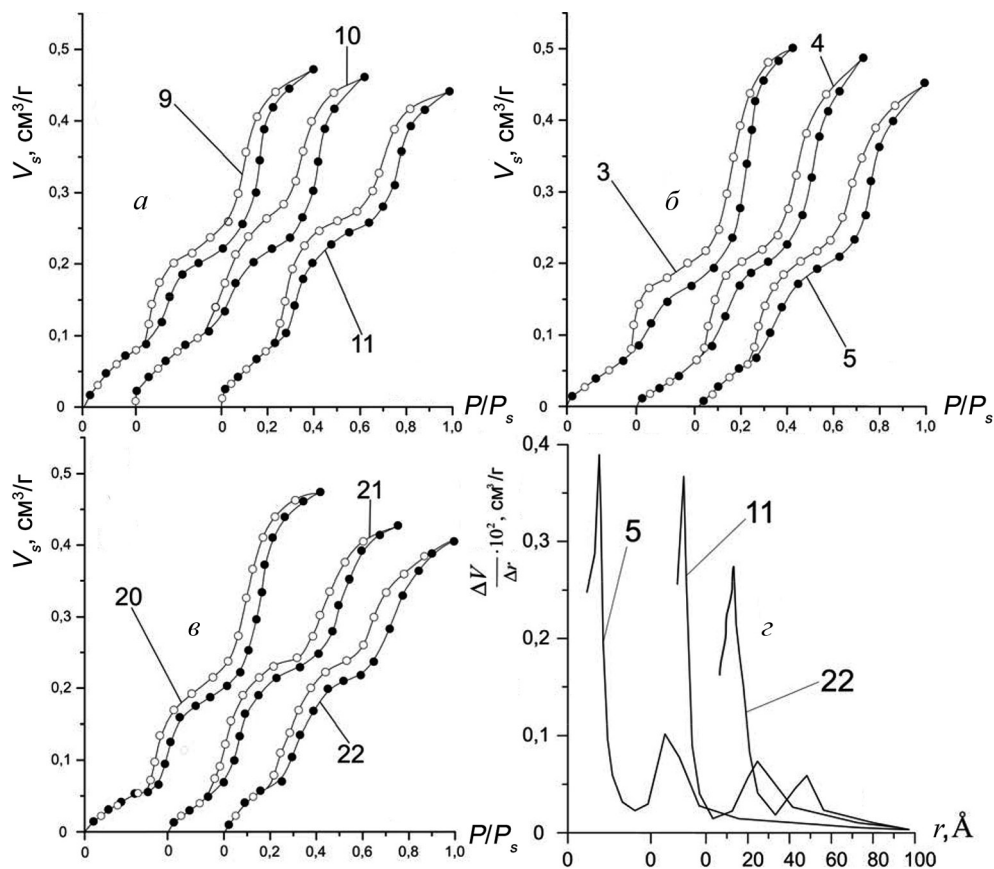


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции бипористых образцов: *а* – цирконий-, *б* – титан-, *в* – марганецсиликагели и *г* – кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам. Номера у изотерм соответствуют номерам образцов табл. 3.5

может быть использован способ смеси гидроксидов, полученных по методу [100]. Это, с одной стороны, исключает проблему осаждения гидроксидов с сильно отличающимся рН, а с другой – открывает путь комбинации различных гидроксидов друг с другом и достаточно равномерному распределению их ассоциатов по объему получаемого образца. Иначе говоря, в данном случае могут быть смешаны гидроксиды, рН осаждения которых часто перекрывает рН растворения одного из них.

## **ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СРЕДЫ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

### **4.1. Введение**

Среди разнообразных методов синтеза твердых тел с заданной пористой структурой особое место занимает метод, связанный с диэлектрической проницаемостью среды, оказывающей заметное влияние на структурообразование получаемых гидроксидов. Исследования в данном направлении и их дальнейшее развитие получило после появления Дж. Бернара, предложившего тетраэдрическую модель жидкой воды. Обратив при этом внимание на те структурные, энергетические и химические изменения, наблюдаемые в воде при добавлении к ней электролитов, заряд ионов которых вызывает изменение внутреннего поля воды, определяемого электростатическим полем диполя. Эффект данных изменений зависит от поляризующей силы иона, которая определяется плотностью заряда. При этом молекулы и ионы, обладающие большой плотностью заряда, сильнее воздействуют на структуру чистой воды по сравнению с большими ионами, имеющими малую плотность заряда.

Установлено, что добавки электролитов действуют на взаимную упорядоченность молекул воды раствора в том же направлении, что и понижение температуры, т. е. под влиянием добавок неэлектролита понижается структурная температура раствора.

Проявление стабилизации взаимной упорядоченности молекул воды в водных растворах и, в частности, в водных растворах электролитов подчеркивает весьма большую роль и влияние структуры воды на свойства водных систем, а также на свойства растворенных веществ.

Иначе говоря, диэлектрическая проницаемость среды и ее структура являются одними из важнейших физических свойств раствора, изучение которых покажет, как влияет растворенное вещество на структуру растворителя, а соответственно и на структурообразование получаемых пористых тел.

### **4.2. Зависимость структуры гидроксидов алюминия, железа и магния от диэлектрической постоянной среды**

Известно, что гидратация  $\text{SiO}_2$  в водной среде происходит путем присоединения молекул воды к его поверхности, в результате чего образуется молекулярный, а чаще всего полимолекулярный защитный слой, обеспечивающий определенную индивидуальность частиц  $\text{SiO}_2$  от взаимодействия или снижающим его проявление. Структурообразование таких частиц  $\text{SiO}_2$ , как правило, сопровождается образованием взаимно переплетенных цепочек ша-

рообразных частиц. Пористость данных образований, как показано в ряде работ [74, 181, 203, 207, 209, 241–248], зависит от ряда факторов, среди которых pH осаждения геля, концентрация раствора силиката натрия, температура играют определяющую роль. Несколько иная картина и механизм формирования пористой структуры наблюдается в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.

Исследования в данном направлении позволят, во-первых, изучить эффективность действия спиртов на структурообразование образцов, во-вторых, установить механизм их влияния на гидратацию ионов, в-третьих, исследовать зависимость пористой структуры образцов от диэлектрической постоянной органического вещества, вносимого в солевой раствор и, наконец, изучить характер этих изменений в зависимости от формы частиц гидроксида.

Наряду с этим следует отметить, что в среде с низкой диэлектрической проницаемостью механизм структурообразования гидроксида протекает по несколько иному сценарию, суть которого состоит в том, что в указанной среде частицы гидроксида вследствие более низкой гидратации поверхности легко вступают во взаимодействие друг с другом, образуя образцы, обладающие высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Иначе говоря, в данном случае процесс гелеобразования протекает в несколько иных условиях, характеризующихся высокой астабилизацией частиц геля, а также высокой их дисперсностью и активностью. Дело в том, что низкомолекулярные спирты, адсорбируясь на поверхности частиц гидроксида, образуют в лучшем случае мономолекулярный слой, который не обеспечивает надежную защиту их от взаимодействия. В результате этого низкомолекулярные спирты стимулируют гелеобразование, в то время как высокомолекулярные, наоборот, вследствие образования достаточно толстой гидрофобной оболочки вокруг частиц гидроксида препятствуют их взаимодействию друг с другом, а следовательно, и тормозят процесс гелеобразования.

Результаты данных исследований откроют путь к регулированию пористой структуры и удельной поверхности получаемых твердых тел, а также перспективу их практического использования в адсорбционных и каталитических процессах. Образцы для исследования получены из 10%-ных солевых растворов, содержащих от 25 до 75% спирта, что позволило в достаточно широких пределах изменять диэлектрическую постоянную среды, а вместе с ней и пористость полученных образцов.

Адсорбционно-структурные исследования синтезированных образцов, полученные по сорбции азота, показывают, что с уменьшением диэлектрической постоянной спирта и увеличением его процентного содержания в солевом растворе заметно изменяются структурные параметры получаемых образцов (табл. 4.1). Из данных таблицы видно, что чем ниже диэлектрическая постоянная смеси, тем выше удельная поверхность и емкость поглощения синтезируемых гидроксидов. И, наоборот, с увеличением диэлектрической

постоянной среды или уменьшением содержания спирта в солевом растворе, степень гидратации ионов увеличивается, повышая тем самым упаковку частиц синтезируемого гидроксида в процессе его сушки. В итоге такие частицы образуют более мелкопористую структуру с высоким координационным числом упаковки частиц и высокой емкостью поглощения.

Таблица 4.1. Адсорбционно-структурные параметры изученных гидроксидных образцов

Номер образца	Гидроксид металла	Наименование спирта	Состав раствора, об. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	Диэлектрическая проницаемость среды
1	Mg(OH) <sub>2</sub>	Изопропиловый	5/15*	106	0,439	33,98
2	Mg(OH) <sub>2</sub>	То же	10/10*	98	0,404	49,65
3	Mg(OH) <sub>2</sub>	—»—	15/5*	90	0,358	65,33
4	Mg(OH) <sub>2</sub>	Метиловый	10/10*	93	0,358	59,45
5	Mg(OH) <sub>2</sub>	Этиловый	10/10*	130	0,423	53,7
6	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	—	80	0,318	81
7	Al(OH) <sub>3</sub>	Метиловый	5/15*	160	0,311	70,23
8	Al(OH) <sub>3</sub>	То же	10/10*	187	0,377	59,45
9	Al(OH) <sub>3</sub>	—»—	15/5*	215	0,410	48,68
10	Al(OH) <sub>3</sub>	—	—	132	0,242	81
11	Fe(OH) <sub>3</sub>	Метиловый	10/10*	255	0,164	59,45
12	Fe(OH) <sub>3</sub>	Этиловый	10/10*	287	0,214	53,7
13	Fe(OH) <sub>3</sub>	Изопропиловый	10/10*	230	0,237	49,65
14	Fe(OH) <sub>3</sub>	—	—	86	0,244	81

Пр и м е ч а н и е. \* Объемное содержание спирта в водно-солевом растворе.

Не исключено, что на процесс структурообразования получаемых образцов оказывают влияние и свойства изученных водно-спиртовых растворов. Характерной особенностью которых является то, что состав их пара в зависимости от степени положительного отклонения свойств растворов от закона Рауля резко отличается от состава равновесного раствора. Спирты выталкиваются из структуры воды, молекулы которой энергетически более прочно связаны друг с другом, чем с молекулами спирта. В результате этого концентрация молекул спирта в парообразной фазе в разы выше, чем в равновесном растворе, создавая тем самым благоприятные условия для гидрофобизации частиц образующегося гидроксида. Такие частицы, как известно, обладают определенной индивидуальностью, а взаимодействия их друг с другом происходят главным образом по местам их наименьшей гидратации или гидрофобизации.

Сопоставление сорбционной емкости образцов от диэлектрической постоянной среды показывает антибатную зависимость удельной поверхности и емкости поглощения образцов от диэлектрической постоянной среды, т. е. с ростом диэлектрической постоянной среды их структурные параметры уменьшаются и, наоборот, с уменьшением ее величины сорбционная емкость образцов увеличивается (рис. 4.1).

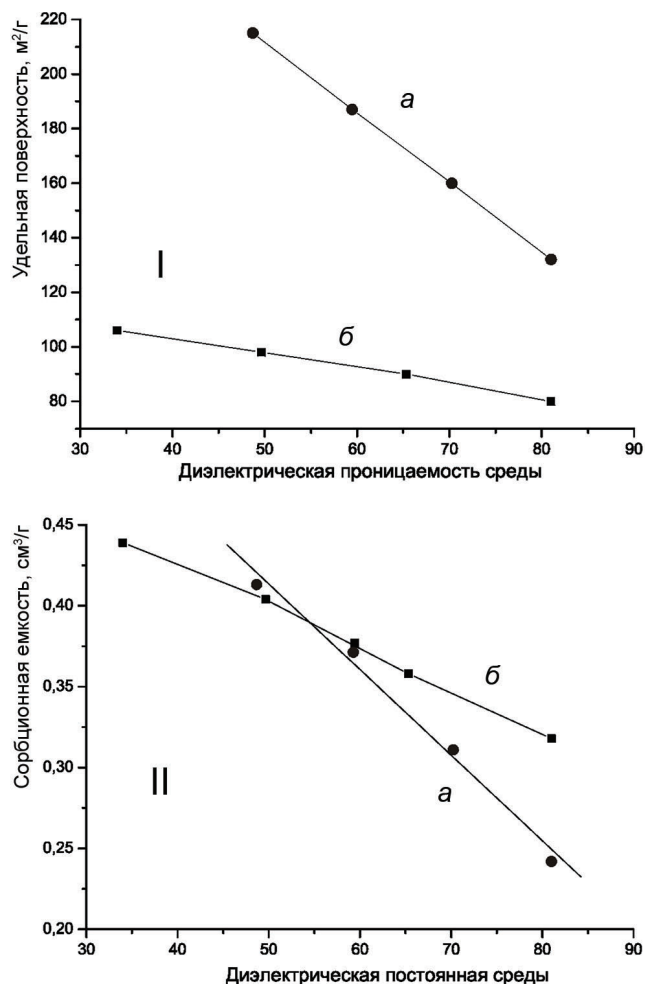


Рис. 4.1. Зависимость удельной поверхности (I) и сорбционной емкости (II) образцов гидроксида алюминия (а) и магния (б) от диэлектрической постоянной среды

При этом следует отметить, что изменение сорбционной емкости и удельной поверхности изученных гидроксидов зависит от формы частиц и характера их объемной упаковки. Так, например, кривая  $V_s$ -диэлектрическая постоянная среды для пластинчатых частиц гидроксида магния по сравнению с шарообразными частицами алюминия проходит выше аналогичных кривых алюминия и железа.

Причина данных изменений связана только с формой частиц. Известно, что шарообразные частицы, независимо от степени их гидратации, обладают более равномерным распределением гидратной оболочки по поверхности глобул, предотвращающей их от взаимодействия. Напротив, анизодинамические частицы гидроксидов, имеющие заостренные концы и ребра, в меньшей сте-



пени защищены гидрофильной оболочкой, вследствие чего являются наиболее восприимчивыми к взаимодействию при столкновениях как в результате броуновского движения, так и при механическом воздействии. Взаимодействие таких частиц и образование структурного каркаса получаемого образца направлено на формирование пористых образований, обладающих высокой емкостью поглощения и удельной поверхностью. Полученные изотермы сорбции и кривые распределения объема пор по радиусам подтверждают сказанное (табл. 4.1, рис. 4.2).

Отличительная особенность изотерм сорбции гидроксидов, полученных с применением органических спиртов с различной величиной диэлектрической постоянной, состоит в изменении изотермы сорбции, размера и формы петли гистерезиса (рис. 4.2). С увеличением диэлектрической постоянной применяемого спирта форма изотермы сорбции приближается к форме изотермы контрольного образца. Иначе говоря, указанные изменения изотерм сорбции зависят от типа объемной упаковки частиц гидроксида и размера образующихся пор: наличие мелких пор вызывает увеличение петли гистерезиса и, наоборот, преобладание крупных пор в структуре образца сокращает ее размер.

Изотерма сорбции – зеркальное отражение внутренней пористой структуры твердого тела, его визитная карточка, указывающая на активность образца и область его использования.

Наряду со спиртами для формирования структуры гидроксидов могут быть использованы и другие водорастворимые органические вещества с низкой диэлектрической проницаемостью. Это позволит существенно расширить

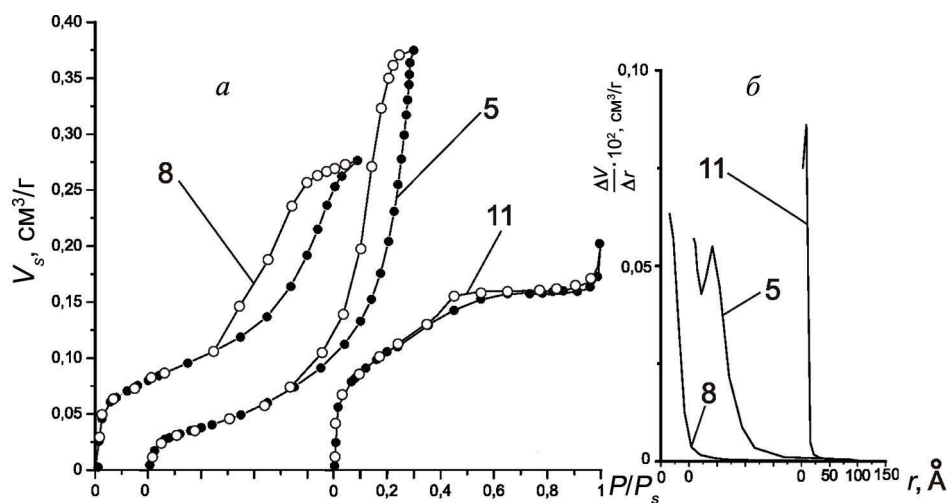


Рис. 4.2. Изотермы адсорбции (а) и кривые распределения объема пор по эффективным радиусам (б) образцов гидроксида магния, алюминия, железа. Номера у изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 4.1

возможности синтеза образцов с заданными структурными параметрами и увеличить эффективность их использования в адсорбционных и каталитических процессах.

Структурные изменения получаемых гидроксидов, независимо от формы их частиц, связаны с гидратацией их частиц, которая, как правило, уменьшается с уменьшением диэлектрической постоянной среды. Помимо этого, не исключена адсорбция органических молекул на поверхности коллоидных частиц, предотвращающая их ассоциацию. Объемная упаковка таких частиц, как правило, формирует образцы с более крупнопористой структурой и более высокой удельной поверхностью.

Проведенные исследования и полученные результаты показывают, что в пределах одного и того же солевого раствора путем изменения диэлектрической постоянной среды представляется возможность в определенных пределах регулировать структурные параметры получаемых образцов. Уменьшение гидратации потенциалопределяющих ионов и противоионов способствует сжатию двойного электрического слоя, а соответственно и уменьшению агрегативной устойчивости коллоидных частиц. Иначе говоря, любые внутренние изменения свойств солевой системы направлены на стабилизацию или астабилизацию ее компонентов. Поэтому для получения адсорбентов с заданной пористой структурой задача сводится к выбору соответствующих условий астабилизации солевой системы, т. е. степени дегидратации ионов – несущих основную ответственность за гелеобразование и формирование его пористой структуры.

Безусловно, глубина рассмотренных условий астабилизирующих устойчивость солевой системы, помимо сказанного, в значительной степени зависит от свойств ионов металла и рН их осаждения. Данный фактор вносит определенную корректировку в рассмотренную схему подбора условий для структурообразования образцов с заданной пористостью.

Во-первых, чем ниже рН осаждения гидроксида металла при прочих равных условиях, тем меньшее количество осадителя расходуется на его гелеобразование. В результате диэлектрическая постоянная солевого раствора изменяется в меньшей степени, т. е. диэлектрическая постоянная солевого раствора незначительно отклоняется от исходного состояния. Во-вторых, внесение спирта с низкой диэлектрической постоянной в состав раствора осадителя в равной степени, как и присутствие его в солевом растворе, оказывает влияние на его диэлектрическую проницаемость, что, в итоге, сказывается на структурных параметрах получаемых образцов. В-третьих, наряду с уменьшением диэлектрической постоянной раствора, уменьшается гидратация ионов и увеличивается сжатие двойного электрического слоя, а также степень поляризуемости ионов, а следовательно, и их способность притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул.

Итак, структурные параметры синтезированных пористых твердых тел, помимо ранее рассмотренных методов регулирования структуры, зависят

и от диэлектрической проницаемости среды солевого раствора. При этом эффективность действия данного фактора на формирование пористости образцов, независимо от природы гидроксида, антибатно зависит от диэлектрической постоянной солевого раствора. Данная закономерность, очевидно, является общей и не зависит от природы гидроксида, формы частиц и условий его получения. Отличие могут иметь место лишь в структурных параметрах получаемых образцов. Иначе говоря, независимо от факторов, вызывающих этот процесс, действие диэлектрической постоянной солевого раствора направлено на рост структурных параметров синтезированных образцов, величина изменений которых зависит от природы гидроксида и формы его частиц.

### **4.3. Синтез и свойства силикагелей, полученных с помощью органических кислот и спиртов**

В настоящее время существует ряд методов синтеза силикагелей: путем взаимодействия щелочного силиката с кислотами или кислыми солями, гидролизом четыреххлористого кремния, омылением эфиров кремниевой кислоты, окислением  $\text{SiH}_4$ , которые, по сути, отличаются друг от друга [249–254]. Так, например, один из таких методов, широко используемый в практике, основан на нейтрализации раствора силиката натрия серной кислотой. Структурные параметры получаемых силикагелей зависят от pH раствора [203].

Поэтому представляет интерес изучить структурные изменения силикагелей, получаемых нейтрализацией раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  органическими кислотами, отличающимися друг от друга молекулярной массой, химической структурой и диэлектрической постоянной. Не исключено, что их использование откроет новые возможности получения силикагелей с заданной пористой структурой, отличающейся от аналогичных образцов, синтезированных с помощью серной кислоты.

Помимо этого, применение органических кислот при их смешении с различными спиртами, эфирами и другими органическими соединениями способствует модифицированию поверхности образующихся глобул силикагеля, исключая тем самым их ассоциацию друг с другом. Это, во-первых, позволит увеличить дисперсность частиц силикагеля, во-вторых, заметно уменьшит координационное число их объемной упаковки, в-третьих, увеличит их сорбционную емкость и удельную поверхность. Не исключено, что использование спиртов с различной структурой и соответственно с разной сорбционной активностью даст возможность синтеза силикагелей с различным размером пор. Кроме этого, использование органических кислот и водно-спиртовых растворов силиката натрия в сочетании с традиционным методом осаждения силикагелей и методом, описанным в работе [100], очевидно, позволит синтезировать однородно-пористые образцы силикагеля, отличающиеся друг от друга размером пор, величиной сорбционной емкости и удельной поверх-

ности, что существенно расширит возможности таких силикагелей при решении многих сорбционных и каталитических задач.

Для исследования использовали 30%-ный раствор силиката натрия и ряд органических кислот: муравьиная, уксусная, молочная, а также водно-спиртовые растворы силиката натрия. Полученные образцы силикагелей тщательно отмывали дистиллированной водой, гранулировали, сушили при 200 °С на протяжении двух часов. После этого проводили их адсорбционно-структурные исследования по сорбции азота объемным методом на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 MP.

Результаты исследования представлены в табл. 4.2. Анализ полученных данных показывает, что величина удельной поверхности образцов, полученных с помощью органических кислот и особенно в присутствии спирта, в разы больше удельной поверхности контрольного образца, полученного с помощью серной кислоты.

**Таблица 4.2. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов силикагеля (рН осаждения 9)**

Номер образца	Осадитель – органическая кислота	Содержание изопропилового спирта в растворе силиката натрия, %	Диэлектрическая постоянная раствора	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , м <sup>3</sup> /г	Метод осаждения
1	Муравьиная	–	76,05	182	0,357	Медленно
2	Муравьиная	10	75,45	225	0,349	Медленно
3	Муравьиная	20	73,86	237	0,342	Медленно
4	Муравьиная	20	73,86	303	0,362	Быстро
5	Уксусная	–	69,71	234	0,402	Медленно
6	Уксусная	10	68,26	511	0,420	Медленно
7	Уксусная	20	67,25	628	0,405	Быстро
8	Молочная	–	62,29	274	0,439	Медленно
9	Молочная	10	61,26	432	0,440	Быстро
10	Молочная	20	59,44	520	0,460	Медленно
11	Серная	–	84,60	155	0,403	Медленно
12	Серная	–	84,60	142	0,389	Быстро
13	Серная	10	83,58	133	0,414	Быстро

Характерно, что с ростом молекулярной массы кислоты рост удельной поверхности образцов опережает рост сорбционной емкости. Так, например, образцы, полученные с участием серной кислоты, обладают более низкой удельной поверхностью и сорбционной емкостью по сравнению с образцами, синтезированными с применением органических кислот. Причина указанных структурных отличий, по-видимому, связана со степенью гидрофобизации частиц силикагеля, которая усиливается с ростом молекулярной массы кислоты, что в свою очередь влияет на процесс структурообразования получаемых образцов силикагеля.

Не исключено, что присутствие органических кислот в реакционной среде изменяет диэлектрическую постоянную среды [255, 256], т. е. уменьшает притяжение или отталкивание между двумя расположенными в данной среде частицами вещества. Подобное ослабление взаимодействия частиц при прочих равных условиях тем больше, чем выше полярность молекул, служащих средой вещества. По-видимому, по данной причине различные органические кислоты по-разному влияют на процесс гелеобразования силикагеля и формирования образцов с более высокими структурными параметрами.

Наряду с традиционным методом осаждения силикагелей были синтезированы образцы и по методу, описанному в работе [100], который осуществляется интенсивным перемешиванием раствора силиката натрия и быстрым внесением осадителя. Это позволило получить однородно-пористые образцы силикагеля с характерной изотермой сорбции, заметно отличающейся от аналогичной изотермы силикагеля, полученного традиционным методом, т. е. путем медленного осаждения.

Форма изотерм сорбции в определенной степени зависит и от природы органической кислоты: с ростом молекулярной массы кислоты эффективность структурообразования силикагеля увеличивается.

Причина данных изменений связана с диэлектрической постоянной кислот [257, 258], добавление которых в реакционную среду, т. е. в раствор силиката натрия способствует формированию рыхлых структур, обладающих более высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Так, например,  $V_s$  и  $S_{уд}$  образцов, полученных с участием уксусной кислоты ( $\epsilon = 6,19$ ), равны  $0,456 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $291 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как данные параметры у образцов, полученных с участием молочной и муравьиной кислот, диэлектрическая постоянная которых выше, аналогичные структурные показатели заметно ниже (табл. 4.2).

Итак, изменяя свойства осадителя и, главное, величину его диэлектрической постоянной можно в определенных пределах регулировать сорбционную емкость и удельную поверхность получаемых образцов силикагеля (рис. 4.3). Наряду с этим напрашивается вопрос о модифицировании раствора силиката натрия путем введения в его состав органических соединений, хорошо растворимых как в осадителе, так и в воде. При этом к данным соединениям предъявляется следующее требование: диэлектрическая постоянная каждого из них должна быть меньше диэлектрической постоянной кислоты. В качестве такой добавки, отвечающей указанным требованиям, был использован изопропиловый спирт ( $\epsilon = 18,3$ ), добавленный в раствор силиката натрия.

Для исследования были приготовлены смеси, содержащие 10 и 20 мас. % спирта в составе раствора силиката натрия. Осаждение образцов проведено традиционным и быстрым методом. Полученные силикагели после отмывки, сушки и прокаливании при  $200^\circ\text{C}$  подвергались адсорбционно-структурным исследованиям по сорбции азота. Анализ полученных результатов (табл. 4.2 и рис. 4.3) показывают, что присутствие спирта в составе раствора силиката натрия оказывает влияние на структурные параметры получаемых образцов.

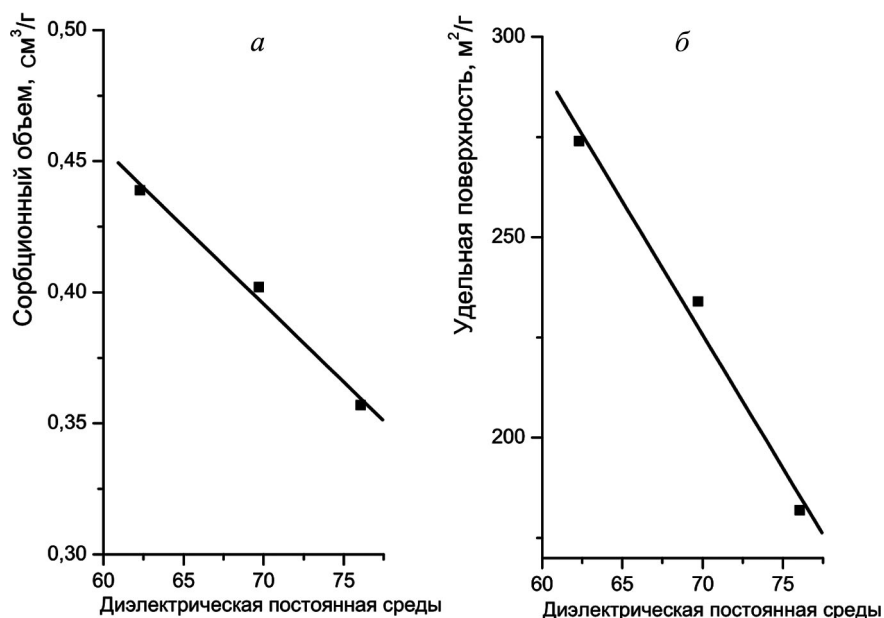


Рис. 4.3. Зависимость сорбционной емкости (а) и удельной поверхности (б) образцов силикагеля от диэлектрической постоянной среды

Так, например, если удельная поверхность исходного образца, полученного с участием уксусной кислоты, равнялась  $294 \text{ м}^2/\text{г}$ , то в присутствии в составе раствора силиката натрия 10 и 20% изопропилового спирта, она увеличивалась соответственно на 74 и 113%. Аналогичная зависимость в изменении структурных параметров получаемого силикагеля наблюдается и с применением молочной и муравьиной кислот при 10%-ном содержании изопропилового спирта в составе раствора силиката натрия. Причина указанных изменений, как уже отмечали, связана с уменьшением диэлектрической постоянной реакционной среды и гидрофобизацией поверхности частиц геля кремниевой кислоты.

Влияние спиртов на скорость гелеобразования в золях кремнезема было изучено в работе канадских авторов [256]. В результате чего показано, что если система кислая, то все спирты ведут себя как замедлители гелеобразования, но если система щелочная, то только высшие многоатомные спирты, такие, как глицерин, действуют аналогичным образом. Одноатомные спирты являются не замедлителями, а ускорителями процесса гелеобразования при рН выше 7 или 8. Иначе говоря, процесс гелеобразования в присутствии спиртов, снижающих диэлектрическую постоянную реакционной среды, смещается в щелочную область, сохраняя при этом высокую сорбционную активность получаемых силикагелей. При этом не исключено, что и другие полярные соединения, хорошо растворимые в указанных органических кис-

лотах и в воде, найдут свое применение при получении силикагелей с развитой структурой.

Отметим, что аналогичные исследования можно осуществлять и с гидроксидами металлов, что существенно расширит возможности получения пористых материалов со специфическими свойствами и заданным размером пор, различной сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Гидроксиды металлов, в отличие от силикагеля, обладают различной формой частиц, а соответственно и своеобразной их объемной упаковкой, которая в присутствии органической среды может приобретать иной характер, чем в водной среде. Все это при формировании пористой структуры твердых тел может оказывать влияние на их сорбционную емкость, удельную поверхность и эксплуатационную характеристику.

#### **4.4. Синтез силикагелей и гидроксидов железа и магния из водно-спиртовых растворов**

Существующие методы регулирования пористой структуры твердых тел не полностью удовлетворяют требованиям сорбционной техники. Поэтому разработка новых эффективных методов синтеза адсорбентов, катализаторов и носителей с заданными структурными параметрами позволит более результативно использовать их при решении ряда адсорбционных и каталитических задач. Известно, что многие минеральные гели представлены частицами глобулярной, иглообразной, пластинчатой и других форм, а в зависимости от способа их получения могут иметь различные размеры и различную объемную упаковку. Так, например, мелкопористые гели состоят из мелких частиц с плотной упаковкой; крупнопористые – из агрегатов большого размера, срastaющихся в цепочки и образуют рыхлую упаковку. Отсюда видно, что в зависимости от метода получения гидрогеля можно регулировать их пористую структуру в желаемом направлении.

Особый интерес представляют исследования, связанные с влиянием диэлектрической постоянной среды солевого раствора на формирование пористой структуры и удельной поверхности синтезируемых образцов. Для решения этой задачи нами изучен синтез силикагеля из водно-спиртовых растворов в зависимости от процентного содержания изопропилового спирта в растворе.

Для этого из 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , содержащего 23,1; 37,5; 47,4 об. % изопропилового спирта, осаждали кремнегель 30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для сопоставления полученных результатов аналогичные исследования проведены с водно-спиртовыми растворами солей железа и алюминия. Полученные образцы после отмывки от электролитов и сушки подвергали термической обработке при температуре 120 °С в течение 2 ч. После этого проводили адсорбционно-структурные исследования по сорбции азота на анализаторе



ASAP 2020 MP. Результаты исследования (табл. 4.3, рис. 4.4) показывают, что добавки изопропилового спирта к раствору силиката натрия сопровождаются уменьшением диэлектрической постоянной. Так, например, при содержании в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  различных количеств изопропилового спирта его диэлектрическая проницаемость уменьшилась с 80 до 63,7.

Таблица 4.3. Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Номер образца	Гидроксиды	Концентрация исходного раствора	Концентрация спирта в растворе*, об. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	Диэлектрическая константа
1	$\text{SiO}_2$	5	—	65	0,162	80,0
2	$\text{SiO}_2$	5	23,1	77,5	0,172	73,4
3	$\text{SiO}_2$	5	37,5	81,3	0,209	68,1
4	$\text{SiO}_2$	5	47,4	130	0,213	63,7
5	$\text{Al}(\text{OH})_3$	10	—	121,5	0,145	80,0
6	$\text{Al}(\text{OH})_3$	10	23,1	125,6	0,175	73,4
7	$\text{Al}(\text{OH})_3$	10	37,5	145,4	0,205	68,1
8	$\text{Al}(\text{OH})_3$	10	47,4	153,8	0,214	63,7
9	$\text{Al}(\text{OH})_3$	20	—	167,2	0,280	80,0
10	$\text{Al}(\text{OH})_3$	20	23,1	234,5	0,371	73,4
11	$\text{Al}(\text{OH})_3$	20	37,5	245,1	0,386	68,1
12	$\text{Al}(\text{OH})_3$	20	47,4	280,2	0,468	63,7
13	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	—	212,1	0,225	80,0
14	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	23,1	200,9	0,302	73,4
15	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	37,5	213,1	0,325	68,1
16	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	47,4	242,3	0,330	63,7

Пр и м е ч а н и е. \* Отношение объема спирта к объему раствора.

Характер данных изменений свидетельствует о наличии условий, отклоняющих свойства исходного раствора от его первоначального состояния. При этом факторы отклонения, как следует из полученных результатов, направлены на формирование образцов с более высокой сорбционной емкостью. Дело в том, что добавки спирта, как известно, разрыхляют тетраэдрическую структуру воды [259–266], способствуя тем самым образованию образцов с более высокой сорбционной емкостью.

При этом следует отметить, что понижение диэлектрической проницаемости воды при добавках спиртов определенный вклад может внести и неравномерность распределения их в объеме растворителя, возникновение в растворе локальных областей, обогащенных спиртом, которому свойственно малое значение диэлектрической проницаемости ведет к уменьшению диэлектрической проницаемости системы [267, 268]. Иначе говоря, с ростом концентрации спирта в растворе данный процесс усиливается. Так, сорбционная емкость

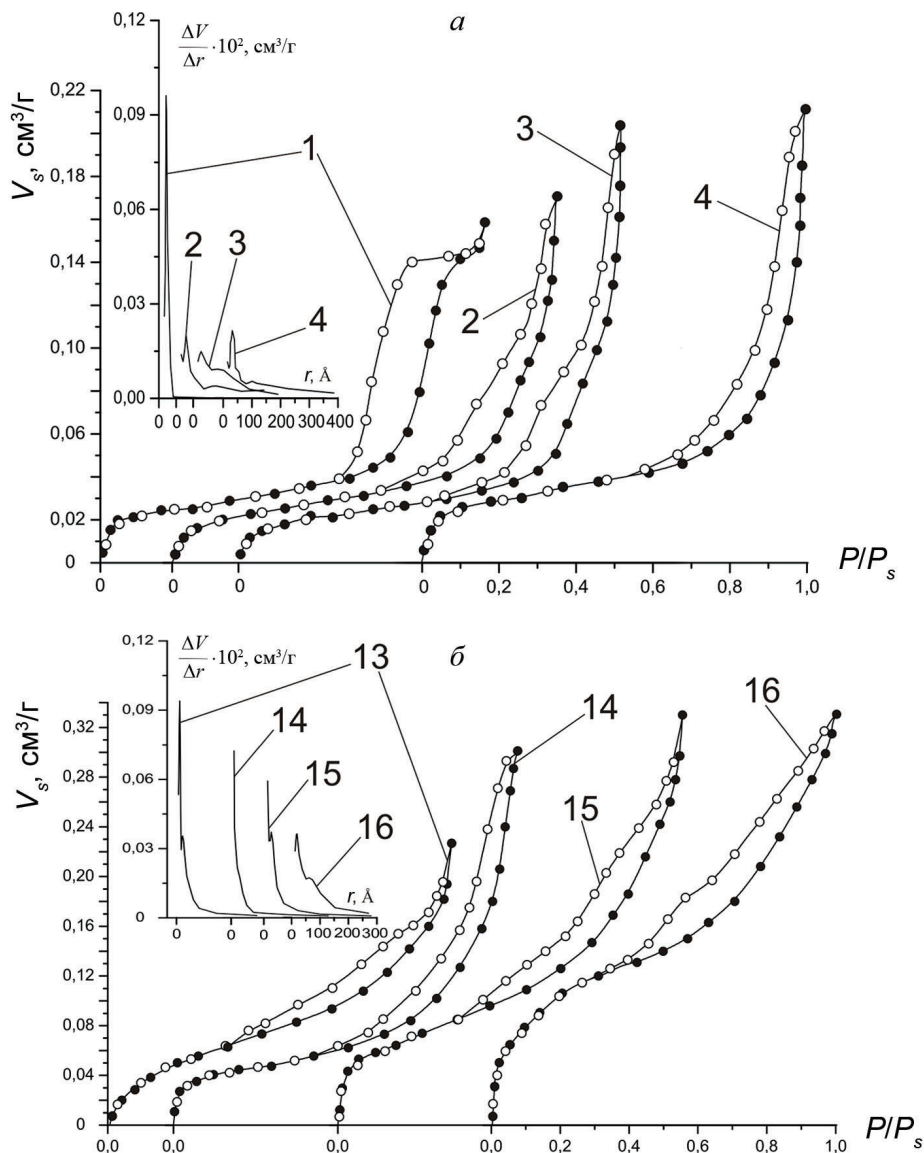


Рис. 4.4. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и кривые распределения пор по эффективным радиусам образцов: силикагеля (а) и гидроксида железа (б). Номера у изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 4.3

образцов, полученных из растворов силиката натрия, содержащих 23,1; 37,5; 47,4 об. % изопропилового спирта, по сравнению с контрольным образцом увеличивается, а также растет и удельная поверхность соответственно на 30 и 100%. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае гидроксидов алюминия и железа (табл. 4.3, рис. 4.5).

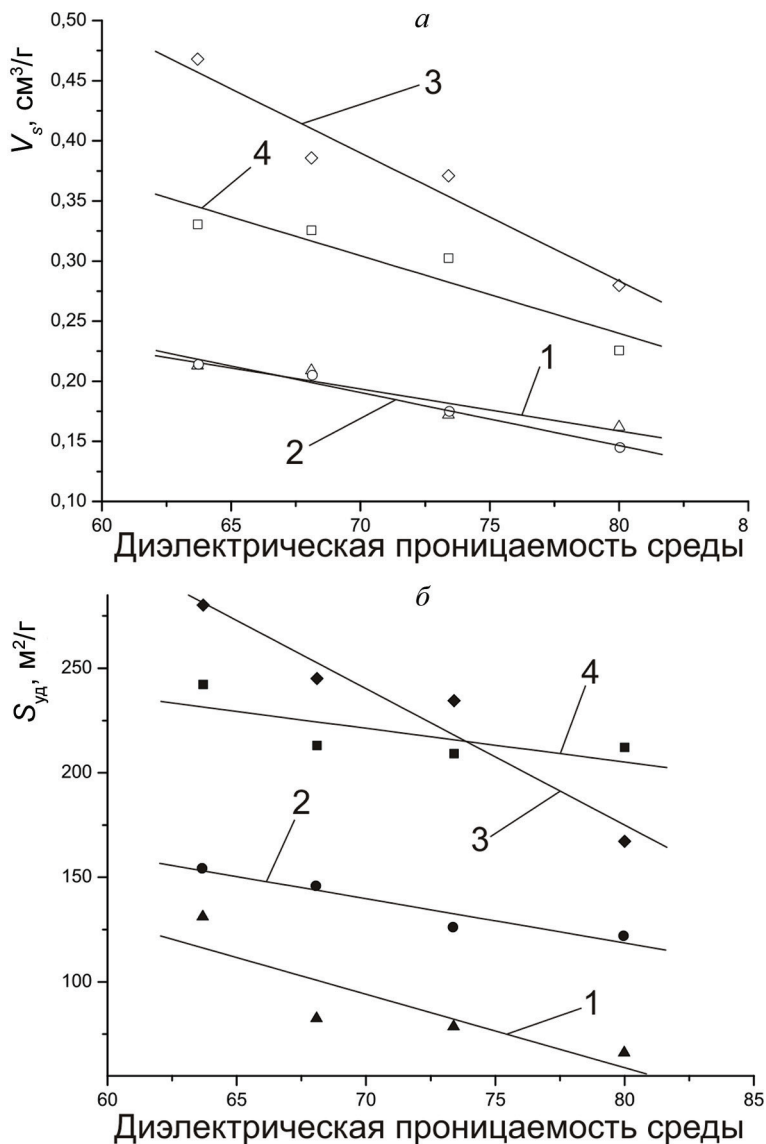


Рис. 4.5. Зависимость сорбционной емкости (а) и удельной поверхности (б) образцов полученных из 5%-ного раствора силиката натрия (1), 10%-ного сульфата алюминия (2), 20%-ного сульфата алюминия (3), 10%-ного хлорида железа (4) от диэлектрической проницаемости среды

При изучении действия диэлектрической постоянной среды на формирование пористой структуры получаемых образцов представляет интерес установить причины их влияния на процесс структурообразования гидроксидов. По всей вероятности, диэлектрическая проницаемость раствора является одним из тех физических свойств растворов, изучение которых показывает, как влияет растворенное вещество на структуру растворителя и соответственно

на процесс структурообразования образцов. Это, с одной стороны, позволит целенаправленно подбирать водорастворимые органические компоненты с определенной диэлектрической проницаемостью, а с другой – определять их концентрацию в солевом растворе, обеспечивающую синтез образцов с заданными структурными параметрами.

Безусловно, начало пути этих исследований обусловлено рядом трудностей, главная из которых связана с недостатком экспериментального материала и его разнообразия. Поэтому сделанные нами предположения в дальнейшем, т. е. с развитием исследований в данном направлении, могут быть подтверждены или же интерпретированы с другой точки зрения.

Итак, анализ полученных результатов показывает, что из изученных водно-спиртовых растворов силиката натрия наиболее сорбционно активные образцы силикагеля будут получены при участии изопропилового спирта, обладающего по сравнению с метиловым и этиловым спиртами более низкой диэлектрической проницаемостью [269].

Учитывая данные свойства спиртов, рассмотрим механизм их воздействия на частицы силикагеля, гидроксидов железа и алюминия, которые образуются в водно-спиртовом растворе силиката натрия. При нейтрализации данного раствора серной кислотой и щелочью образующиеся частицы силикагеля и гидроксидов алюминия и железа контактируют с раствором, адсорбируя на своей поверхности как воду, так и молекулы спирта, т. е. происходит гидролизация и гидрофобизация их поверхности. Учитывая, что с увеличением молекул спирта повышается и их гидрофобизирующая способность, т. е. адсорбированные молекулы изопропилового спирта обеспечивают более высокую степень гидрофобизации поверхности частиц силикагеля. Отсюда, очевидно, что они более надежно защищают их от взаимных контактов, что способствует формированию более рыхлой структуры силикагеля с высокой емкостью поглощения. Наоборот, метиловый и этиловый спирты, диэлектрическая проницаемость и размер молекул которых приближаются к размеру молекул воды, обладают меньшей структурообразующей способностью [270]. В данном случае, по всей вероятности, частицы силикагеля подвержены более сильному взаимодействию друг с другом с образованием агрегатов из плотноупакованных частиц геля и обладающих мелкопористой структурой по сравнению с образцами, синтезированными в присутствии изопропилового спирта (табл. 4.3).

Итак, из полученных результатов видно, что с уменьшением диэлектрической постоянной спирта сорбционная емкость получаемых силикагелей увеличивается и, наоборот, с приближением ее величины к диэлектрической проницаемости воды емкость поглощения получаемых образцов приближается к сорбционной емкости контрольного образца (табл. 4.3).

Установлено, что при низких рН (примерно ниже 4,0) спирт и другие полярные растворители имеют тенденцию к стабилизации поликремниевой кислоты благодаря образованию комплексов, связанных водородной связью. Выше этого рН, когда устойчивость золя зависит от заряда мицелл поли-

кремниевой кислоты, добавление органического растворителя понижает диэлектрическую постоянную растворяющей среды, уменьшая тем самым эффективный заряд кремнезема и увеличивая его флокуляцию и желатинизацию [271].

По всей вероятности, диэлектрическая постоянная среды влияет на степень гидратации потенциалопределяющих ионов, что увеличивает их поляризуемость и адсорбционную способность, направленную на сжатие двойного электрического слоя частиц силикагеля и их взаимодействия. Отсюда очевидно, что органические водорастворимые вещества с низкой диэлектрической постоянной наиболее эффективны при формировании пористой структуры получаемых твердых тел.

Так, например, емкость поглощения образцов силикагеля, синтезированного в присутствии изопропилового спирта, выше, чем в присутствии метилового и этилового спиртов [270], диэлектрическая проницаемость которых выше в 1,8 и 1,4 раза. При этом показано, что величина их сорбционной емкости находится в антибатной зависимости от величины диэлектрической постоянной, т. е. с уменьшением диэлектрической проницаемости раствора емкость поглощения образцов линейно увеличивается. Аналогично изменяется и величина их удельной поверхности (рис. 4.4.). Это говорит о том, что степень гидрофобизации образующихся частиц гидроксида с уменьшением диэлектрической проницаемости раствора увеличивается, способствуя тем самым формированию более рыхлого структурного каркаса и росту емкости поглощения получаемых образцов.

Итак, проведенные исследования по синтезу силикагелей и гидроксидов металлов с применением органических спиртов открыли новую возможность для получения пористых тел с заданными структурными параметрами. При этом рассмотренные закономерности синтеза силикагелей в присутствии органических соединений в равной степени применимы и для получения гидроксидных адсорбентов и бипористых твердых тел. Безусловно, этим не ограничиваются возможности получения пористых твердых тел, так как имеется ряд других методов воздействия на исходные солевые растворы, позволяющие изменять их свойства и состояние растворенных веществ.

#### **4.5. Влияние солей щелочных металлов на структурообразование силикагелей**

Известно, что при адсорбции электролитов агрегативная устойчивость коллоидных частиц определяется балансом сил, действующих между отдельными ее частицами. К таким силам относятся: 1) силы сцепления, способствующие коагуляции частиц, 2) силы отталкивания, препятствующие коагуляции. Из сказанного следует, что неустойчивость или относительная устойчивость коллоидных систем определяется величиной энергетического барьера, препятствующего сближению частиц на близкие расстояния.

Одним из факторов стабилизации коллоидных частиц является адсорбция. Микроучастки поверхности, несущие определенный заряд, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. Ионы электролита, несущие противоположный знак, при этом не адсорбируются в прямом смысле этого слова, а напротив, вследствие наличия сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с последними на поверхности частиц так называемый двойной электрический слой, который состоит из ионов данного знака, относительно прочно связанных с дисперсной твердой фазой и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, находящихся в жидкой дисперсной среде, вблизи межфазной поверхности. Между противоионами и ионами того же знака, находящимися в жидкости в свободном состоянии, существует подвижное динамическое равновесие. При внесении электролитов в такой раствор происходит сжатие двойного электрического слоя, вплоть до перезарядки.

Итак, во-первых,  $\xi$ -потенциал всегда уменьшается при увеличении концентрации электролита в растворе, во-вторых, более высоковалентные ионы уменьшают  $\xi$ -потенциал в большей степени, в-третьих, некоторые ионы, особенно такие, которые сами сильно адсорбируются на межфазной поверхности, не только уменьшают  $\xi$ -потенциал, но и способны изменять его знак.

Наряду с этим следует учесть еще одно весьма важное обстоятельство, что с ростом концентрации противоионов в растворе, таких, как ионы лития и натрия, обладающих повышенной гидратной оболочкой, оказывают существенное влияние на вязкость раствора, изменяя подвижность частиц в структурообразовании гидроксида.

Для иллюстрации сказанного проведен синтез геля кремниевой кислоты (силикагеля) из 10 и 30%-ных растворов силиката натрия в присутствии 0,017; 0,026 и 0,034 моль солей одновалентных металлов. Осаждение силикагеля осуществляли 10%-ным раствором серной кислоты.

Полученные образцы силикагеля и результаты их адсорбционно-структурных исследований показывают, что с ростом соотношения между истинными радиусами одновалентных катионов и их радиусами в гидратированном состоянии наблюдается четкая зависимость сорбционной емкости и удельной поверхности получаемых силикагелей. Емкость поглощения и удельная поверхность которых с ростом радиуса иона уменьшается (табл. 4.4 – NaCl и KCl).

**Таблица 4.4. Структурные параметры образцов силикагеля, полученных в присутствии солей одновалентных ионов**

Номер образца	Соль	Мольная доля соли	Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , %	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_p$ , $\text{см}^3/\text{г}$
1	LiCl	0,017	30	189	0,364
2	LiF	0,017	30	501	0,612
3	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	0,017	30	376	1,1936
4	KCl	0,017	10	410	0,431
5	KI	0,017	10	102	0,099

Номер образца	Соль	Мольная доля соли	Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , %	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г
6	KBr	0,017	10	257	0,251
7	KF	0,017	30	652	0,619
8	NaCl	0,017	10	566	0,565
9	NaCl	0,026	10	500	0,360
10	NaCl	0,034	10	419	0,273
11	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,017	10	575	0,61
12	RbBr	0,017	10	160	0,154
13	$\text{RbNO}_3$	0,017	10	434	0,451

Причина данных структурных изменений, как следует из работы [272], связана с изменением диэлектрических свойств жидкой воды, поскольку большая величина диэлектрической проницаемости для воды объясняется наличием водородных связей, создающих относительно высокую степень упорядоченности и размещения ее молекул. Заряженные ионы, несомненно, должны изменить внутреннее поле воды, определяемое электростатическим полем диполя, причем эффекты зависят от поляризующей силы поля, которое определяется плотностью заряда – отношением заряда иона к его радиусу. Маленькие ионы, обладающие большой плотностью заряда, сильнее воздействуют на структуру чистой воды по сравнению с большими ионами, имеющими малую плотность заряда.

При этом структура, создаваемая слабогидратированными ионами (большими с малым зарядом), дает вязкость раствора ниже вязкости чистой воды и, наоборот, сильногидратированные ионы дают более высокую вязкость, чем в чистой воде. Отдельные ионы, воздействуя на структуру воды, вызывают в ней изменения, подобные тем, что наблюдаются при понижении температуры [273–277]. Ионы, имеющие наибольшую плотность заряда, повышают структурную температуру ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.), а ионы, обладающие более высокой плотностью заряда, понижают ее ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ).

Природа катионов и анионов в данном случае сказывается на адсорбционной способности получаемых образцов. Из одновалентных ионов максимальную адсорбируемость проявляют ионы наименьшего радиуса, так как степень гидратации больших ионов незначительно сказывается на вязкости раствора по сравнению с сильногидратированными ионами, которые прочно связывая воду уменьшают ее содержание в растворе, повышая тем самым концентрацию растворенного вещества и диэлектрическую проницаемость раствора [278–282].

Итак, влияние одновалентных катионов и анионов на процесс структурообразования силикагеля проявляется, с одной стороны, путем сжатия двойного электрического слоя, а с другой – путем изменения концентрации силиката натрия в растворе за счет сильной гидратации ионов и увеличения диэлектрической проницаемости раствора. Наоборот, с ростом радиуса иона и соответ-



ственно уменьшения толщины его гидратной оболочки, а также вследствие разрушения структуры воды, увеличения гидратации растворенных веществ и уменьшения их концентрации по отношению к деструктурированной воде, структура получаемых образцов силикагеля уменьшается (табл. 4.4, рис. 4.6).

Электронно-микроскопические снимки образцов силикагеля, полученных в присутствии солей KBr, KI, RbBr показывают, что их катионы и анионы проявляют различную активность при разрушении тетраэдрической структуры воды, о чем свидетельствуют сорбционная емкость и удельная поверхность образцов силикагеля (табл. 4.4, рис. 4.7). При этом толщина гидратной оболочки частиц  $\text{SiO}_2$  относительно больше по сравнению с присутствием в растворе сильногидратированных ионов. В целом структура ионов будет определяться двумя факторами: стремлением ионов ориентировать молекулы воды определенным образом и влиянием на них соседних молекул воды, препятствующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою первоначальную структуру.

Увеличение степени гидратации частиц  $\text{SiO}_2$  это уже само по себе способствует формированию образцов с более плотной их упаковкой, вследствие чего формируется пористая структура силикагеля, которая по своим структурным параметрам несколько уступает структуре исходных образцов силикагеля, структурообразование которого не связано с действием солей уплотняющих структуру воды. Характерно, что гидратация ионов, как известно, падает с увеличением их истинного радиуса. Ясно, что уменьшение гидратации

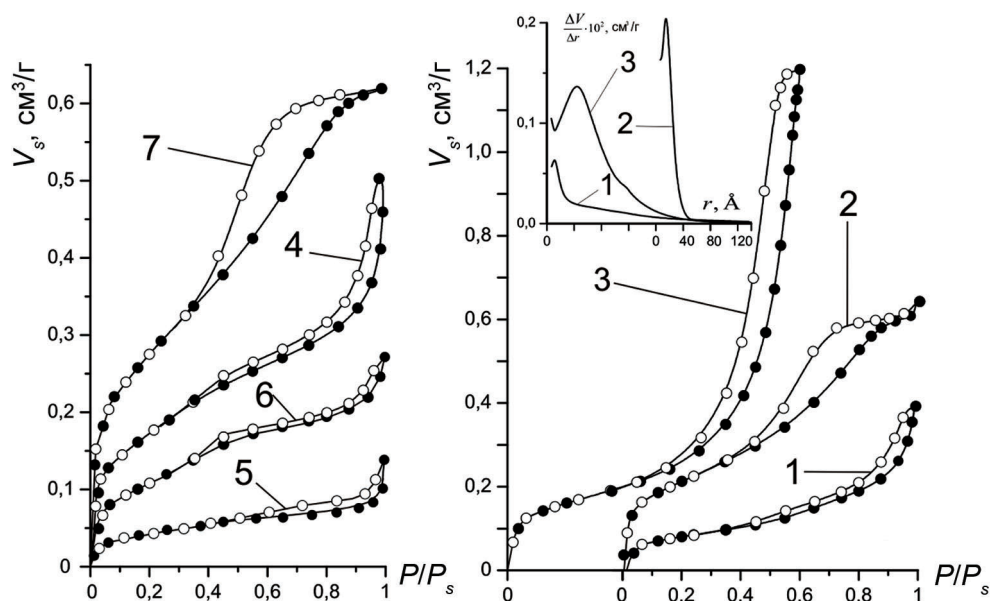
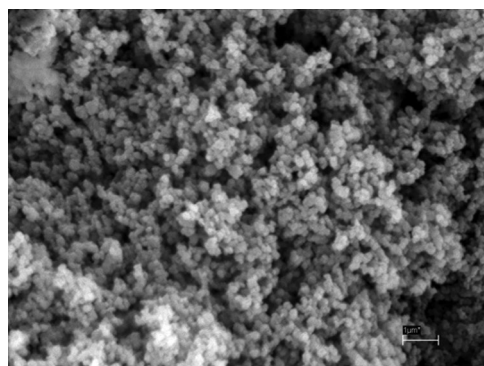
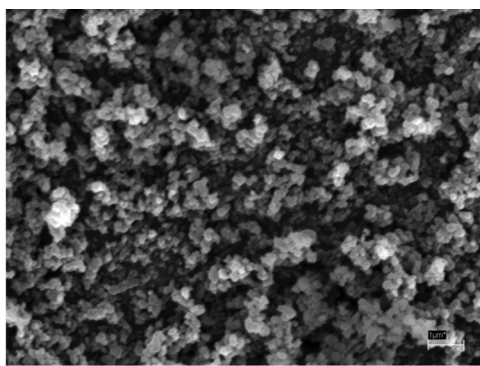


Рис. 4.6. Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота и кривые распределения диаметра пор образцов силикагеля, полученных в присутствии солей щелочных металлов.

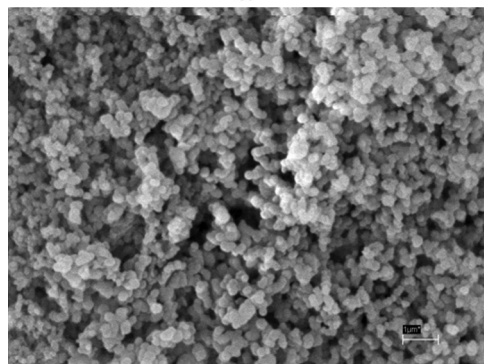
Номера у изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 4.4



*a*



*б*



*в*

Рис. 4.7. Электронно-микроскопические фотографии (СЭМ,  $\times 20000$ ) образцов силикагеля, полученных в присутствии солей одновалентных металлов: *a* – KBr; *б* – RbBr; *в* – KI

ионов должно способствовать уменьшению толщины двойного электрического слоя и увеличению электростатического взаимодействия между противоионами и поверхностью твердой фазы. Из этого становится понятным, почему способность сжимать двойной электрический слой и уменьшать  $\xi$ -потенциал возрастает в ряду катионов от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , а в ряду анионов от  $\text{F}^-$  к  $\text{I}^-$ .

Таким образом, проведенное исследование показывает, что одновалентные ионы в зависимости от их размера и степени гидратации оказывают существенное влияние на структуру получаемых силикагелей. При этом наибольший результат на структурообразование образца оказывает степень гидратации ионов, связанная, с одной стороны, с изменением концентрации раствора силиката натрия, а с другой – со степенью гидратации частиц  $\text{SiO}_2$ , т. е. с факторами, действие которых прямо связано с формированием пористой структуры получаемых силикагелей.

Наряду с формированием структуры силикагелей в присутствии одновалентных ионов представляло интерес изучить влияние концентрации солей одновалентных солей на характер структурирования силикагеля. Исследование проводили в присутствии 0,017; 0,026; 0,034 моль NaCl в 10%-ном растворе силиката натрия. Структурные характеристики полу-

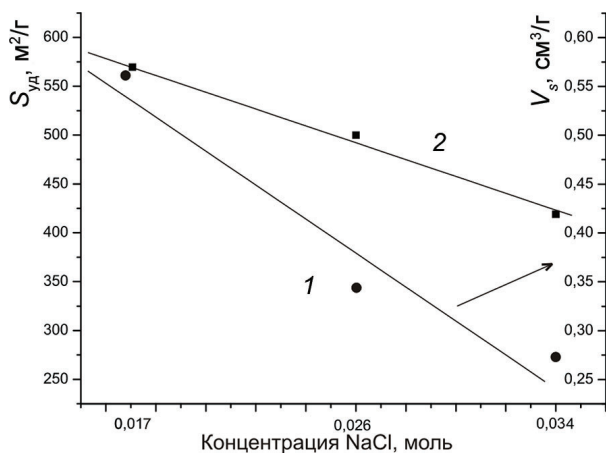


Рис. 4.8. Зависимость сорбционной емкости (1) и удельной поверхности (2) образцов силикагеля от молярной концентрации NaCl в растворе

ченных образцов силикагеля, как следует из экспериментальных данных (табл. 4.4, рис. 4.8), линейно изменяются с ростом содержания NaCl в растворе. Следует отметить, что аналогичный характер изменения сорбционной емкости и удельной поверхности образцов отмечен в работах [270–283] в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя. По-видимому, в данном случае присутствует один и тот же фактор – диэлектрическая постоянная раствора.

Итак, проведенные исследования и полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что состояние ионов в водных растворах электролитов определяется не столько взаимодействиями, распространяющимися на большие расстояния, сколько взаимодействиями пусть более слабыми, но быстро убывающими с расстояниями. По существу, характеристикой гидратации ионов в растворе является различное состояние молекул воды в воде и воды вблизи иона, т. е. гидратация определяется в основном изменением свойств ближайших к иону молекул воды раствора по сравнению с чистой водой.

Разрушение (ослабление) связей вода–вода должно приводить к увеличению гидратации, а образование (упрочнение) их, наоборот – к ослаблению гидратации. Данное положение подтверждают результаты исследований, анализ которых показывает, что с падением степени гидратации одновалентных ионов в ряду калий–рубидий уменьшается и сорбционная емкость получаемых силикагелей (табл. 4.4). Иначе говоря, упрочнение связей вода–вода в растворе сказывается на изменении его свойств, а главное, что создаются условия для многофакторного влияния на процесс структурообразования синтезируемых образцов.

Наряду с этим следует отметить, что на формирование пористой структуры силикагеля оказывают определенное влияние и изменения двойного

электрического слоя, который с ростом концентрации электролита в растворе силикагеля уменьшается, а соответственно падает агрегативная устойчивость частиц силикагеля.

Как следует из вышесказанного, действие электролита в растворе силиката натрия сопровождается рядом изменений, сопровождающихся нарушением стабильности частиц вещества в растворе и степенью их агрегативной устойчивости. Какой из рассмотренных факторов в данном случае играет главенствующую роль и оказывает решающее значение при формировании структуры получаемых образцов? Однозначно ответить на данный вопрос не представляется возможным. Тем не менее степень гидратации вносимых ионов и влияние на свойства раствора силиката натрия – главный источник изменения структурных параметров синтезируемых образцов силикагеля.

#### **4.6. Влияние концентрации солей щелочных металлов на пористую структуру гидроксидов алюминия, железа и магния**

Результаты работы [284] дают основание для более детального исследования и изучения влияния мольной концентрации солей одновалентных щелочных металлов на формирование пористой структуры адсорбентов и катализаторов, а также сочетания солей разрушающих и укрепляющих структуру воды. Это позволит, с одной стороны, определить некоторые причины, влияющие на процесс формирования пористой структуры образцов, а с другой – оценить эффективность действия солей укрепляющих и разрушающих структуру воды. При этом определенный интерес представляет изучить влияние формы и размера частиц гидроксида на структурообразование образцов в присутствии различных солей одновалентных щелочных металлов.

Исследование в данном направлении проводилось при синтезе гидроксидов железа, магния и алюминия в присутствии одновалентных ионов щелочных солей, содержание которых в растворе изменялось от 0,05 до 0,20 моль. В качестве одновалентных щелочных металлов изучены соли, катионы и анионы которых укрепляют структуру воды, а также соли, разрушающие ее структуру. Кроме этого, изучено действие смеси солей, укрепляющих и разрушающих структуру воды.

Синтез гидроксидов проводили из 10%-ных растворов сернокислых солей железа, алюминия и магния, а в качестве солей щелочных металлов использовали  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , укрепляющий структуру воды, и  $\text{RbBr}$  – разрушающий ее структуру. Проведенные исследования и полученные результаты показывают, что с ростом содержания в составе раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  сорбционная емкость и удельная поверхность получаемых образцов гидроксидов алюминия непрерывно уменьшаются. Аналогичная зависимость наблюдается и при формировании пористой структуры гидроксидов железа и магния (табл. 4.5, рис. 4.9).

Таблица. 4.5. Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Номер образца	Образец	Мольная доля модифицирующей соли в растворе	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$R_{cp}$ , Å
Fe(OH) <sub>3</sub>		Контрольные образцы	212	0,225	21
Mg(OH) <sub>2</sub>			108	0,390	72
Al(OH) <sub>3</sub>			180	0,521	58
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
1	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,05	145	0,141	19
2	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,1	82	0,125	56
3	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,15	73	0,065	55
4	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,2	59	0,044	47
5	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,05	104	0,292	48
6	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1	95	0,260	24
7	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,15	90	0,210	13
8	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,2	83	0,199	18
9	Al(OH) <sub>3</sub>	0,05	102	0,121	17
10	Al(OH) <sub>3</sub>	0,1	70	0,045	15
11	Al(OH) <sub>3</sub>	0,15	41	0,036	56
12	Al(OH) <sub>3</sub>	0,2	15	0,013	55
RbBr					
13	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,05	232	0,198	17
14	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,1	244	0,175	14
15	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,15	281	0,189	13
16	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,2	320	0,228	14
17	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,05	76	0,295	78
18	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1	80	0,219	55
19	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,15	85	0,270	64
20	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,2	94	0,362	77
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + RbBr					
21	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,05	270	0,192	14
22	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,1	269	0,189	14
23	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,15	260	0,182	14
24	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,2	259	0,187	14

Примечание. \* Средний эффективный радиус пор рассчитывали по формуле:  $R_{cp} = 2V_s/S_{уд}$ .

Причина данных структурных изменений, по-видимому, связана с тем, что с ростом концентрации солей одновалентных ионов в растворе расстояние между гидратированными ионами сокращается за счет уменьшения объема занимаемого структурно нормальной водой. При достижении границы полной гидратации ионов в растворе исчезают зоны собственной структуры воды и деструктурированной. Граница полной гидратации достигается при такой

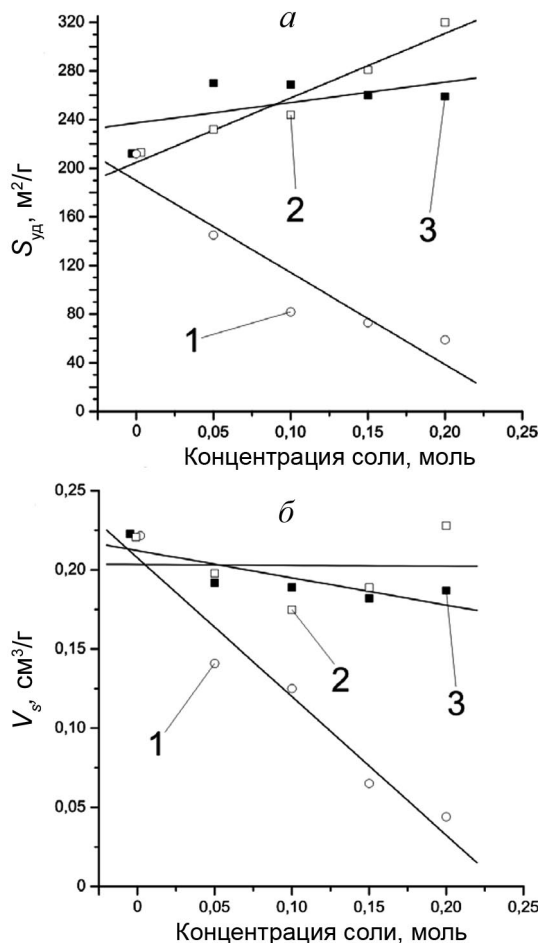


Рис. 4.9. Зависимость удельной поверхности (а) и сорбционной емкости (б) образцов гидроксида железа от содержания (моль) соли (1 –  $Li_2SO_4$ , 2 –  $RbBr$ , 3 –  $Li_2SO_4 + RbBr$ ) в растворе

концентрации добавляемых солей одновалентных ионов, при которой все молекулы раствора распределены между гидратными оболочками катионов и анионов. Начиная с этого момента ионы в растворе ведут конкурентную борьбу за растворитель, молекулы которого подвергаются перераспределению в зависимости от гидратационной способности ионов [285–287]. Механизм указанных структурных изменений различен и обусловлен он факторами, связанными как с состоянием и свойствами растворителя, так и со свойствами вещества, растворенного в нем.

Рост концентрации солей щелочных металлов, как уже отмечали, сопровождается уменьшением в растворе свободной деструктурированной воды. В результате этого прекращается степень гидратации растворенного вещества, т. е. происходит процесс высаливания [169, 170, 288–290], который, как следует из полученных данных, отрицательно сказывается при формировании пористой структуры получаемых образцов. Иначе говоря, низкая

степень гидратации растворенного вещества способствует взаимодействию его частиц друг с другом, образуя в итоге образцы, состоящие из плотноупакованных частиц, обладающих низкой сорбционной емкостью и удельной поверхностью.

Несколько иная картина наблюдается в случае гидроксида магния, анизодинамичность частиц которого способствует формированию образцов с повышенной сорбционной емкостью. Тем не менее существует определенная граница концентрации солей щелочных металлов в солевом растворе, обеспечивающая высокие структурные параметры получаемых пористых тел, которые превышают аналогичные показатели контрольного образца. Более высокое содержание солей щелочных металлов в растворе, как видно из данных табл. 4.5, сопровождается уменьшением структурных параметров синтези-



руемых образцов. Наряду с этим следует отметить, что степень структурных изменений получаемых образцов, как и в работе [284], зависит от активности применяемых катионов и анионов. Так, например  $\text{Li}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  настолько сильно укрепляют структуру воды, что перекрывают разрушающее действие отдельных катионов.

Безусловно, использование солей, в которых действия катионов и анионов совпадают, т. е. укрепляют или разрушают структуру растворителя, то и структурообразующий эффект их будет более заметен (табл. 4.5, рис. 4.9).

Помимо данных исследований, были проведены опыты по синтезу пористых материалов в зависимости от комбинации солей одновалентных щелочных металлов, содержащих соли, укрепляющие и разрушающие структуру воды. Мольное содержание данных солей в растворе не превышало мольного содержания индивидуальной соли. Это позволило сохранить катионный и анионный баланс в растворе и получить результаты, сопоставимые со структурными параметрами образцов, полученных как и при том же содержании индивидуальной соли.

Проведенные исследования и полученные структурные результаты гидроксидов железа, показывают, что суммарное действие смеси указанных солей заметно отличается от результатов их индивидуального применения. Во-первых, сорбционная емкость и удельная поверхность получаемых образцов заметно выше емкости поглощения образцов гидроксида железа и алюминия, полученных в присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , катион и анион которой укрепляет структуру раствора, и весьма близка к структурным параметрам гидроксида железа, синтезированного в присутствии  $\text{RbBr}$ . Во-вторых, пористая структура образцов, полученных как в присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , так и в присутствии  $\text{RbBr}$ , линейно изменяется в зависимости от концентрации указанных солей в растворе. При этом данная зависимость наиболее четко выражена в присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , эффект действия которого направлен на уменьшение структурных параметров получаемых образцов, в то время как в присутствии  $\text{RbBr}$ , наоборот, сорбционная емкость и удельная поверхность образцов увеличиваются (табл. 4.5 и рис. 4.9).

Итак, проведенные исследования, а также данные работы [284] дают основание для решения вопроса о механизме структурообразования получаемых образцов, тем более, что факторы, влияющие на свойства среды, определены и установлены их причины. Задача состоит лишь в том, чтобы с учетом изменения свойств раствора под действием катионов и анионов солей щелочных металлов оценить структурные изменения среды и ее влияние на свойства растворенного вещества, гидратацию его частиц и формирование пористой структуры полученного образца. Безусловно, механизм структурообразования образцов связан с характером действия применяемых солей и, главное, с результатами их проявления. Иначе говоря, эффект их действия зависит от степени воздействия катионов и анионов применяемых солей на структуру растворителя.



Соли, упрочняющие структуру воды, т. е. разрушающие ее тетраэдрическую структуру и образующие структуру иного характера, как правило, уменьшают степень гидратации частиц растворенного вещества, что, как известно, способствует взаимодействию таких частиц друг с другом. В результате образуется структурно прочный каркас, обеспечивающий низкую емкость поглощения синтезируемого твердого тела. Характерно то, что чем выше структуроразрушающая способность катионов и анионов соли, тем выше дисперсность частиц синтезируемого вещества и соответственно ниже структурные параметры получаемых образцов.

Противоположная картина структурообразования наблюдается при применении солей, разрыхляющих структуру растворителя. В данном случае в растворе увеличивается количество деструктурированной воды, в результате чего повышается степень гидратации частиц растворенного вещества, а следовательно, увеличивается и их агрегативная устойчивость. Сушка таких гидрогелей, как известно, сопровождается большой объемной усадкой, чему способствует гидратная оболочка частиц, способствующая плотной объемной их упаковке под действием сил капиллярной контракции. Такие образования характеризуются низкой сорбционной емкостью и удельной поверхностью.

Помимо данных факторов не исключено, что как в первом, так и во втором случае немалую роль играет изменение концентрации растворенного вещества. Так, например, в случае использования солей, укрепляющих структуру растворителя, количество свободного растворителя в солевом растворе уменьшается, в результате чего концентрация растворенного вещества увеличивается, а степень гидратации его ионов уменьшается. Осаждение гидроксидов из таких растворов, как правило, сопровождается образованием образцов с более низкой сорбционной емкостью. В случае же солей, разрушающих структуру воды, в растворе увеличивается количество деструктурированной воды, в результате чего растворенное вещество по сравнению с солями укрепляющими структуру воды является более разбавленным, что в итоге сказывается на характере пористости осаждаемого гидроксида.

Итак, рассмотренные методы синтеза гидроксидов металлов и регулирования их пористой структуры открывают новую перспективу для синтеза адсорбентов и катализаторов с заданной пористой структурой, а соответственно и с определенным адсорбционным потенциалом и каталитическими свойствами.

Результаты настоящих исследований – начало дальнейшего развития этого направления с использованием солей неорганических и органических кислот щелочных одновалентных металлов. Особый интерес при этом представляет применение солей органических кислот, углеводородный радикал которых, внедряясь в тетраэдрическую структуру воды, разрушает ее в большей степени, чем некоторые соли неорганических кислот.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И МЕТОДОВ СУШКИ

### 5.1. Введение

Методы сушки гидроксидов независимо от их особенностей связаны с понижением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. Очевидно, что чем ниже поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости, тем ниже и силы капиллярной контракции, уплотняющие структуру твердого тела. Поэтому любое химическое или физическое воздействие на величину поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, как правило, связано с нарушением структуры воды, что положительно сказывается на пористости получаемых твердых тел. И наоборот, факторы, вызывающие рост поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, направлены на уплотнение структуры высушиваемого материала, уменьшение его сорбционной емкости и увеличение механической плотности.

В связи с этим большинство известных методов сушки веществ, сопровождающейся ростом их емкости поглощения, как правило, связаны с заменой интермицеллярной воды на органические водорастворимые вещества с более низким поверхностным натяжением: сушка при повышенной температуре, а также в микроволновой печи, в магнитном поле различной напряженности и т. д. И лишь метод сублимационной сушки веществ базируется на другом принципе, не связанном с поверхностным натяжением жидкости, но по эффективности не уступает им. Это специфический и достаточно энергозатратный метод, предназначенный для сушки главным образом веществ медицинского назначения.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с высушиваемым материалом, механизмом ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения. В процессе сушки наибольшее значение имеют размеры и форма частиц, влажность и стойкость материала к нагреванию.

Установлено, что шарообразные частицы высушиваются быстрее цилиндрических (равного радиуса), а цилиндрические – быстрее пластинчатых (толщина которых равна диаметру цилиндра). В процессе сушки происходит формирование пористой структуры твердого тела. При обезвоживании некоторых гелей под влиянием капиллярных сил объем уменьшается более чем в 10 раз.

Итак, из сказанного следует, что сушка веществ вносит определенный вклад в формирование пористости получаемых твердых тел. В основном это связано со снижением сил капиллярной контракции, направленных на сжатие структуры высушиваемого материала.

## 5.2. Методы сушки

Метод сушки коллоидных веществ несет определенную ответственность за формирование пористой структуры получаемых твердых тел и степень ее изменения. В настоящее время существует несколько методов сушки материалов, которые по принципу эффективности и результативности своего действия заметно отличаются друг от друга. Сушка материалов широко используется в ряде производств (в пищевой, строительных материалах, кожевенной, легкой и многих других отраслях народного хозяйства).

По подводу теплоты к влажному материалу различают следующие виды сушки: конвективную (в потоке нагретого сушильного агента); контактную (при соприкосновении вещества с нагретой поверхностью); диэлектрическую (токами высокой частоты); сублимационную (вымораживание в вакууме); радиационную (ИК-излучение); акустическую (с помощью ультразвука) [291–303]. В народном хозяйстве чаще всего используют первые два вида сушки, в химическом производстве – конвективную и контактную. Остальные виды сушки применяют весьма редко.

Скорость сушки обычно зависит от формы связи воды с материалом и его внутренней структурой, а также движущей силой сушки. Обычно, чем прочнее связь влаги с высушиваемым телом, тем труднее протекает процесс. Так, например, химически связанная влага (гидратная, или кристаллизационная, влага комплексных соединений) соединена с материалом более прочно и при сушке обычно удаляется частично или вообще не удаляется. Физико-химическая связь объединяет адсорбционную и осмотическую влагу (например, в коллоидных и полимерных материалах).

Адсорбционно связанная влага прочно удерживается силами межмолекулярного взаимодействия на поверхности пор материала в виде монослоя или нескольких слоев. Осмотически связанная влага находится внутри, т. е. между клеток материала и менее прочно удерживается осмотическими силами. Влага этих видов связи с трудом удаляется при сушке.

Механическая или капиллярно-связанная влага подразделяется на влагу микрокапиллярную и макрокапиллярную, которая наименее прочно связана с материалами и может быть удалена не только при сушке, но и механически. Удаление влаги из влажного тела состоит из процесса ее движения из внутренних слоев тела к периферии с последующим удалением влаги от поверхности твердого тела в среду, в сушильный агрегат.

Кинетика процесса сушки зависит от внутренней диффузии влаги и внутреннего теплообмена, т. е. определяется структурой пористости материала и внешних температурно-влажностных и гидродинамических условий, в которых протекает процесс сушки. Иначе говоря, зависит от размера пор, по которым происходит перенос влаги. В порах, диаметр которых больше длины свободного пробега молекул газа (в порах  $r > 100$  нм), происходит нормальная диффузия по закону Фика. Если в процессе сушки в пористых материалах возни-

кают значительные перепады концентраций при достаточно большом влагосодержании, то в крупных порах в начале сушки, когда еще не образовался на поверхности подсушенный слой, возможно вязкое течение, которое может быть описано уравнением Пуазейля. В порах, радиус которых  $r < 100$  нм, закономерности переноса влаги в паровой фазе будут определяться молекулярным кнудсеновским режимом течения, так как длина свободного пробега молекул пара будет больше радиуса капилляра.

Если радиусы пор близки радиусу молекулы удаляемой влаги, то диффузия газа в таких порах уже не является ни кнудсеновской, ни поверхностной. В этом случае при переносе молекул большую роль играет сила отталкивания, которая затрудняет прохождение молекул в таких порах, и процесс диффузии требует большой энергии активации, достигающей иногда величины, значительно превышающей теплоту адсорбции. Отсюда очевидно, что пористая структура материала определяет сопротивление миграции влаги к поверхности частиц, что в значительной степени увеличивает продолжительность сушки. При этом практическое значение имеют не только размер пор, но и влияние пористой структуры материала на механизм массопереноса.

Недостаток конвекционного и контактного методов сушки адсорбентов и катализаторов состоит в том, что в процессе испарения влаги из капилляров, как правило, образуются поры бутылкообразной формы. Причина их появления связана с тем, что с влагой пор к их устью транспортируются и мелкие частицы высушиваемого материала, электролиты и сопутствующие им примеси, которые при испарении влаги оседают в устье поры. При этом не исключено, что некоторые микропоры могут быть полностью закупорены.

Наличие бутылкообразных пор при определении кривой распределения объема пор по радиусам не отражает структуру пористого тела, а указывают на размеры горла пор, объем которых составляет лишь сотую долю от общего сорбционного объема изучаемого образца. Безусловно, все это затрудняет выбор адсорбентов для решения многих адсорбционных задач, определяемых размером пор (рекуперация веществ, осушка газов и т. д.).

### ***5.2.1. Сушка в электрическом поле***

Отличительной особенностью сушки влажных материалов в переменном электрическом поле (сушка токами высокой частоты) является то, что при условии тепло- и влагосодержания поверхности тела является равномерное выделение тепла во всем объеме влажного тела. Это позволит получить очень большую скорость подвода тепла, вследствие чего скорость испарения влаги во много раз превышает скорость переноса пара внутри пористого тела. Внутри тела возникает градиент общего давления. Этому явлению способствует диффузия скольжения в микрокапиллярах, поскольку температура в центре образца материала больше, чем на его поверхности.

Характерной особенностью данного метода сушки является то, что испарение воды происходит во всем объеме тела, причем в центре тела больше, чем на поверхности, так как температура центральных слоев значительно выше температуры поверхностных слоев. Вследствие этого возникает градиент общего давления, который и есть основной движущей силой переноса пара внутри тела.

Данный метод сушки весьма положительно сказывается на развитие пористой структуры получаемых адсорбентов и катализаторов. Во-первых, при его использовании исключено действие сил капиллярной контракции; во-вторых, интенсивный поток пара из внутренних областей высушиваемого материала исключает отложение в устьях пор частиц этого материала и других компонентов, присутствующих в растворе в объеме тела, которые осаждаваясь в устьях пор, образуют поры бутылкообразной формы. Недостаток сушки токами высокой частоты – это большой расход энергии, сложное оборудование и обслуживание.

### **5.2.2. Сублимационная сушка**

Физические основы этого метода сушки состоят в удалении влаги из замороженных материалов путем возгонки льда непосредственно из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Интенсивность процесса сублимации существенно повышается при реализации ее в вакуумных установках, в которых парциальное давление обычно не превышает 0,5 мм рт. ст. [304, 305].

Происходящие при этом процессы тепло- и массопереноса характеризуются большей сложностью, а их механизм изучен еще недостаточно. Несмотря на это изучение процесса сублимации на молекулярно-кинетическом уровне позволяет объяснить некоторые наблюдаемые явления. Так, в работах [306–310] приведен ряд предложений о механизме сублимации, который рассматривает данный процесс с различных точек зрения, не позволяющих объединить их единой нитью, т. е. связанных единой идеей.

Предположение А. В. Лыкова о существовании на поверхности кристаллов льда водной пленки получило развитие в ряде работ и подтверждено исследованиями в области гляциологии и геокриологии.

Характерной особенностью данного метода сушки является то, что он позволяет в определенных пределах регулировать пористую структуру высушиваемого материала, гидроксидов и многих веществ, а также природных алюмосиликатов, набухающих в воде. При замерзании таких веществ при различных температурах внутри их объема образуются кристаллики льда различного размера: при низких температурах замораживания образуются более крупные кристаллы, в то время как при температуре жидкого азота формируются кристаллы очень мелкого размера. Отсюда очевидно, что при сублимационной сушке таких образцов их структурные параметры, главным образом размер пор, а соответственно величина сорбционной емкости находятся в определенной зависимости от температуры замораживания данного образца. Так, например, глинистый минерал монтмориллонит, набухший в воде

и замороженный при различных температурах, по-разному изменяет расстояние между пакетами кристаллической решетки.

Данный метод сушки пористых тел отличается от других методов тем, что он не сопровождается уплотнением структуры вещества в процессе его сушки, а напротив, сам является источником развития пористости высушиваемого вещества.

Итак, краткий обзор некоторых методов сушки коллоидных веществ и пористых материалов, широко используемых в практике, дает определенное представление о механизме процессов, протекающих при сушке влажных дисперсных материалов.

Сушка при получении адсорбентов и катализаторов несет определенную ответственность за развитие пористой структуры высушиваемого материала, за форму и размер пор, характер распределения их объема по радиусам. Иными словами, правильный выбор метода сушки коллоидных веществ, исключающий поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости и существующие причины сужения устьев пор, т. е. образования пор бутылкообразной формы – залог получения активных пористых тел, структура которых, рассчитанная по данным десорбционной и адсорбционной ветвей изотермы, практически совпадает. Это, с одной стороны, облегчает выбор пористого тела для решения многих адсорбционных и каталитических задач, а с другой – исключает образование бутылкообразных пор, искажающих характер распределения объема пор по радиусам.

### **5.3. Влияние температуры сушки на пористую структуру гидроксидов алюминия, магния и железа**

Известно, что одной из важнейших стадий, оказывающих влияние на формирование пористой структуры адсорбентов и катализаторов, является их сушка. Рост температуры сушки неизбежно связан с изменением скорости испарения влаги, уменьшением ее поверхностного натяжения и вязкости. По существу, данный процесс – причина структурообразования, и чем интенсивнее он протекает, тем выше его результативность. При низких температурах сушки скелет гелей, состоящих из гидратированных глобул, сильно сжимается вследствие переупаковки глобул в довольно плотную структуру и, наоборот, рост температуры сушки образца устраняет этот недостаток, способствуя формированию пористых материалов с более крупнопористой структурой. Известно также, что гели, полученные из концентрированных растворов соли, формируют более крупнопористую структуру, скелет которой оказывает сопротивление действию сил капиллярной контракции. Вследствие этого гидроксиды металлов, полученные из более концентрированных растворов, обладают повышенной сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Иначе говоря, в данном случае механическая прочность структуры гидроксида заметно снижает результат действия поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. Причин здесь несколько, они достаточно подробно рассмо-



трены в работах [73, 309–311], поэтому мы выясним лишь влияние условий сушки на процесс структурообразования гидроксидов, синтезированных из солевых растворов различных концентраций.

Иначе говоря, для обеспечения воспроизводимости свойств пористых гидроксидных и оксидных материалов следует учитывать химический состав солей, из которых производится их синтез, так как природа аниона оказывает значительное влияние на структуру получаемых образцов. Вторым фактором, как показано в работах [207, 310, 311], влияющим на свойства адсорбентов, является концентрация солевого раствора. Третье условие, которое необходимо соблюдать – это режим сушки гидроксидов. Режим сушки зависит от многих факторов: температуры, скорости ее подъема, состава и геометрической формы частиц высушиваемого гидроксида (шарообразные, цилиндрические, пластинчатые и т. д.) и т. п. И, наконец, для стандартизации условий синтеза пористых материалов следует указывать природу осадителя: одна картина наблюдается при использовании в качестве осадителя NaOH и KOH, а другая – при  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Это элементарные условия, которыми нельзя пренебрегать при синтезе образцов с сопоставимыми свойствами, т. е. структурными параметрами.

Учитывая определяющее влияние приведенных выше факторов на процесс структурообразования синтезируемых адсорбентов, нами приведены систематические исследования по изучению влияния температуры сушки гидроксидов на формирование пористой структуры и величину их удельной поверхности. При этом рассмотрены гидроксиды с различной формой исходных частиц, а соответственно и с различным характером их объемной упаковки.

Для исследования были получены гидроксиды металлов из 5, 10, 20 и 30%-ных растворов сернокислых солей алюминия, железа и магния. В качестве осадителя использовали раствор NaOH. После отмывки гидроксида от электролитов и гранулирования их в виде колбасок, синтезированные образцы подвергали сушке в шкафах, предварительно нагретых до заданных температур (40, 60 и 80 °C). Кроме того, часть образцов сушили при комнатной температуре. Полученные образцы подвергали адсорбционно-структурным исследованиям. В качестве адсорбата использовались пары четыреххлористого углерода. Расчет удельной поверхности производили по методу БЭТ.

Результаты адсорбционно-структурных исследований, представленные в табл. 5.1 и рис. 5.1, показывают, что сушка образцов, полученных из более концентрированных солевых растворов, сопровождается меньшим изменением их структурных параметров. При этом чем выше концентрация исходного раствора при синтезе гидроксидов, тем ниже степень изменения их структурных характеристик в процессе сушки, т. е. разница между  $V_s$  образцов, высушенных при 80 °C, и  $V_s$  образцов, высушенных при 20 °C, непрерывно увеличивается. Такое поведение образцов связано с образованием механически прочного каркаса геля, менее чувствительного к действию капиллярных сил. Усадка гидроксида в процессе его сушки происходит до тех пор, пока механическое напряжение образующегося каркаса не способно противостоять дав-



лению, действующему на структуру, благодаря поверхностному натяжению жидкости, находящегося на границе раздела фаз в образце. Силы сжатия, действующие на высушенный образец, возрастают с уменьшением диаметра капилляров. Такое сжатие сходно с силами, способствующими сближению стеклянных пластинок, помещенных вертикально в жидкость [312]. Силы, действующие на пластины, обратно пропорциональны расстоянию между ними. Когда любая влажная масса материала, измельченная в порошок, высушивается, то возникающие капиллярные силы сдавливают гранулы порошка, при этом поверхность твердого материала, смоченного жидкостью, имеет пониженное давление пара и, находясь под натяжением, передает его действие стенкам капилляров. В результате структура гидроксидов, полученных из менее концентрированных солевых растворов, претерпевает более высокие структурные изменения, чем структура гидроксидов, синтезированных из более концентрированных растворов, размеры пор которых смещаются в направлении макропор, а попутно уменьшается и действие сил капиллярной контракции на структуру высушиваемого образца (табл. 5.1 и рис. 5.1).

*Таблица 5.1. Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов*

Номер образца	Гидроксид	Концентрация раствора соли, %	Температура сушки, °C	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Al(OH) <sub>3</sub>	10	20	0,215	101
2	Al(OH) <sub>3</sub>	10	40	0,275	123
3	Al(OH) <sub>3</sub>	10	60	0,330	142
4	Al(OH) <sub>3</sub>	10	80	0,450	167
5	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	20	0,210	58
6	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	40	0,251	87
7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	60	0,300	120
8	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	80	0,350	151
9	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	20	0,310	100
10	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	40	0,340	127
11	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	60	0,385	139
12	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	80	0,425	187
13	Mg(OH) <sub>2</sub>	30	20	0,335	91
14	Mg(OH) <sub>2</sub>	30	40	0,375	135
15	Mg(OH) <sub>2</sub>	30	60	0,430	171
16	Mg(OH) <sub>2</sub>	30	80	0,445	220
17	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	20	0,159	62
18	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	40	0,202	71
19	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	60	0,270	84
20	Fe(OH) <sub>3</sub>	5	80	0,320	96
21	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	20	0,190	90
22	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	40	0,260	103

Номер образца	Гидроксид	Концентрация раствора соли, %	Температура сушки, °C	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{ya}$ , м <sup>2</sup> /г
23	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	60	0,310	112
24	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	80	0,350	138
25	Fe(OH) <sub>3</sub>	20	20	0,225	95
26	Fe(OH) <sub>3</sub>	20	40	0,275	112
27	Fe(OH) <sub>3</sub>	20	60	0,325	125
28	Fe(OH) <sub>3</sub>	20	80	0,375	140
29	Fe(OH) <sub>3</sub>	30	20	0,245	127
30	Fe(OH) <sub>3</sub>	30	40	0,290	135
31	Fe(OH) <sub>3</sub>	30	60	0,332	142
32	Fe(OH) <sub>3</sub>	30	80	0,390	161

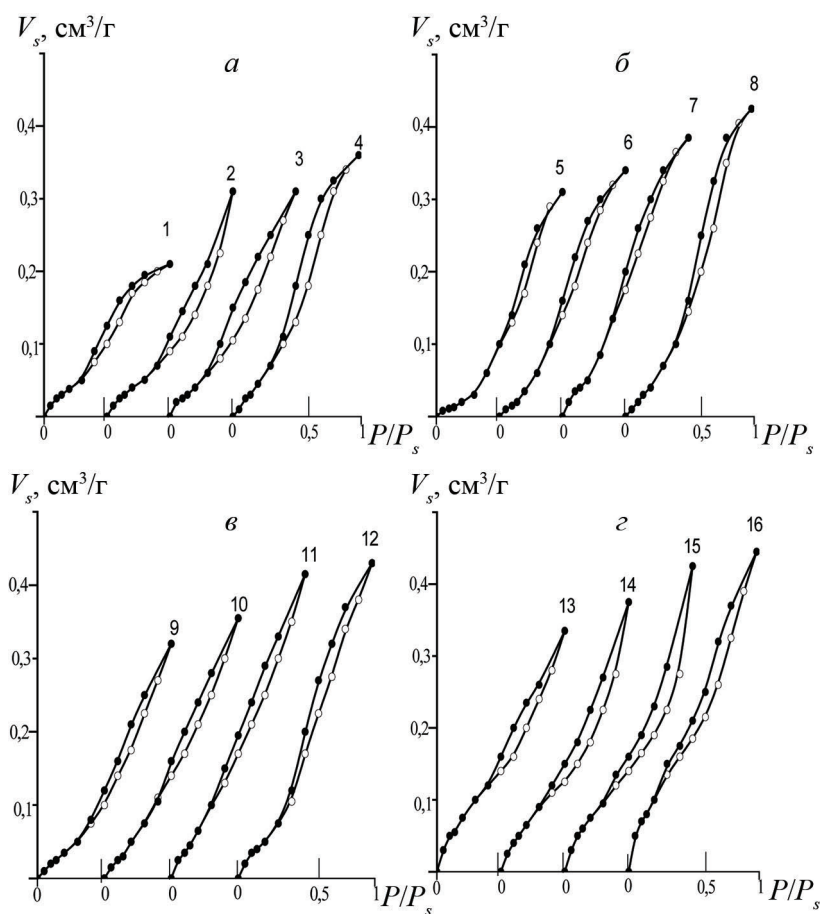


Рис. 5.1. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  на образцах гидроксида магния, полученных из растворов различной концентрации (%): а – 5, б – 10, в – 20, г – 30. Номера изотерм соответствуют номерам образцов табл. 5.1

Данные изменения обусловлены тем, что частицы гидроксидов, полученные из менее концентрированных солевых растворов, обладают более высокой степенью гидратации, вследствие чего при их сушке формируется более плотная упаковка частиц, обладающая меньшим сорбционным объемом. Наоборот, рост концентрации дисперсной фазы более заметно сказывается на прочности скелета геля, так как с повышением его частичной концентрации в растворе количество контактов частиц в единице объема системы и скорость их положительных контактов возрастают. В результате формируются более структурированные крупнопористые образцы [309–311] менее чувствительные к действию сил капиллярной контракции.

Очевидно, что в любом случае ускорение процесса сушки гидроксидов независимо от их природы и состава направлено на формирование адсорбентов более крупнопористой структуры. Наоборот, при медленной сушке гидроксидов при комнатной или более низкой температуре, вследствие менее интенсивного испарения влаги и более высокого поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, в порах образца и между его частицами создаются благоприятные условия для проявления капиллярных сил, направленных на сжатие элементов структуры и формирование более мелких пор (рис. 5.2). Безусловно, результат изменения структурных параметров образцов в процессе сушки существенно зави-

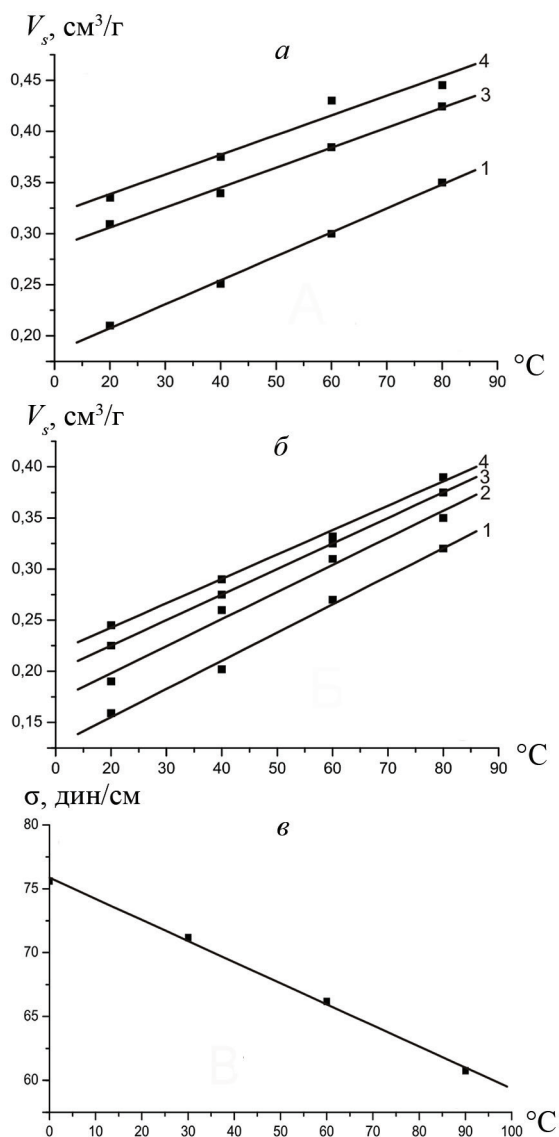


Рис. 5.2. Зависимость сорбционной емкости гидроксида магния (а), гидроксида железа (б) от температуры сушки, в – изменение поверхностного натяжения воды  $\sigma$  от температуры. Образцы гидроксидов, полученные из растворов различной концентрации (%): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30

сит от формы частиц гидроксида металла, определяющей степень их взаимодействия друг с другом, плотность упаковки и т. д. Так, например, для шарообразных частиц гидроксида алюминия наблюдается одна картина и совсем иная закономерность характерна для иглообразных частиц гидроксида железа, анизотропность формы которых способствует формированию более рыхлого структурного каркаса с высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Сушка гидроксидов железа по сравнению с гидроксидом алюминия вследствие наличия в его структуре макропор (как внутри агрегатов частиц, так и между агрегатами) не сопровождается заметными изменениями структурных параметров с ростом температуры. Это, как уже отмечали, обусловлено прочностью исходного каркаса гидроксида железа незначительно изменяющегося в процессе сушки. При этом форма частиц гидроксида играет большое значение при формировании его структуры. Так, например, при наличии удлиненных частиц требуется гораздо меньше материала для образования сшитой сетки, чем в случае материала, содержащего шарообразные или пластинчатые частицы. Для подтверждения данного предположения рассмотрим результаты адсорбционно-структурных исследований образцов гидроксида железа (игольчатые частицы), гидроксида алюминия (шарообразные) и гидроксида магния (пластинообразные частицы) в зависимости от температуры сушки. Анализ кривых  $V_s-t$  показывает, как упоминалось выше, что более жесткий каркас гидроксида железа менее подвержен структурным изменениям при действии сил капиллярной контракции в отличие от гидроксида алюминия, аналогичные показатели которого с ростом температуры сушки заметно увеличиваются.

Механизм сушки гидроксидов металлов можно подразделить на несколько стадий. Первая из них связана с испарением влаги, находящейся на поверхности частиц и их агрегатов, т. е. жидкости, механически связанной с материалом. Удаление данной влаги практически не вызывает каких-либо изменений в структуре высушиваемого материала. Вторая стадия сушки материала связана с удалением влаги, заполняющей объем микропор. Удаление этой влаги, мениск которой в макропоре близок к плоскому, существенно не затрагивает структуры каркаса высушиваемого материала, за исключением незначительных изменений размеров ассоциатов частиц и снижения скорости сушки [62, 302, 313–315]. Основные структурные изменения образцов происходят во время третьей стадии сушки, которая сопровождается разрушением сольватных оболочек и обезвоживанием мезо- и макропор (за исключением пор, размер которых сопоставим с размером молекул смачиваемой жидкости). Действие сил капиллярной контракции в данном случае направлено на сжатие структуры высушиваемого материала, уплотнение его элементов и сокращение объема пор получаемых образцов. Эта стадия сушки, по сути, несет основную ответственность за формирование структуры ксерогеля.

Анализ данных табл. 5.1 и рис. 5.2 показывает, что изменения сорбционной емкости и удельной поверхности получаемых образцов в зависимости

от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости имеют линейный характер. Так, например, емкость поглощения образцов гидроксида железа, полученных из 10 %-ного раствора и высушенных при температуре 20 °С, равна 0,190 см<sup>3</sup>/г, в то время как этот показатель у образцов, высушенных при 40, 60, 80 °С, соответственно равен 0,260, 0,300 и 0,340 см<sup>3</sup>/г. Данные результаты говорят о том, что структурные изменения гидроксидов при их сушке определяются главным образом поверхностным натяжением интермицеллярной жидкости. При нулевом или близком к нулю значении поверхностного натяжения жидкости действие сил капиллярной контракции на процесс структурообразования гидроксидов во время их сушки практически отсутствует. Образцы в данном случае представлены структурой, образованной частицами гидроксида в процессе его получения. Структура упаковки глобул в скелете геля в этом случае весьма рыхлая и механически не прочная [67, 315–316]. Капиллярные силы можно варьировать в широких пределах [318–323]. Замена интермицеллярной воды органическими жидкостями с более низким поверхностным натяжением приводит к получению крупнопористых ксерогелей (силика- и алюмогелей, гидроокисей циркония, магния, титана, никеля и др.). Многочисленные исследования, выполненные в данном направлении, свидетельствуют не только о достоверности сказанного, но и указывают путь дальнейшего поиска методов снижения поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости с целью синтеза пористых материалов с заданной структурой.

Безусловно, этим не ограничиваются причины, влияющие на процесс и результат сушки. Известно, что созревший гель имеет прочный скелет, который сильно сопротивляется сжатию в процессе сушки. Несколько по-иному формируется пористая структура легкокристаллизующихся гидроксидов. У них вследствие быстрой кристаллизации происходит срастание первичных кристаллов, что сопровождается уменьшением удельной поверхности при различном изменении сорбционной емкости получаемых образцов.

Таким образом, формирование пористой структуры некристаллизующихся и труднокристаллизующихся гидроксидов происходит главным образом в многостадийных процессах их образования. Итак, полученные результаты по сушке гидроксидов, синтезированных из солей различной исходной концентрации, как уже отмечали, показывают, что структура каркаса исходного гидроксида несет главную ответственность за формирование структуры получаемых образцов. Безусловно, наряду с действием поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости не меньшую роль играет и энергия взаимодействия молекул смачивающей жидкости с поверхностью высушиваемого минерала; чем выше их связь, тем эффективнее действие поверхностного натяжения. Поэтому замена воды на спирты и другие органические соединения, как правило, приводит к формированию более крупнопористых образцов. Конечно, в данном случае величина поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости в значительной степени зависит от энергии когезии молекул

в самой жидкости. Чем выше взаимодействие молекул друг с другом, тем больше поверхностное натяжение в жидкости.

Следует отметить, что различия между сорбционными объемами образцов, полученных из более концентрированных растворов, и их сорбционной емкостью после сушки при разных температурах уменьшаются, что однозначно указывает на увеличение механической прочности скелета геля в процессе его синтеза. Несмотря на это, антибатная зависимость изменения сорбционной емкости образцов от величины поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости сохраняется.

Таким образом, среди многих методов регулирования пористой структуры получаемых пористых материалов поверхностное натяжение смачивающей жидкости является одним из эффективных факторов структурообразования. При этом действие поверхностного натяжения направлено главным образом не на формирование пористой структуры образца при его синтезе, а наоборот, на уменьшение ее деформации в процессе сушки. Поэтому главная задача заключается в разработке новых эффективных методов синтеза адсорбентов и катализаторов с заданной пористой структурой, малоизменяющейся в процессе сушки образцов. Это существенно упростит их производство и позволит избежать ряд дополнительных затрат, связанных с применением различного рода операций при получении пористых веществ.

#### **5.4. Сушка гидроксидов металлов под воздействием микроволнового излучения**

Условия сушки гидроксидов оказывают значительное влияние на формирование их пористой структуры. При этом установлено, что формируемая пористая структура гидроксидов металлов зависит от формы, дисперсности частиц и степени их гидратации. Гидроксиды, частицы которых имеют шарообразную форму, сильно гидратированы, очень чувствительны к изменению поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и, наоборот, гидроксиды с частицами иглообразной, пластинчатой и нитевидной форм гидратированы лишь по отдельным участкам поверхности, что создает благоприятные условия для их взаимодействия друг с другом, образования агрегатов частиц и формирования на их основе структуры, оказывающей противодействие силам капиллярной контракции. В этом случае на структуру образцов в процессе их сушки действуют два фактора частично нейтрализующих влияние поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости на формирование пористости. Один из них направлен на образование механически прочного каркаса гидроксида, а другой – связан с образованием более крупнопористой структуры. При этом процесс структурообразования гидроксидов зависит от температуры их сушки [324, 325], т. е. с ростом температуры сушки структурообразующее действие капиллярных сил снижается вследствие уменьшения поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. В связи

с этим представляет интерес изучить процесс сушки гидроксидов в условиях, исключающих перепад температур по объему высушиваемого образца. Известно, что при обычной сушке температура поверхности высушиваемого образца выше, чем в его объеме и эта разница растет с увеличением размера гранул образца. Естественно, что данное различие температур не может не сказываться на характере формируемой структуры. Для подтверждения сказанного нами была изучена сушка образца гидроксида железа в виде шариков с диаметром 1,0 см. После высушивания образца при комнатной температуре с поверхности шарика был снят миллиметровый слой вещества и изучены его адсорбционно-структурные характеристики. Аналогичные исследования проведены и с образцом гидроксида, взятого из центра шарика. Полученные результаты, представленные в табл. 5.2, показывают, что сорбционная емкость поглощения пробы образца из внутренней части шарика выше, чем у пробы вблизи внешней поверхности, т. е. внутри шара при сушке формируется более крупнопористая структура. Чтобы исключить эти различия, было принято решение сушку образцов гидроксидов проводить под воздействием микроволнового излучения в печи СВЧ ( частота 2,45 ГГц, мощность 800 Вт).

Микроволновая сушка имеет ряд преимуществ перед обычным методом нагрева конденсированных сред (твердых сред, жидкостей), к числу которых относится быстрота и низкая инерционность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. Особенностью такой сушки образцов является то, что она обеспечивает равные условия для формирования их пористости, в результате чего структурные параметры внутренней и внешней частей шарика практически идентичны (рис. 5.3, кривые 3, 4).

Сушка гидроксидов металлов в печи СВЧ была проведена на образцах гидроксидов железа и магния, полученных из 10 и 20%-ных солевых растворов, отмытых от солей и гранулированных в виде колбасок. Сушку полученных образцов проводили при 20, 40, 80 °С и в печи СВЧ. Продолжительность сушки в печи для всех образцов независимо от их природы и структуры 30 мин.

Результаты адсорбционно-структурных исследований образцов, высушенных при комнатной температуре и в печи СВЧ, показывают, что емкость поглощения гидроксидов, полученных из различных концентраций солевого раствора, увеличивается независимо от метода сушки. Раз-

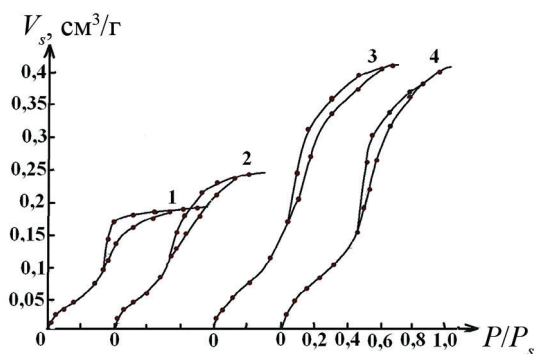


Рис. 5.3. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  на гидроксиде железа. 1, 2 — внешняя и центральная части шарика, высушенного при 20 °С, 3, 4 — внешняя и центральная части шарика, высушенного в печи СВЧ



ница состоит лишь в том, что гидроксиды, высушенные при комнатной температуре, по сравнению с образцами, высушенными в печи СВЧ, обладают более низкими структурными характеристиками (табл. 5.2, рис. 5.4). Причина, как мы уже отмечали, заключается в том, что при сушке гидроксидов токами высокой частоты нагрев их происходит по всему объему при интенсивном перемещении влаги к поверхности образца, что предотвращает уплотнение структуры его внешнего слоя.

Таблица 5.2. Структурные параметры изученных образцов

Номер образца	Гидроксид	Концентрация, %	Условия сушки, °С	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
1	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Внешние слои	10	20	0,159	48
2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Центр шарика	10	20	0,258	53
3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Внешние слои	10	СВЧ	0,410	129
4	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Центр шарика	10	СВЧ	0,409	131
5	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10	20	0,305	65
6	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10	40	0,350	120
7	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10	80	0,420	131
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10	СВЧ	0,461	132
9	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	20	20	0,310	81
10	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	20	40	0,350	129
11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	20	СВЧ	0,410	210
12	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	20	0,201	89
13	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	40	0,260	102
14	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	80	0,335	135
15	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	СВЧ	0,390	141
16	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	20	20	0,230	93
17	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	20	40	0,270	110
18	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	20	80	0,370	148
19	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	20	СВЧ	0,410	141

Эффект сушки образцов токами высокой частоты, как видно из табл. 5.2, снижается по мере роста концентрации раствора, из которого получен гидроксид. Так, например, если сорбционный объем и удельная поверхность гидроксида магния, полученного из 10%-ного раствора хлорида магния, высушенного при 20 °С, изменяются с 0,305 см<sup>3</sup>/г и 65 м<sup>2</sup>/г, а для образца, высушенного в печи СВЧ, – до 0,461 см<sup>3</sup>/г и 130 м<sup>2</sup>/г, то для гидроксида магния, полученного из 20%-ного раствора и высушенного в аналогичных условиях, структурные параметры изменяются в меньшей степени: с 0,310 см<sup>3</sup>/г и 81 м<sup>2</sup>/г до 0,410 см<sup>3</sup>/г и 210 м<sup>2</sup>/г соответственно.

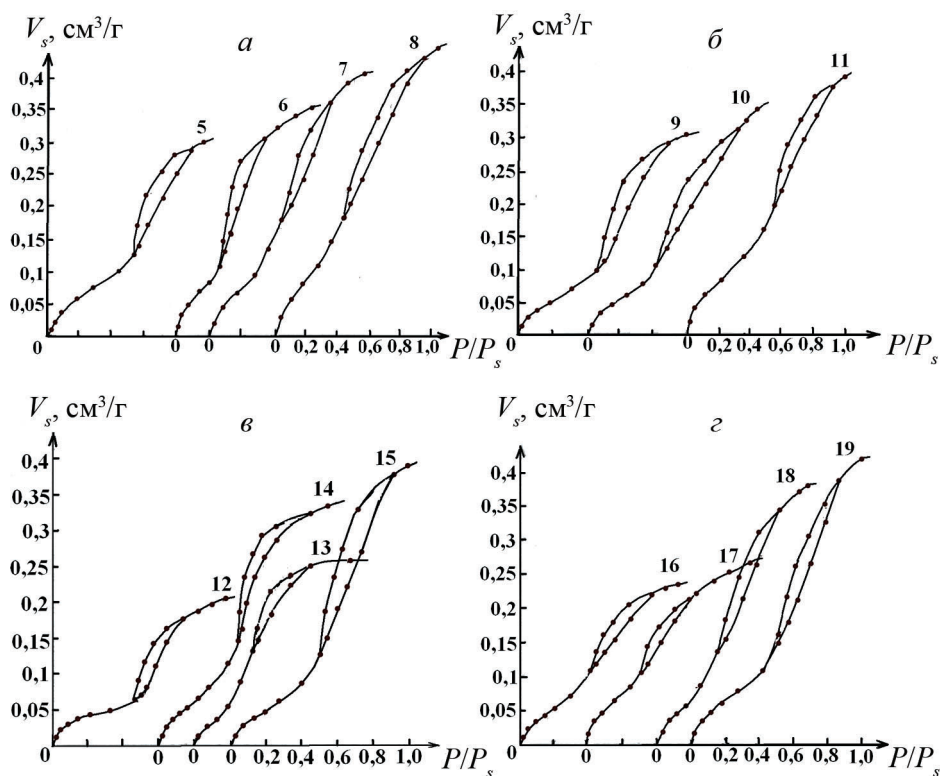


Рис. 5.4. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  образцами гидроксидов магния (а, б) и железа (в, г).  
Номера изотерм соответствуют номерам образцов табл. 5.2

Аналогичная закономерность в изменении  $V_s$  и  $S_{\text{уд}}$  образцов наблюдается и при синтезе гидроксидов железа из растворов солей различных концентраций. Отмеченный характер изменения пористости образцов, полученных из растворов с различной концентрацией солей, обусловлен, по-видимому, тем, что гидроксиды, синтезированные из более концентрированных растворов, обладают крупнопористой структурой, которая, как известно, подвержена меньшим структурным изменениям под действием сил капиллярной контракции независимо от условий их сушки.

Безусловно, на формирование структуры и ее изменения в процессе сушки оказывает влияние форма частиц гидроксида. Хорошо известно, что коллоидные частицы иглообразной, пластинчатой и палочкообразной формы вследствие более низкой гидратации острия игл и ребер легко вступают во взаимодействие при столкновении с образованием прочного структурного каркаса. С ростом концентрации раствора вероятность таких результативных встреч частиц увеличивается, а соответственно возрастает и степень их взаимодействия. В результате формируются более крупнопористые по сравнению с гидроксидом алюминия образцы, структура которых сформирована из частиц

шарообразной формы, с хорошо развитой гидратной оболочкой, предотвращающей их взаимодействие [325]. При сушке гидроксида алюминия вследствие скопления частиц друг относительно друга формируются образцы с достаточно мелкопористой структурой.

Короче говоря, структура пористого материала зависит от многих факторов, каждый из которых проявляет себя или на стадии получения гидроксида, или при его сушке. Этим не исключается, что в определенных случаях каждый из них принимает участие в формировании структуры адсорбента на протяжении всего технологического цикла его получения. Поэтому для управления процессом структурообразования пористых материалов необходимо учитывать особенности получаемых гидроксидов и их поведение в процессе сушки. Это позволит максимально использовать возможности исходных компонентов при получении адсорбентов и катализаторов с заранее заданной пористой структурой.

Структура получаемых адсорбентов и катализаторов, как показано в работах [64, 182, 326], зависит от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, ультразвуковой обработки [75, 135, 327], температуры осаждения [74] и т. д. Однако сушка образцов в микроволновом поле существенно отличается от обычной сушки гидроксидов. Отличие данного метода в том, что нагрев влажного материала происходит достаточно интенсивно, в связи с чем скорость испарения во много раз превышает скорость переноса пара внутри пористого тела. Внутри высушиваемого тела возникает избыточное давление, которое в центре высушиваемого образца больше, чем на поверхности. Причина этого обусловлена более высокой температурой центральных слоев тела по сравнению с температурой вблизи и на поверхности. В результате возникает градиент давления, выполняющий роль движущей силы при переносе пара в процессе сушки.

Такой механизм переноса пара внутри высушиваемого материала – залог формирования однообразной пористой структуры по всему его объему, т. е. этот метод сушки позволяет стандартизировать синтез адсорбентов и катализаторов с заданными структурными параметрами. Судя по результатам сушки при микроволновом воздействии, напрашивается вопрос: насколько правомерно высказывание многих ученых о бутылкообразной форме пор и могут ли такие поры формироваться при осаждении гидроксидов или это результат их образования в процессе сушки? Ответ однозначен: процесс сушки гидроксидов – источник формирования колбообразных пор, подтверждением наличия которых является петля гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвями изотерм. Сушка гидроксидов в результате снижения поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости сужает петлю гистерезиса. При широкой петле гистерезиса кривая распределения объема пор по радиусам всецело зависит от размера горл пор, выступающих основной характеристикой структуры пористого тела. При этом равные объемы и радиу-

сы горл пор, независимо от размеров самих пор, при достижении относительного давления паров адсорбата ниже равновесного одновременно освобождаются от конденсата. При практическом использовании пористых тел необходимо учитывать геометрические размеры горл пор. Это обусловлено тем, что узкая часть поры определяет все диффузионные процессы, а соответственно скорость и результативность протекающих адсорбционных и особенно каталитических реакций.

### **5.5. Сублимационная сушка монтмориллонитовой глины и гидроксидов алюминия, железа, магния и марганца**

Среди различных способов сушки веществ сублимационный метод занимает особое место. Во-первых, он не связан с проявлением сил капиллярной контракции, во-вторых, осуществляется при относительно низкой температуре, в третьих, протекает независимо от поверхностного натяжения интермиллярной жидкости.

Структурообразующий эффект данного метода сушки веществ полностью зависит от размера кристаллов льда, образующегося во влажном материале в процессе его замораживания. При этом следует отметить, что способ замораживания имеет определяющее влияние на формирование пористой структуры вещества: при быстром замораживании, как правило, образуется мелкие кристаллики льда, в то время как при медленном замораживании формируются более крупные кристаллы льда. По данной причине в первом случае высушенный образец будет представлен более мелкопористой структурой, а во втором – более крупнопористой.

Учитывая данные обстоятельства, были проведены исследования по замораживанию набухших глинистых минералов монтмориллонита и нонтронита, а также некоторых гидроксидов металлов при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и температуре жидкого азота, образцы после сублимационной сушки подвергались адсорбционно-структурным исследованиям.

Структурные параметры полученных образцов определяли по сорбции паров азота (табл. 5.3). Анализ результатов таблицы показывает, что величина емкости поглощения монтмориллонитовой глины, замороженной при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с контрольными образцами увеличилась на  $0,093\text{ см}^3/\text{г}$ , а замороженной при температуре жидкого азота – на  $0,067\text{ см}^3/\text{г}$ . Структурные параметры образцов монтмориллонита, замороженных при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , как видно из данных таблицы, отличаются более высокими показателями, причина которых, как мы уже отмечали, связана с образованием кристаллов льда более крупных размеров. Подтверждением этому могут служить кривые распределения объема пор по радиусам (рис. 5.5), максимум на которых по сравнению с аналогичной кривой образцов, замороженных при температуре жидкого азота, смещен в область более крупных пор.

Таблица 5.3. Результаты адсорбционно-структурных исследований замороженных и сублимационно высушенных образцов

Образец	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Образец	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Монтмориллонит <sup>А</sup>	0,113	65	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>А</sup>	0,392	108
Монтмориллонит <sup>Б</sup>	0,201	82	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>Б</sup>	0,502	124
Монтмориллонит <sup>В</sup>	0,180	76	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>В</sup>	0,435	140
Нонтронит <sup>А</sup>	0,092	80	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>А</sup>	0,225	290
Нонтронит <sup>Б</sup>	0,124	92	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>Б</sup>	0,363	323
Нонтронит <sup>В</sup>	0,120	96	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>В</sup>	0,291	303
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>А</sup>	0,520	153	Mn(OH) <sub>2</sub> <sup>А</sup>	0,169	26
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>Б</sup>	0,719	161	Mn(OH) <sub>2</sub> <sup>Б</sup>	0,273	93
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>В</sup>	0,548	165	Mn(OH) <sub>2</sub> <sup>В</sup>	0,199	82

Примечание. А – исходный образец, Б – образец, замороженный при –20 °С, В – замороженный при –178 °С.

Иначе говоря, способ замораживания набухшей монтмориллонитовой глины по-разному сказывается на раздвижении пакетов ее кристаллической решетки, а соответственно и на величине сорбционной емкости. Аналогичная картина наблюдается и при замораживании нонтронита и гидроксидов металлов.

Результаты рентгеноструктурного анализа сублимационно высушенных глин, замороженных при различных температурах, представлены в табл. 5.3 и на рис. 5.6. Эти данные показывают, что образцы глины, замороженные при температуре жидкого азота и при –20 °С, сопровождаются различным

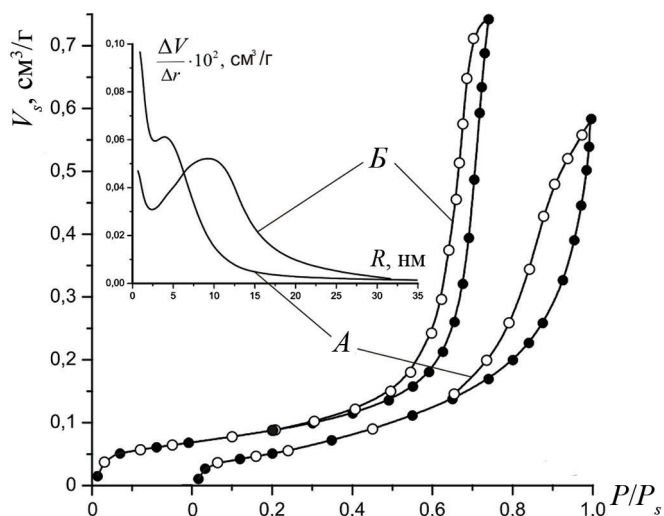


Рис. 5.5. Изотермы низкотемпературной сорбции-десорбции азота и кривые распределения диаметра пор образца Mg(OH)<sub>2</sub>, замороженного при –20 °С (А) и образца Al(OH)<sub>3</sub>, замороженного при –20 °С (Б)

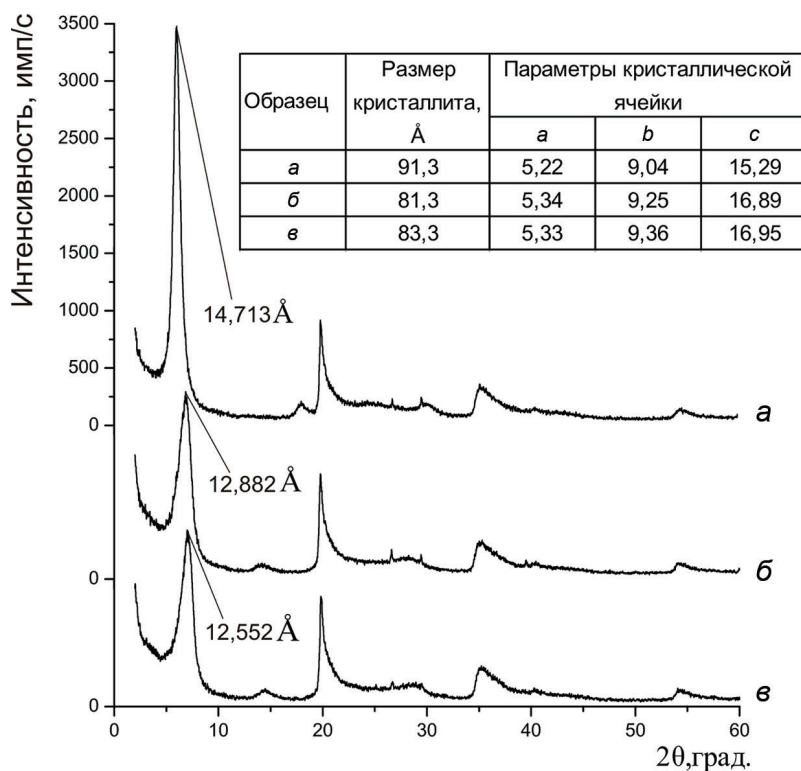


Рис. 5.6. Дифрактограммы образцов монтмориллонитовой глины: *а* – исходный образец монтмориллонитовой глины, *б* – образец, замороженный при  $-20^{\circ}\text{C}$ , *в* – замороженный в жидком азоте ( $-195^{\circ}\text{C}$ ). Цифры на графиках соответствуют межплоскостным расстояниям, рассчитанным по уравнению Вульфа–Брегга

изменением параметров кристаллической решетки глинистого минерала. При этом наибольшие изменения структуры монтмориллонита и нонтронита наблюдаются при промораживании их при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ . Причина данных структурных изменений связана с механизмом замораживания образцов и формирования кристаллического льда в объеме образца.

Различие быстрого и медленного методов замораживания состоит в том, что при быстром замораживании кристаллы льда мгновенно образуются по всему объему замораживаемого вещества. В данном случае исключаются процессы, свойственные образованию кристаллов льда, наблюдаемые при медленном замораживании.

В работах [327, 328] изучено действие замораживания гидроксидов металлов на структуру получаемых пористых материалов. Показано, что сорбционная емкость образцов после их промораживания заметно выше исходной. Причина данных различий, как уже отмечали [327], состоит в том, что между температурой промораживания гидрогеля и пористостью получаемого твер-

дого тела существует четкая связь: с понижением температуры промораживания гидрогеля сорбционная емкость образцов падает [329].

Авторы работы [330], изучая процесс вымораживания воды гелей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и т. д., предположили, что при замораживании указанных коагулянтов имеют место два механизма вымораживания воды: первый осуществляется путем пленочной диффузии воды из слоя коагулянта к поверхности растущей ледяной фазы [331], второй – путем зарождения центров кристаллизации воды непосредственно внутри пор между частицами в пространственной сетке коагулянта.

На основании проведенных исследований механизм процесса вымораживания гидроксидов металлов можно представить следующим образом: кристаллизация льда начинается у стенок сосуда по достижению температуры, соответствующей началу замерзания раствора. По мере образования льда граница его распространения в глубь образца не является плоской, а наоборот, гидроксид постепенно прорастает дендритами или иглами льда. Иначе говоря, вследствие роста последних, гидроксид постепенно сжимается, а выделившаяся из них межмицеллярная вода вновь замораживается (основной силой, вызывающей сжатие геля, является увеличение объема льда при затвердевании воды).

Затвердевание раствора в прослойках между частицами гидроксида зависит от температуры его замораживания. При этом следует отметить, что степень промораживания коагулянтов обуславливается гидрофильностью самого осадка. Очевидно, что чем выше гидратация частиц коагулянта, тем в меньшей степени происходит затвердевание жидкой фазы в осадке, что, естественно, сказывается на сжатии его частиц. Рост гидрофильности частиц гидроксида уменьшает влияние замораживания на их объем.

В связи с этим представляло интерес детально изучить характер изменений, происходящих в структуре геля при его замораживании. Это, с одной стороны, позволит оценить метод замораживания гидрогеля с его последующей сублимационной сушкой для получения пористых тел с заранее заданной структурой, а с другой – определить механизм и закономерности, по которым протекает процесс структурообразования геля, а также разработать мероприятия по увеличению эффективности метода.

Для исследования были взяты тщательно отмытые от солей гидроксиды алюминия, железа, магния и марганца. При этом учитывалось, что структура промороженных гидрогелей сильно зависит от степени разбавления раствора [328]. Исследования с указанными гидроксидами проводили при их влажности 80–82%. Это позволило сопоставить структурные параметры полученных образцов, а также оценить отличия, связанные с геометрической формой их частиц и типом их объемной упаковки. При этом следует отметить, что несмотря на необратимость ряда физико-химических процессов, происходящих при промораживании гидрогелей, изменяющих их физические свойства, химическая природа их поверхности и избирательность сорбции практиче-



ски не претерпевают изменений [332–334]. Это связано, по-видимому, с тем, что при замораживании гидрогелей их обезвоживание происходит в пределах той категории воды, которая слабо связана с основным веществом [335] и не оказывает существенного влияния на его гидроксильный покров, несущий основную ответственность за сорбцию ионов, основанную на их обмене с водородом ОН-групп [336–339].

Иная картина и механизм изменения структуры геля наблюдается при быстром замораживании, т. е. при очень низких температурах. Во-первых, в данном случае вследствие быстротечности процесса не происходит разделения смеси на гель и кристаллики льда. Во-вторых, образуется микрокристаллическая структура льда, которая равномерно распределена по всему объему геля. В результате расклинивающего действия кристалликов льда происходит изоляция частиц геля и увеличение дисперсности их агрегатов. В итоге такие гели после сублимационной сушки в некоторой степени изменяют величину сорбционной емкости и удельную поверхность. Это, с одной стороны, дает возможность в определенном интервале температур замораживания гидрогеля регулировать структуру получаемых пористых материалов, а с другой – путем введения в гель перед замораживанием структурообразующих добавок значительно увеличить эффективность данного метода и расширить его возможности.

Итак, проведенные исследования и полученные результаты показывают, что метод замораживания гидрогелей с последующей их сублимационной сушкой позволяют в достаточно широких пределах изменять их структурные параметры. При этом замораживании при температурах до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  обеспечивается наибольший результат структурных изменений, механизм которых достаточно подробно рассмотрен.

## **5.6. Формирование структуры дисперсных систем в процессе сушки**

Проведенные исследования и литературные данные о методах сушки дисперсных материалов показывают, что одной из главных причин изменения сорбционной емкости веществ в процессе сушки является действие сил капиллярной контракции и величины поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости.

Рост температуры сушки способствует увеличению общего объема пор и объема мезопор, объем тонких пор при этом заметно уменьшается. Поскольку пористая структура ксерогелей формируется в процессе сушки, т. е. определяется соотношением сил, действующих в противоположных направлениях: сжатием структуры силами капиллярной контракции и силами, противодействующими этому сжатию, зависящим от размера и формы частиц, наличия их агрегатов и прочности связи между частицами и агрегатами. Характер данных структурных изменений обусловлен следующими факто-

рами: а) уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, б) ростом температуры сушки и в) прочностью связей между частицами гидроксида.

Рядом авторов [62, 68, 340] показано, что в большинстве случаев уменьшение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости вызывает увеличение объема и радиуса пор, способствуя тем самым увеличению их прочности.

Наряду с этим следует отметить, что, помимо сказанного, на структуру ксерогеля оказывают влияние свойства высушиваемого материала. Так, например, гели, состоящие из «жестких частиц» (силикагель), препятствуют действию сил капиллярной контракции. Аналогичное действие оказывают и окристаллизованные осадки. Гидроксиды с «мягкими» частицами (гидрокси алюминия и др.) подвержены более сильным деформационным изменениям в процессе сушки, приводящим к формированию достаточно плотной упаковки частиц и образованию мелкопористой структуры.

Итак, с ростом температуры сушки, с одной стороны, уменьшается поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости, а соответственно и деформация частиц геля, а с другой – образуются образцы с более высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью [78, 341]. К аналогичному результату приводят увеличение глубины синергизма аморфных гелей или степень окристаллизованности их осадков и ряд других факторов, способствующих увеличению размера элементов структуры и росту прочности связи частиц внутри агрегатов, уменьшая тем самым деформацию их в процессе сушки. Данные изменения структуры гидрогелей, приводят к увеличению сорбционного объема и размера пор.

При этом характерно, что практически во всех методах сушки величина удельной поверхности часто существенно уменьшается. Причина данных изменений, как показали адсорбционные и электронно-микроскопические исследования [61, 342–344], обусловлена растворением вещества в местах наибольшей кривизны (мелкие частицы, шероховатая поверхность частиц) с последующим осаждением его в местах отрицательной кривизны (контакты между глобулами, т. е. частицами) и на поверхности крупных частиц.

Вследствие этого в единице массы вещества уменьшается общее число частиц, увеличивается размер пор, сорбционный объем, сокращается величина удельной поверхности. Скорость протекания данных изменений определяется дисперсностью частиц: чем больше в высушиваемом образце мелких частиц, тем интенсивнее происходит массоперенос вещества мелких частиц на поверхность более крупных. Данный процесс наиболее полно протекает с увеличением времени сушки. При этом, как показано в работах [79, 80], скорость зарастания мест контакта частиц больше, чем скорость переконденсации вещества на поверхности более крупных частиц.

Поэтому все факторы, поддерживающие растворимость высушиваемого вещества, такие, как карбонаты, ускоряют процесс растворения кремнезема, в то время как кислые соли, наоборот, замедляют скорость его протекания.

В работе [345] показано, что наибольшую каталитическую активность указанные соли проявляют при низкой температуре.

В случае оксида алюминия, обладающего более основными свойствами, аналогичное влияние оказывают основные соли. Поэтому для получения гидроксидов с максимальной поверхностью необходимо осаждение гидроксидов проводить в условиях, возможно, меньшей растворимости и быстро сушить при невысоких температурах, желательно в вакууме или при интенсивном отводе водяных паров.

Формирование пористой структуры ксерогеля в процессе сушки определяется соотношением сил капиллярной контракции первичной структуры тела и ее сопротивления этому сжатию. Поэтому все факторы, обуславливающие уменьшение сил сжатия и увеличивающие прочность структуры геля, приводят к росту объема и радиуса пор [9–11].

Для более детального рассмотрения процессов, протекающих при сушке, рассмотрим механизм формирования пористой структуры дисперсных тел. Из литературных данных известно, что в процессе сушки в устьях пор, образованных частицами гидрогеля, возникают мениски, в результате чего появляются силы капиллярной контракции, действие которых зависит от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости  $\sigma_{ж}$ , угла смачивания поверхности геля ( $\cos\Theta$ ) и радиуса кривизны мениска жидкости в капилляре ( $r_{ж}$ ). Зависимость между этими величинами имеет следующий вид :

$$f_0 = \frac{2\sigma_{ж} + \cos\Theta}{r_{ж}} S_c,$$

где  $f_0$  – сила капиллярной контракции, приложенная к одной глобуле перпендикулярного сечения  $S_c$ .

Из уравнения видно, что с ростом плотности упаковки частиц высушиваемого образца, т. е. с уменьшением  $r_{ж}$ , силы капиллярной контракции возрастают. Аналогичное влияние оказывает и увеличение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, а также угла смачивания поверхности высушиваемого вещества непосредственно связанный с уплотнением его структуры.

Безусловно, на всякое действие существует противодействие, оказывающее сопротивление силам капиллярной контракции: это прочность контактов между частицами геля, препятствующее сжатию структуры гидрогеля. В данном случае наиболее прочными являются окристаллизованные гели, а наиболее слабыми – коагуляционные контакты между его частицами [346].

Формирование контактов между частицами геля связано не только с сушкой, но и с его предварительными стадиями, связанными с условиями получения гидроксидов, такими, как влияние диэлектрической проницаемости среды [270–348], температуры [207, 221, 349–351], магнитного поля [172, 352–354],

старения [62, 75, 355, 356], наличия в системе частиц с различной дисперсностью или наличие молекулярно растворенного вещества, вызывающего зарождение мест контакта между частицами геля. В результате в структуре геля образуются прочные агрегаты частиц, препятствующие действию сил капиллярной контракции. Результаты исследования Д. В. Тарасовой и др. [357] подтверждают сказанное.

Итак, краткий обзор литературных данных по формированию пористой структуры коллоидных дисперсных систем в процессе сушки позволяет разделить этот процесс на три этапа, каждый из которых вносит свой вклад в структурообразование синтезируемых пористых тел. Отличие этапов друг от друга обусловлено энергией связи влаги с высушиваемым материалом, удаление которой в процессе сушки сопровождается структурными изменениями, связанными с уплотнением объемной упаковки частиц вещества, формированием пористой структуры и удельной поверхности.

Механизм сушки в значительной степени определяется формой связи влаги с материалом : чем прочнее эта связь, тем труднее протекает процесс сушки.

П. А. Ребиндером [358] предложена следующая квалификация форм связи влаги с материалом: химическая, физико-химическая и физико-механическая. Химически связанная влага наиболее прочная и может быть удалена только при нагревании материала до высокой температуры. В процессе сушки удаляется, как правило, только влага, связанная с материалом физико-химически и механически. Физико-химическая связь объединяет два вида влаги, отличающиеся прочностью взаимодействия с материалом: адсорбционно и осмотически связанную влагу (влага набухания). Адсорбционная влага требует для своего удаления значительно больше энергии, чем влага набухания.

Первый этап сушки характеризуется удалением влаги, мало связанной с поверхностью высушиваемого материала, т. е. физико-механической формой связи влаги. Удаление этой влаги сопровождается уплотнением элементов структуры вещества, исключая их взаимосвязь друг с другом, но при этом не исключено, что в случае наличия анизотропных частиц возможны некоторые межчастичные контакты, а также увеличение концентрации растворенного вещества вокруг контакта частиц. Иначе говоря, данный этап сушки не сопровождается заметным изменением структуры вещества связанного с образованием жесткого каркаса, состоящего из частиц вещества прочно связанных между собой.

Второй этап сушки сопровождается удалением воды адсорбированной поверхностью частиц вещества и воды, находящейся в капиллярах его структуры. Данный этап сушки несет основную ответственность за формирование пористости получаемого образца и его удельную поверхность. Дело в том, что удаление адсорбированной влаги с поверхности частиц вещества создает благоприятные условия для их взаимодействия друг с другом, укрепления контактов между частицами за счет массы растворенных микрочастиц и шероховатости поверхности более крупных частиц.

При удалении влаги из микрокапилляров вследствие действия сил капиллярной контракции происходит уплотнение элементов структуры высушиваемого материала и является завершающей стадией структурообразования.

Третий этап сушки связан с удалением химически связанной влаги. Это завершающая стадия, протекающая при практически образовавшемся прочном структурном каркасе образца, вследствие чего удаление данного вида влаги весьма незначительно сказывается на изменении его структурных параметров.

Итак, краткий обзор некоторых методов сушки материалов, широко используемых в практике, дает определенное представление о механизме процессов, протекающих при сушке и характере их структурообразования. Сушка при получении адсорбентов и катализаторов несет определенную ответственность за развитие пористой структуры высушиваемого материала, за форму и размер пор, характер распределения их объема по радиусам и т. д. Иными словами, правильный выбор режима сушки коллоидных дисперсных веществ – залог получения активных пористых материалов.

**6.1. Введение**

Среди многообразия различных методов получения пористых тел с заданной структурой и размером пор особое место занимает метод темплатного синтеза. Метод заключается в гидролизе и поликонденсации соединений, содержащих целевые атомы металлов, в присутствии органических темплатов (мицелл, поверхностно-активных веществ (ПАВ), либо растворов полимеров и эмульсий полимеров в водных средах). Образующиеся в ходе гидролиза и поликонденсации полигидроксокомплексы, которые организуются вокруг мицелл ПАВ или коллоидных частиц эмульсии, а после удаления органической фазы образуется материал с соответствующей формой и упорядоченным размером пор.

Темплат или шаблон является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию полости такого же размера и формы, как, например, органическая мицелла.

Так, например, окисдные мезопористые материалы получают путем гидролиза прекурсоров (органических, комплексных или неорганических соединений), содержащих целевые атомы металлов и неметаллов в растворах. При этом большую роль играет равномерность распределения темплатов по объему образца, исключающих образование ассоциатов частиц или их скопление в отдельных участках, которые являются источником образования пестропористой структуры.

Помимо темплатного метода регулирования пористой структуры твердых тел, существуют и другие методы развития их структуры, особенно глинистых минералов (монтмориллонита и др.), с подвижной кристаллической решеткой.

Не исключено, что в ближайшем будущем нас ожидает ряд новых, эффективных методов формирования пористой структуры твердых тел, которые откроют новые горизонты в данной области исследования.

**6.2. Темплатный синтез силикагелей и исследование их свойств**

В настоящее время известен ряд достаточно эффективных методов регулирования пористой структуры получаемых адсорбентов и катализаторов [359–363], существенно расширяющих возможности их использования в различных сорбционных и каталитических процессах.

В данной работе рассмотрен темплатный метод синтеза силикагеля, зависимость его пористой структуры от природы темплата, метода его введения в структуру синтезируемого силикагеля и способа удаления из модифициро-

ванного образца. Этот метод в зависимости от размера частиц темплата и полноты его удаления из структуры исследуемого материала позволяет регулировать емкость поглощения в достаточно широких пределах.

Темплатный метод в настоящее время широко используется при получении угольных адсорбентов [364, 365], регулировании структуры природных алюмосиликатных адсорбентов, получаемых на основе глинистого минерала монтмориллонита [366], а также для регулирования структуры силикагелей [367–372].

Учитывая особенности синтеза силикагеля, нами разработан весьма эффективный метод его синтеза и регулирования структуры. Суть метода состоит в том, что в щелочной раствор силиката натрия вводится определенное количество алюминината или цинката натрия и после тщательного перемешивания с помощью раствора  $H_2SO_4$  осаждается гель кремниевой кислоты при pH 5,5. Образующийся соосажденный осадок представлен гелями кремниевой кислоты и гидроксида алюминия или цинка. Синтезированный продукт после часового старения под маточным раствором отмывали от электролита, сгущали на фильтре, формовали в экструдере и высушивали на воздухе. С целью удаления гидроксидов – модификаторов (алюминия, цинка) ксерогель обрабатывали раствором серной кислоты до полного отсутствия его ионов в элюате. Такой метод модифицирования  $SiO_2$ , как показали адсорбционно-структурные исследования, позволил существенно расширить возможности синтеза силикагелей с заранее заданной пористой структурой.

Результаты исследования показали, что образцы  $SiO_2$ , полученные в присутствии 10–30% гидроксидов алюминия или цинка, обладают более высокими структурными характеристиками по сравнению с аналогичными характеристиками исходных образцов (табл. 6.1 и рис. 6.1). При этом с ростом содержания модификатора в составе образца от 10 до 30% емкость поглощения силикагеля и его поверхность увеличиваются, а затем при получении образца в присутствии 35% гидроксида алюминия несколько снижаются. Причина этого, как показывают кривые распределения объема пор по радиусам, обусловлена ростом объема более крупных пор. Это обстоятельство уже само по себе заслуживает внимания, так как однородность пористой структуры представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при решении задач, связанных с очисткой веществ от различных примесей и при использовании силикагеля в качестве носителя в катализе. Наряду с этим следует отметить, что форма и размер частиц гидроксида-модификатора накладывает свой отпечаток на структурные параметры получаемого силикагеля.

Таблица 6.1. Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов

Номер образца	Наименование образца	Содержание модификатора, %	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	$SiO_2$ исходный	–	0,30	190
2	$SiO_2 + Zn(OH)_2$	10	0,31	295
3	$SiO_2 + Zn(OH)_2$	15	0,45	454
4	$SiO_2 + Zn(OH)_2$	20	0,70	450



Номер образца	Наименование образца	Содержание модификатора, %	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
5	SiO <sub>2</sub> + Zn(OH) <sub>2</sub>	25	0,65	355
6	SiO <sub>2</sub> + Zn(OH) <sub>2</sub>	30	0,60	307
7	SiO <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	10	0,34	203
8	SiO <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	15	0,47	252
9	SiO <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	20	0,57	303
10	SiO <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	30	0,72	371
11	SiO <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	35	0,59	319
12	SiO <sub>2</sub> + Zn(OH) <sub>2</sub> образец отмыт от солей	20	0,37	74

Механизм модифицирования структуры получаемого образца, с одной стороны, связан со структурой кремнегеля, а с другой – зависит от присутствия модифицирующего агента. Иначе говоря, структурообразование из шарообразных частиц кремнегеля и гидроксида алюминия с аналогичной формой частиц и влияние их на пористую структуру смешанной системы зависит от состава смеси как на стадии осаждения гидроксидов, так и в процессе их созревания и обезвоживания. Не исключено, что совместное осаждение гидроксидов кремния и алюминия сопровождается изменением размера глобул, что неизбежно связано с характером образуемой пористости и удельной поверхности получаемых образцов. Причина данных изменений может быть обусловлена влиянием компонентов смеси на процесс их структурообразования [359–361], а также образованием фазы твердых растворов или химических соединений с иными структурными параметрами, отличающимися от индивидуальных компонентов [362, 363]. При выпадении в осадок кремнегеля

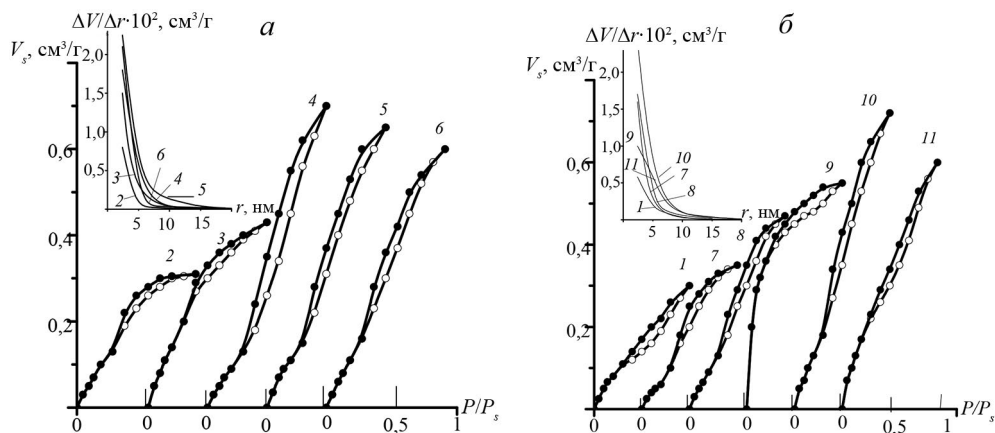


Рис. 6.1. Изотермы сорбции паров CCl<sub>4</sub> силикагелем, модифицированным гидроксидами цинка (а) и алюминия (б). Номера изотерм соответствуют номерам образцов табл. 6.1

с отрицательно заряженными коллоидными частицами и гидроксида металла с положительным зарядом частиц происходит их коагуляция, при этом золь одного из компонентов смеси препятствует росту глобул кремнезема и замедляет кристаллизацию гидроксида.

Для исследования структурных характеристик был синтезирован ряд осажженных образцов гидрогеля кремния, содержащего в своем составе 20 мас. % гидроксида цинка. Полученный осадок, не отмытый от водорастворимых солей маточного раствора и содержащий гидроксид-модификатор, высушивался, а затем был разделен на три части, одна из которых подвергалась адсорбционно-структурным исследованиям. Вторая отмывалась водой от электролита и подвергалась аналогичным исследованиям, а третья – вначале отмывалась от солей водой, а затем раствором серной кислоты от гидроксида-модификатора. После чего были изучены структурные характеристики полученных образцов. Это позволило определить характер изменения структуры получаемых образцов в зависимости от присутствия солей и гидроксидов металлов, а также их вклад в формирование пористой структуры получаемого силикагеля.

Проведенные адсорбционно-структурные исследования и полученные результаты (табл. 6.1 и рис. 6.2) показывают, что образцы первого варианта, содержащие соли и гидроксид металла, обладают низкими сорбционными характеристиками. По-видимому, присутствующие примеси в составе силикагеля заполняют его межчастичное и межагрегатное пространство, уменьшая тем самым его сорбционную емкость и удельную поверхность. Структура силикагеля состоит из сросшихся и контактирующих между собой сферических частиц, образующих твердый скелет, архитектура которого может изменяться под действием многих внешних факторов [363, 373–380].

После удаления солей путем промывки образца его сорбционная емкость и удельная поверхность заметно увеличиваются. Так, сопоставление сорбционных емкостей образцов, не отмытых и отмытых от солей, показывает, что разница между ними составляет 0,12 см<sup>3</sup>/г, что обусловлено, с одной стороны, объемом, занимаемым в структуре образца солью, а с другой – различием удельных масс соли (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и силикагеля. И, наконец, при удалении из состава силикагеля промывкой раствором кислоты модифицирующего агента (темплата), его сорбционная емкость и удельная поверхность увеличились соответственно на 0,330 см<sup>3</sup>/г и 376 м<sup>2</sup>/г. При этом

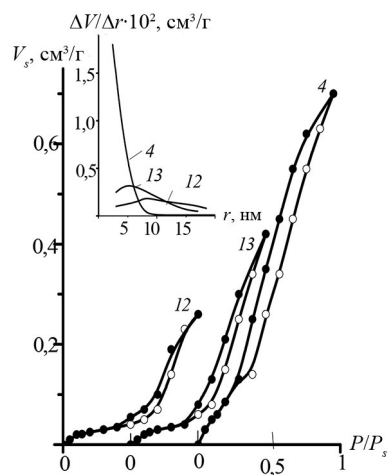


Рис. 6.2. Изотермы сорбции паров CCl<sub>4</sub> силикагелем, модифицированным гидроксидом цинка. Номера изотерм соответствуют номерам образцов табл. 6.1

кривая распределения объема пор по радиусам смещается в область более крупных пор.

Наряду с этим следует отметить, что дисперсность и форма частиц темплата накладывают свой отпечаток на структурные параметры получаемого силикагеля. Так, при соосаждении кремнегеля с гидроксидом алюминия образуются мицеллы алюмосиликагеля, представляющие собой сферические образования – глобулы [359–361], от плотности упаковки которых зависит пористая структура образца. Несколько иная картина наблюдается при получении цинксиликагеля, составные компоненты которого представлены частицами различной формы: шарообразные (кремнегель) и эллипсоидные (гидроксид цинка). Подобная смесь разнообразных частиц формирует структуру, которая заметно отличается от упаковки шарообразных частиц. Не исключено, что в данном случае частицы гидроксида цинка адсорбируются поверхностью кремнезема, что замедляет процесс его старения.

Удаление модифицирующего компонента из алюмо- и цинксодержащих образцов, как показали результаты адсорбционно-структурных исследований, по-разному влияет на изменение структурных параметров силикагеля. Так, например, при удалении гидроксида алюминия, частицы которого равномерно распределены между частицами кремнезема, структурные параметры образца изменяются в меньшей степени, чем в случае гидроксида цинка, адсорбированного на поверхности частиц кремнезема, емкость поглощения и удельная поверхность которого достигает максимума при содержании гидроксида цинка 15–20 мас. % (табл. 6.1). При этом силикагели имеют более мелкопористую структуру, свидетельствующую о стабилизирующем действии гидроксида цинка [374]. Иначе говоря, в данном случае сохраняется исходный размер частиц кремнегеля, упаковка которых под действием капиллярных сил формирует плотную, но доступную для молекул адсорбата структуру с низкой емкостью поглощения и высокой удельной поверхностью. Анализ результатов адсорбционно-структурных исследований показывает, что синтез силикагелей с использованием различных темплатов позволяет целенаправленно изменять их пористую структуру и величину поверхности в желаемом направлении. Это существенно расширяет масштабы использования силикагеля как в качестве адсорбента, так и в качестве инертного носителя многих катализаторов.

Итак, проведенные исследования показали, что в зависимости от природы темплата, а также формы, размера его частиц и их участия в структурообразовании образца адсорбционно-структурные параметры получаемых силикагелей претерпевают заметные изменения. При этом изменения структуры ограничено содержанием темплата (30 мас. %), после чего, по всей вероятности, происходит разрушение структуры самого силикагеля и уменьшение его структурных показателей.

### 6.3. Получение глинистосиликатных адсорбентов

Известно много методов активации природных алюмосиликатов, среди которых кислотный метод является преобладающим. Метод кислотной активации имеет ряд существенных недостатков, среди которых потеря до 25% глинистого вещества в процессе активации [381] и необходимость утилизации кислых отходов и промывных вод, что связано с большими дополнительными затратами. Все это существенно снижает его привлекательность. Позже ряд указанных недостатков активации глин устранен путем получения глинисто-гидроксидных адсорбентов [382].

Несмотря на это, ряд вопросов, связанных со свойствами получаемых адсорбентов на основе глин, остался открытым. Здесь же следует отметить, что полученные глинисто-гидроксидные адсорбенты представлены смесью активированной глины и гидроксидов металлов, что существенно изменяет химическую природу поверхности, сорбционную и каталитическую активность получаемых образцов.

Иначе говоря, монтмориллонитовая глина в процессе кислотной активации вследствие нарушения кристаллической структуры и частичного удаления из ее состава, главным образом алюминия, теряет не только свою подвижность и естественную способность к набуханию в полярных растворителях, но и химическую природу поверхности. Дело в том, что объем межпакетного пространства кристалла монтмориллонита в зависимости от степени его раздвижения способен в разы увеличить емкость поглощения и удельную поверхность. В связи с этим разработка новых, энергосберегающих методов активации монтмориллонитовых глин является одной из основных задач для получения дешевых и высокоактивных минеральных адсорбентов с регулируемой емкостью поглощения и удельной поверхностью.

Суть метода базируется на учете свойств монтмориллонитовых глин и выборе нетрадиционного «холодного» метода их активации, учитывающего набухание глин и присутствие компонентов, расклинивающих межпакетное пространство кристаллической решетки монтмориллонита [383–386]. В качестве такого расклинивающего агента нами использован 5 и 10%-ные растворы силиката натрия. С их помощью было приготовлено несколько глинистосиликатных смесей, содержащих силикат натрия от 5 до 80 мас. % к массе глины в пересчете на  $\text{SiO}_2$ . Продолжительность набухания глины составляла 2 ч. По истечении данного времени образцы были нейтрализованы 10%-ной серной кислотой до pH 5. Полученный осадок тщательно отмывали от солей на вакуум-фильтре, формовали в виде цилиндрических гранул, высушивали 24 ч на воздухе, после чего прокаливали в сушильном шкафу при температуре 200 °C. Образцы монтмориллонитовых глин, обработанные таким образом, исследовались с помощью адсорбции азота объемным методом на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 MP. Кривые распределения объема пор по диаметрам и изотермы сорбции изученных образцов представлены в табл. 6.2

и на рис. 6.3. Анализ результатов таблицы и рисунка показывает, что сорбционная емкость и удельная поверхность образцов глины, набухшей в указанных растворах силиката натрия, заметно отличаются друг от друга. Дальнейший контакт глины с раствором  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , как показали исследования, не дает сколь-нибудь положительного эффекта.

**Таблица 6.2. Адсорбционно-структурные характеристики монтмориллонитовой глины, модифицированной частицами  $\text{SiO}_2$**

Номер образца	Содержание $\text{SiO}_2$ в составе глинистого образца, мас. %	Скорость осаждения	Время активации, ч	$S_{\text{уд}}$ (BET), м <sup>2</sup> /г	$V_s$ (single point), см <sup>3</sup> /г
1	0	—	—	48	0,106
2	5	Медленно	—	100	0,125
3	5	Медленно	0,5	117	0,143
4	5	Быстро	—	74	0,108
5	5	Быстро	0,5	152	0,154
6	10	Медленно	—	194	0,221
7	10	Быстро	—	190	0,193
8	10	Медленно	0,5	182	0,206
9	10	Быстро	0,5	194	0,181
10	10	Медленно	1	172	0,209
11	10	Медленно	2	160	0,217
12	30	Медленно	—	156	0,112
13	30	Быстро	—	143	0,104
14	50	Медленно	—	151	0,108
15	50	Быстро	—	153	0,105
16	80	Медленно	—	72	0,101
17	80	Быстро	—	66	0,097

При этом следует отметить, что продолжительность набухания глины в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а также рост содержания силикагеля в составе глинистого образца выше 10 мас. %, как следует из данных табл. 6.2, не способствует росту сорбционной емкости и удельной поверхности получаемых пористых тел. Так, например, величина емкости поглощения и удельной поверхности образцов глины, набухших в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , соответственно равны 100 м<sup>2</sup>/г и 0,125 см<sup>3</sup>/г, в то время как в 10%-ном растворе аналогичные показатели составили 194 м<sup>2</sup>/г и 0,221 см<sup>3</sup>/г. Рост структурных параметров монтмориллонитовых глин, как уже было отмечено, обусловлен расклиниванием пакетов кристаллической решетки глинистого минерала частицами  $\text{SiO}_2$ , механическая прочность которых препятствует ее сжатию в процессе сушки, что подтверждают и результаты рентгеноструктурных исследований (рис. 6.4). Очевидно, в этом случае силикагель и глинистый материал образуют общую пористую структуру, существенно отличающуюся как от структуры глинистого минерала, так и силикагеля. Силикагель в данном случае выполняет роль расклинивающего агента, не проявляя собственных структурных осо-

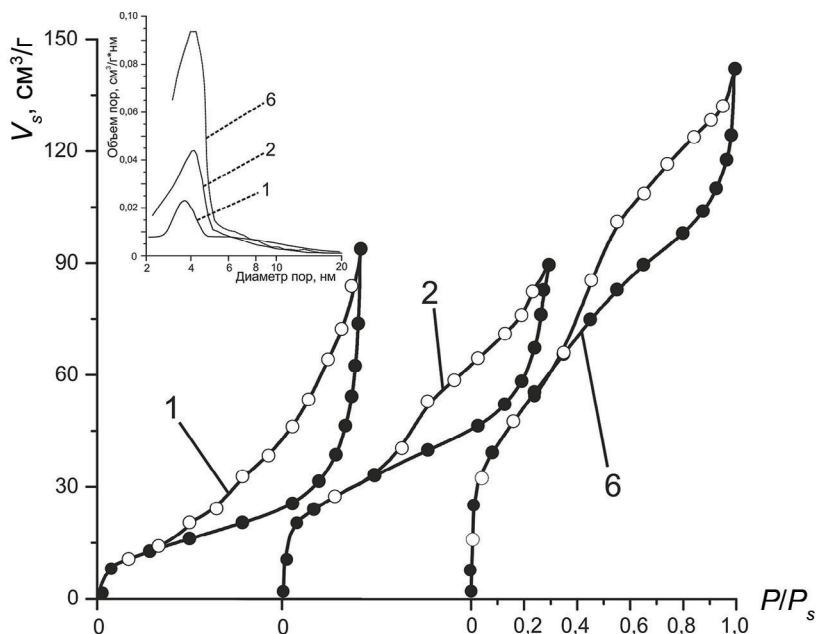


Рис. 6.3. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и кривые распределения диаметра пор глиносиликатных образцов. Номера у изотерм и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов табл. 6.2

бенностей. Дальнейший рост количества силикатного компонента в составе глинистого образца сопровождается уменьшением его структурных параметров.

Причин здесь несколько: во-первых, в межпакетном пространстве кристаллов монтмориллонита увеличивается содержание частиц  $\text{SiO}_2$ , сокращающих внутрикристаллический объем глинистого минерала, во-вторых, образующийся силикагель совместно с частицами монтмориллонита формирует достаточно плотную упаковку, в которой глинистые частицы заполняют пространство между цепями силикагеля. Свидетельством тому могут служить данные таблицы и рисунков, из которых видно, что удельная по-

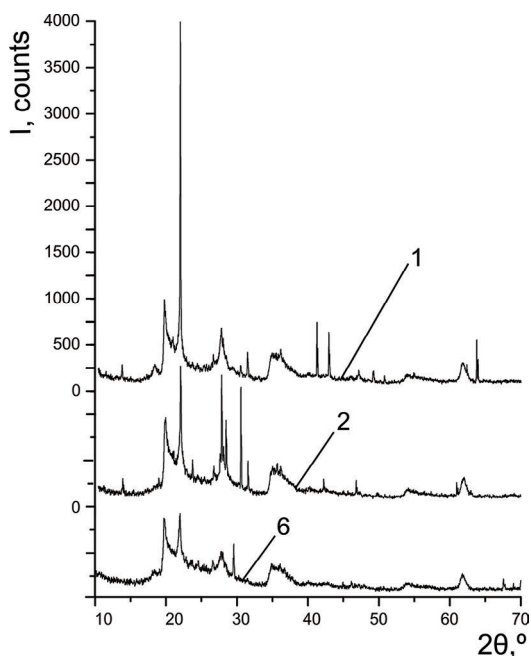


Рис. 6.4. Результаты рентгенфазового исследования глиносиликатных образцов. Номера у графиков соответствуют номерам образцов табл. 6.2

верхность и сорбционная емкость образцов проходят через максимумы при обработке глины 10%-ным раствором силиката натрия, содержащим 10 мас. %  $\text{SiO}_2$  по отношению к массе глины. Наоборот, дальнейший рост количества силикагеля в составе образца по указанной причине не способствует развитию его структуры (рис. 6.3).

Наряду с этим следует отметить, что метод осаждения силикагеля оказывает влияние на пористость получаемых образцов. Так, например, при быстром осаждении силикагеля формируются образцы с более низкой удельной поверхностью и сорбционной емкостью, что связано с формированием более однородно-пористой структуры и более низким содержанием микропор, что подтверждают кривые распределения объема пор по диаметрам (рис. 6.5).

Учитывая, что глинистосиликатные образцы теряют способность набухать при контакте с водой, это позволяет использовать их для очистки водных и полярных сред, что создает ряд преимуществ при их практическом использовании.

Попутно следует отметить, что указанный метод получения глинистосиликатных образцов открывает путь для использования других глинистых минералов монтмориллонитовой группы, таких как сапонит, гекторит, волконскоит, нонтронит, бейделлит. Не исключено, что среди них найдется место и галлуазиту, содержащему частицы палочкообразной формы, расположение которых между глобулами силикагеля не будет нарушать его структуру.

Наряду с изучением расклинивающего действия  $\text{SiO}_2$  на кристаллическую структуру монтмориллонита исследовано и влияние на этот процесс актива-

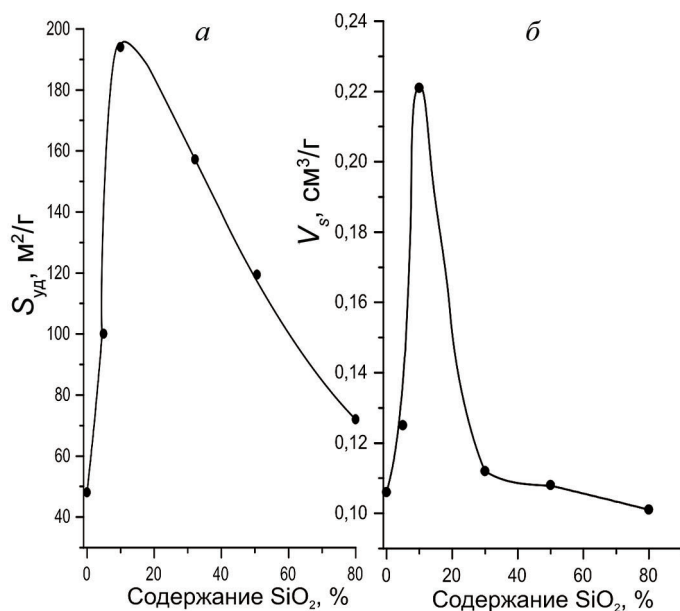


Рис. 6.5. Изменение удельной поверхности (а) и сорбционной емкости (б) образцов в зависимости от процентного содержания  $\text{SiO}_2$  в их составе



ции глинистого минерала в указанных растворах силиката натрия на протяжении 0,5, 1 и 2 ч.

Сопоставление структурных параметров образцов, модифицированных 5- и 10%-ными растворами силиката натрия, показывают, что увеличение их сорбционной емкости и удельной поверхности обеспечена главным образом за счет расклинивающего действия  $\text{SiO}_2$  кристаллической решетки глинистого минерала и лишь несколько процентов за счет гидроксидов, полученных вследствие растворения компонентов глины во время ее активации при 100 °C на протяжении 30 мин. Это говорит о том, что для получения активных адсорбентов на основе природного монтмориллонита достаточно модифицирования его структуры соответствующими компонентами расклинивающими пакеты кристаллической решетки.

Увеличение времени активации образцов до 2 ч, как показали исследования, не способствует росту их структурных параметров, а наоборот, вследствие отсутствия свободной щелочи в растворе направлено на объемное уплотнение элементов их структуры и межпакетного пространства, т. е. на некоторое уменьшение величин  $S_{\text{уд}}$  и  $V_s$ .

Итак, отметим, что раздвижение пакетов кристаллов монтмориллонита можно регулировать путем подбора подпорок, различающихся размером и обладающих достаточной механической прочностью. Эластичные подпорки, например многие гидроксиды металлов, малоэффективны для этой цели, так как не обеспечивают максимального развития структуры монтмориллонитовых глин. Помимо самого модифицирующего агента, необходимо тщательно подобрать его концентрацию в растворе. При высокой его концентрации в растворе межпакетное пространство кристаллов глинистого минерала будет заполнено частицами модификатора, уменьшая тем самым сорбционную емкость получаемого образца.

#### **6.4. Темплатный синтез и его роль в формировании структуры твердых тел**

Темплатный синтез пористых материалов – один из наиболее перспективных современных методов получения пористых материалов с порами заданного размера и формы. В более широком смысле под темплатным синтезом подразумевают процессы, протекающие под действием факторов управления структурой с помощью своеобразного шаблона-темплата, представленного в виде наночастиц определенной формы и размера. В качестве таких частиц могут быть использованы пористые оксидные материалы или полимерные матрицы. При этом пористая матрица является темплатом, задающим не только форму и размер наночастиц, но и их пространственное расположение.

Применение темплатного синтеза в золь–гель технологии насчитывает уже более 30 лет: первая статья на эту тему была опубликована в 1949 г., после чего появилось большое число работ, посвященных темплатному синтезу органи-

ческих, неорганических и гибридных материалов с определенной, направленно полученной морфологией.

Темплат, или шаблон является центром, вокруг которого формируются структурные единицы матрицы и каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами ПАВ в растворах, а также различные хелатные комплексы и полученные на их основе координационные соединения с самыми разнообразными би- и полидентантными органическими лигандами и т. д.

Итак, темплатный синтез – это процесс комплексообразования, в котором ион металла с определенной стереохимией и электронным состоянием выступает в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов, синтез которых при отсутствии иона металла либо затруднен или вообще не может быть реализован.

Темплаты по характеру своего действия могут быть условно разделены на две большие группы: ковалентно и нековалентно связанные.

К первой группе темплатов относят металло- и кремнийорганические соединения, содержащие объемные органические группы, например октадецилтриметоксисилан. Эти темплаты используются для синтеза мезопористого оксида кремния. К нековалентно связанным темплатам относятся органические молекулы, которые взаимодействуют с полигидроксокомплексами и матрицей посредством электростатических ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. В зависимости от природы молекул их подразделяют на следующие группы:

- анионные, например, сульфокислоты ( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{H}$ ), фосфаты ( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) и карбоновые кислоты ( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ );
- катионные, например, различные соли алкиламмония или алкилпиридиния;
- неионные (первичные амины в щелочной или нейтральной среде, биополимеры, эфиры  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8$ ).

Механизм действия указанных темплатов в литературе достаточно подробно рассмотрен и в практике широко используется в настоящее время [387–398]. Темплатный метод регулирования пористой структуры синтезируемых твердых тел представлен тремя направлениями: твердый дисперсный темплат, высокомолекулярные водорастворимые полимерные вещества и поверхностно-активные соединения. Каждый из данных темплатов выполняют свою строго заданную функцию, а по характеру структурирующего действия отличаются друг от друга.

Рассмотрим особенности каждого из указанных направлений темплатно-структурообразующего действия и их эффективность при формировании пористости полученных твердых тел. Итак, твердые темплаты, несмотря на их кажущуюся простоту эффект их действия не столь прост, так как процесс терморазложения темплата протекает в несколько стадий, которые играют определенную роль при формировании пористости образца.

Первая стадия – термическая деструкция органических темплатов, сопровождающаяся, как правило, выделением газов до образования угля. Характер-

ной особенностью этой стадии является скорость и метод нагрева образца. Дело в том, что быстрый нагрев темплата создает проблему с оттоком газов, интенсивность выделения которого создает дополнительное давление на образец, уплотняя элементы его структуры.

Размер пор, образующихся при выгорании темплата, зависит от величины его частиц, а именно, средний диаметр пор пропорционален среднему диаметру частиц выгорающей добавки. Этот метод представляется перспективным для получения крупнопористых материалов.

Кроме этого, был предложен и другой метод регулирования пористой структуры, связанный с внесением в исходный материал добавок, размягчающихся при последующем прокаливании. Так, в работе [399] в качестве такой добавки использовали углекислый аммоний, который вводили перед таблетированием в прокаленный, но не восстановленный никелевый катализатор в количестве до 20%. Исследования показали, что тонкопористая структура катализатора при этом не изменилась: с увеличением содержания добавки объем пор с радиусом 100 Å заметно возрос, а механическая прочность таблеток сильно уменьшилась.

Одним из методов формирования крупнопористой структуры веществ является введение выгорающих добавок, например, кокса, древесных опилок и других веществ [400, 401].

Исследовано влияние количества и размера частиц кокса на пористую структуру носителя, полученного формованием пастообразного глинозема с добавкой кокса и последующим прокаливанием при 1400 °С в течение 4 ч. Показано, что с ростом содержания кокса пористость и водопоглощение образцов носителя возрастает. Это происходит благодаря увеличению объема крупных пор: доля мелких пор уменьшается. При увеличении содержания кокса степень неоднородности структуры возрастает. В образце, содержащем более 30 мас. % кокса, на дифференциальной программе появляется второй максимум в области пор размером около  $10^{-4}$  А. Между объемом выгорающей добавки добавляемой в формуемую массу, и объемом пор существует зависимость  $A = \varphi C/p$ , где  $A$  – фактическое водопоглощение;  $C$  – количество выгорающей добавки, г/100 г исходного глинозема,  $p$  – удельный вес выгорающей добавки, г/см<sup>3</sup>,  $\varphi$  – показатель эффективности.

Выжигание темплата, как правило, сопровождается увеличением температуры за счет темплата. При этом прирост  $\Delta t$  температуры сильно зависит от скорости подачи воздуха к месту горения, что, как уже отмечали, приводит к местному перегреву образца. Помимо этого, интенсивность горения темплата, кроме термического воздействия на структуру образца, создает и определенное давление газов на его пористость. В результате этого структура образца, как правило, теряет большой объем микропор, а соответственно и величину удельной поверхности. Полученные образцы обладают крупнопористой структурой, низкой избирательностью сорбции и каталитической активностью. Это дает основание утверждать, что данный метод развития структур-

ных параметров синтезируемых пористых тел с применением указанных темплатов малоэффективен и в большинстве случаев неприемлем для практического использования.

В более широком смысле слова темплатным синтезом называют процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые укрепляют структуру образующейся фазы, задаваемой с помощью своеобразного шаблона-темплата. Все это в известной степени позволяет получать нанокompозит, содержащий наночастицы определенной формы и размера. Это возможно при использовании пористых оксидных или полимерных матриц с упорядоченным расположением пор определенного размера и геометрической формы. При этом пористая матрица является результатом темплата, который задает не только форму и размер наночастиц, но и их пространственное расположение.

Для наглядности более детально рассмотрим формирование мезопористых фаз в присутствии бромида цетилтриметиламмония, так как это соединение используется в качестве темплата для получения материалов, которые наиболее изучены и широко применяются в настоящее время. Молекула  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  амфифильна. Она обладает гидрофильной «головой» – аминогруппой и гидрофобным «хвостом» – углеводородная цепь. В водной среде аминогруппа располагается на внешней стороне мицелл, а углеводородные цепи направлены вовнутрь цилиндрических мицелл, которые при дальнейшем увеличении концентрации бромида цетилтриметиламмония образуют гексагональную жидкокристаллическую фазу. Следует отметить, что в зависимости от концентрации ПАВ можно получить мезопористые фазы, обладающие различной геометрией пористой структуры.

Тип взаимодействия темплат-матрица, в результате которого образуется мезопористая структура, сильно зависит от условий синтеза, так как они определяют заряды полигидроксокомплексов и молекул темплата. Различают несколько типов таких взаимодействий, которые в настоящее время используются для получения мезопористого силикагеля, мелкопористых оксидов железа, свинца в слабокислой среде с темплатом  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H}$ . Мезопористые фазы могут образовываться и в тех случаях, когда темплат и элементы матрицы заряжены одинаково.

Короче говоря, в настоящее время в литературе известно большое число методов получения супермикро-, микро- и мезопористых тел с участием различных темплатов и прекурсоров. Так, например, были синтезированы одно- и двухслойные углеродные нанотрубки темплатным методом с пористым оксидом алюминия в качестве темплата. Полученные двухслойные нанотрубки с использованием сахарозы в качестве прекурсора имеют средний диаметр около 0,4 нм и удельную поверхность по БЭТ около 400 м<sup>2</sup>/г, в то время как при использовании в качестве прекурсора полимера на основе фурфуроливого спирта, получают однослойные углеродные нанотрубки диаметром 1,8 нм и удельной поверхностью 580 м<sup>2</sup>/г.

В работе [402] описан синтез пористого углеродного материала с использованием аэросила и цеолита Y в качестве темплата. Показано, что полученный пористый углеродный материал обладает большой удельной поверхностью и высокой сорбционной емкостью, который с успехом может быть использован в процессе твердофазной экстракции органических токсикантов из водных растворов.

С точки зрения практического использования представляют интерес мезопористые углеродные материалы, полученные методом темплатного синтеза, используя в качестве матрицы мезопористые кремнеземы, на поверхность которых путем молекулярного наслаивания [403] наносится углеродный слой, существенно не изменяющий пористую структуру матрицы. Синтез пироуглерода проводили при 600 °С на протяжении 2 ч. Показано, что темплатный углерод сочетает мезопористую структуру, высокую удельную поверхность (порядка 1500 м<sup>2</sup>/г) и сорбционный объем (около 2 см<sup>3</sup>/г). Иначе говоря, полученный углеродный материал является перспективным адсорбентом для удаления многих органических веществ, находящихся в объектах окружающей среды [404].

Помимо этого, авторами работы [405] разработана методика синтеза субмикронных монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема из спиртоводно-аммиачной смеси гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии гексадецилтриметиламмоний бромида. Показано, что удельная поверхность полученных образцов выше 800 м<sup>2</sup>/г, а сорбционная емкость – 0,63 см<sup>3</sup>/г.

Кроме того, предложен новый темплатный метод получения ультрамикро-, микро- и супермикропористых углеродных адсорбентов, основанный на использовании в качестве матрицы-темплата карбонизирующегося источника углерода двух полимеров разной термостабильности. Полимерная матрица-темплат удаляется в результате термического разложения в процессе низкотемпературного пиролиза смеси полимеров, а второй полимерный компонент смеси превращается в карбонизат. Образующийся монолитный карбонизат является репликой полимерной матрицы и представляет собой молекулярно-ситовой ультрамикропористый углеродный адсорбент, поглощающий пары воды, но не адсорбирующий пары азота. Активацией этого карбонизата водяным паром получена серия микро- и супермикропористых углей, характеризующихся широким диапазоном параметров пористой структуры [406].

Темплатный метод синтеза в настоящее время широко используется для получения катализаторов и, в частности, пористого оксида вольфрама. Это объясняется особенностями строения электронной оболочки вольфрама, за счет чего данный металл и его соединения проявляют высокую химическую активность, а пористость дополнительно усиливает ее. Метод синтеза заключается в гидролизе и поликонденсации соединений, содержащих целевые атомы металлов, в присутствии органического темплата (мицелл ПАВ), либо растворов полимеров и эмульсий полимеров в водных средах. Образующиеся в ходе гидролиза и поликонденсации полигидроксикомплексы организуются

вокруг мицелл ПАВ или коллоидных частиц эмульсии, а после удаления получают фазы и образуется материал с соответствующей формой и упорядоченным размером пор [407, 408].

Авторы работы [409] по разработанной ими же методике синтезировали макропористый материал на основе оксидов вольфрама – эффективный катализатор окисления тиазинового красителя при очистке сточных вод. Одним из возможных путей улучшения активности таких катализаторов является изменение их макропористой структуры, что с успехом и беспрепятственно решается методом темплатного синтеза, позволяющего контролировать форму и размер пор получаемого материала [410–412].

Неотъемлемой частью использования таких катализаторов является, например, газообразное каталитическое окисление углеводородов с использованием оксидных катализаторов [413–415] в нефтехимическом производстве, а также при очистке газовых выбросов различного рода [416–420] производственных предприятий и транспортных средств, а особенно востребованы они при жидкофазном окислении металлоорганических комплексов переходных металлов (например, радионуклидов), составляющих основу при переработке жидких радиоактивных отходов [421–424].

## 6.5. Мезопористые силикагели

В настоящее время большой интерес для науки и промышленности представляет мезопористый  $\text{SiO}_2$ , широко используемый как носитель для катализаторов, а также в качестве матриц для большого числа функциональных композитных материалов и т. д. Основным методом получения мезопористого оксида кремния является темплатный синтез с использованием в качестве темплата ПАВ. Характерной особенностью катализаторов, полученных на основе силикагеля, как показала практика, является инертность носителя к протеканию каталитических реакций, т. е. такой носитель не вносит в состав получаемых продуктов побочных веществ, создающих дополнительную проблему при очистке полученного продукта.

Синтез мезопористого силикагеля объединяет одна идея, лежащая в основе его получения – темплатный синтез с использованием в качестве темплатов, кроме ПАВ, надмолекулярные структуры-мицеллы, образованные органическими молекулами, и другие органические соединения [425–434].

Получен обширный экспериментальный материал, анализ которого показывает, что синтезированные так называемые мезопористые образцы в действительности имеют микро-мезопористую структуру с удельной поверхностью, величина которой иногда в десятки раз превышает удельную поверхность мезопор. Кроме этого, во всех работах без исключения распределение объема пор по радиусам определено по десорбционной ветви изотермы, которая, как известно, оценивает радиус горла пор, а не размер самих пор. Поэтому полученные результаты практически во всех работах заставляют со-



мневаться, существует ли чисто мезопористая структура в синтезированных образцах силикагеля.

Безусловно, присутствие мезопор в составе полученного оксида кремния не вызывает сомнения, но однородность их размера сомнительно. Дело в том, что в образцах, содержащих поры определенного размера, адсорбционная и десорбционная ветви изотермы имеют одинаковую форму, а рассчитанные по ним распределения объема пор по радиусам с учетом толщины пленки адсорбированных молекул адсорбата практически совпадают между собой.

В связи с этим хотелось бы еще раз подчеркнуть, что практически во всех работах по синтезу мезопористого  $\text{SiO}_2$  полученные образцы имеют весьма размытую структуру, в чем не вина темплатного синтеза, а, скорее, недостаток метода осаждения гидроксида. Как мы уже неоднократно отмечали, что существующий метод осаждения гидроксидов имеет ряд недостатков, которые при осаждении гидрогеля кремния сопровождаются разбавлением раствора осадителем и изменением концентрации исходного солевого раствора, в результате чего синтезируемый образец представлен гидрогелями различной структуры от микро- до макропор. Конечно, в этом не вина темплатного синтеза, который с усовершенствованием метода осаждения гидрогеля кремниевой кислоты займет достойное место при регулировании пористой структуры и удельной поверхности не только диоксида кремния, но и гидроксидов металлов. Несмотря на некоторые недостатки темплатного синтеза пористых материалов, однако перспектива его использования в различных областях науки и техники весьма велика.

Темплатный метод существенно расширяет набор адсорбентов и катализаторов, обладающих различной пористой структурой, начиная от микро- и субмикропористой структуры и заканчивая образцами мезопористой структуры. Дело в том, что для практической реализации сорбционного процесса, как правило, необходим набор адсорбентов с различным размером пор, особенно для адсорбционной очистки веществ с достаточно крупными молекулами, такими, как белки, синтетические полимеры, гормоны, витамины, красители, гуминовые кислоты, адсорбция которых в микропорах затруднена или вообще невозможна. Поэтому при разработке новых адсорбентов, и особенно катализаторов, не должно быть перекосов, сужающих ассортимент пористых материалов, а соответственно и результативность их практического использования.

В последнее время появилось много публикаций, направленных на разработку темплатного синтеза микро- и супермикропористых твердых тел, т. е. пористых материалов, которые реже используются в сорбционной технике.

Естественно, темплатный синтез твердых тел с заданным размером пор представляет определенный научный интерес и расширяет возможности регулирования структурных параметров получаемых пористых веществ. Тем не менее взглянем на этот процесс синтеза критически, оценим так ли он безгре-



шен, как стараются представить его некоторые исследователи и их поклонники. Ведь пористая структура синтезированных образцов, как уже отмечали, представлена смесью микро-, субмикро- и мезопор. Об этом свидетельствуют изотермы сорбции и весьма высокие удельные поверхности получаемых образцов, которые в разы выше удельной поверхности мезопористого адсорбента. Кроме того, для синтеза мезопористого адсорбента требуются дополнительные затраты, связанные со стоимостью темплата и его удаления из состава образца. По этой причине уже сегодня многие исследования, несмотря на их положительный результат, не востребованы. Стоимость темплата и затраты на его удаление существенно увеличивают стоимость производимых адсорбентов и катализаторов, что, безусловно, сказывается на стоимости продукции, производимой с их участием. Путь один – использование дешевых, эффективных и легкоудаляемых темплатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель данной работы заключается в том, чтобы довести до читателя, а главным образом до исследователя, то новое, что сегодня открывается при синтезе пористых тел. В научной литературе не существует полной теории по синтезу пористых тел с заданной структурой и, в частности, получения адсорбентов и катализаторов с би- и трехпористой структурой. Такие пористые материалы, как свидетельствуют исследования, являются весьма активными катализаторами процессов, протекающих в кинетической области. Показано, что их использование увеличивает результативность каталитической реакции в 5–7 раз.

Разработка новых методов синтеза адсорбентов позволила по-новому взглянуть на классификацию пористых тел по структурными типам и предложить новый принцип, исключающий неопределенность и предположения, а также наличие изотерм, которые по своим параметрам не вписываются в рамки существующих классификаций. Предложенные дополнения и уточнения расширяют возможности изучения пористых тел и открывают новые пути использования положений физической адсорбции при определении удельных поверхностей пор молекулярных размеров, в том числе и цеолитов, которые в настоящее время вне поля зрения адсорбционной теории.

Помимо сказанного, читатель ознакомится и с рядом новых методов синтеза и сушки гидроксидов в магнитном поле различной напряженности, а также с вопросами формирования пористой структуры гидроксидов в зависимости от диэлектрической постоянной солевого раствора и присутствия в нем солей одновалентных щелочных металлов, укрепляющих и разрушающих структуру растворителя.

Особый интерес в данном случае представляют методы синтеза мезопористых твердых тел, которые в настоящее время интенсивно разрабатываются. Этот пробел в определенной степени ликвидирован, но это не означает, что каждое изменение, вносимое в существующую теорию синтеза пористых веществ, завершает ее. Нет, это лишь дополнение и развитие, которое стимулирует дальнейшую разработку и совершенствование в соответствии с требованиями науки, технологии и производства.

Среди рассмотренных методов синтеза пористых тел особое внимание следует обратить на получение дешевых и достаточно активных адсорбентов на основе монтмориллонитовых глин, которые из-за подвижной кристаллической решетки относительно легко поддаются модифицированию. Это позволит существенно уменьшить стоимость адсорбентов и увеличить эффективность их практического использования.

Разработка новых методов синтеза пористых веществ с регулируемой структурой, а также расширение сырьевой базы, создает благоприятные условия для их развития и увеличения ассортимента пористых тел, что позволит в ближайшем будущем успешно решать как адсорбционные, так и многие каталитические задачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.** Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Chem. Soc.* 1938. V. 60, N 2. P. 309.
2. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров: (пер. с англ. под ред. М. М. Дубинина. Т. 1. М.: ИЛ, 1948. 784 с.
3. Курс физической химии / под ред. Я. И. Герасимова. Т. 1. М.: Госхимиздат, 1963.
4. **Фенелонов В. Б.** Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд. Новосибирск: СО РАН, 2004. 442 с.
5. **Комаров В. С.** Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 246 с.
6. **Жермен Ж. Е.** Гетерогенный катализ. М.: ИЛ, 1961. 255 с.
7. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
8. **Kraemer E. O.** A Treatise on Physical Chemistry / ed. H. S. Taylor Macmillan. New York, 1931. P. 1661.
9. **McBain James W.** An Explanation of Hysteresis in the Hydration and Dehydration of Gels // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 54, N 4. P. 699–700.
10. **Rao K. S.** Hysteresis in Sorption. II. Scanning of the Hysteresis Loop. Titania Gel-Water System // *J. Phys. Chem.* 1941. V. 45, N 3. P. 506–512.
11. **Katz S. M.** Permanent Hysteresis in Physical Adsorption. A theoretical Discussion // *J. Phys. Chem.* 1949. V. 53, N 8. P. 1166–1186.
12. **Де Бур Я.** Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ, 1962. 200 с.
13. **Barrer R. M., McLead D. M.** Intercalation and sorption by montmorillonite // *Trans Faraday Soc.* 1954. V. 50, N 9. P. 980–989.
14. **Barrer R. M., Reay Z. S. S.** Proc. Sec. Int. Congr. Surface Activity. Butterworth. London. 1957. P. 79.
15. **Киселев А. В.** Корпускулярная структура адсорбентов-гелей / Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: АН СССР, 1958. С. 47–69.
16. **Киселев А. В.** Удельная поверхность адсорбентов разной структуры. Абсолютные изотермы и теплоты адсорбции / Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: АН СССР, 1953. С. 86–113.
17. **Киселев А. В.** Адсорбционные методы исследования удельной поверхности и структуры адсорбентов и катализаторов. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 6. Гетерогенный катализ: тр. Всесоюз. конф. по катализу. М.-Л.: АН СССР, 1949. С. 171–201.
18. **Киселев А. В.** Труды комиссии по аналитической химии. М.: АН СССР, 1955. Т. 6. С. 46.
19. **Киселев А. В.** О структуре некоторых ксерогелей, поры и частицы // Докл. СССР. 1954. Т. 98, N 3. С. 431–434.
20. **Джигит О. М., Киселев А. В., Неймарк И. Е.** Эталонный ряд силикагелей и их структура // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28, вып. 10. С. 1804–1811.
21. **Ashey K. D., McInnes W. B.** Control of Physical Structure of Silica-Alumina Catalyst // *Ind. Eng. Chem.* 1952. V. 44, N 12. P. 2857.
22. **Everett D. H.** Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods in the structure and properties of porous materials. London, Butterworths, 1958. P. 95–120.
23. **Томас Дж., Томас У.** Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969.

24. **Adams C. R. Voge H. H.** Aging of silica-alumina cracking catalysts. II. Electron Microscope Studies // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61, N 6. P. 722–727.
25. **Рис Г. Е.** Катализ. Катализаторы органических реакций. М.: ИЛ, 1955. С. 37.
26. **Акшинская Н. В., Давыдова В. Я., Журавлев Л. Т.** Влияние гидротермальной обработки в автоклаве на структуру и адсорбционные свойства силикагелей // *Коллоид. журн.* 1964. Т. 26, № 5. С. 529–537.
27. **Киселев А. В.** Модифицирование твердого тела для газовой хроматографии адсорбента – носителя и капилляра // *Вестн. МГУ. Сер. II. Химия.* 1961. № 5. С. 31–51.
28. **Киселев А. В., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С.** Адсорбционные и электронно-микроскопические исследования структуры алюмосиликатных катализаторов // *ЖФХ.* 1956. Т. 30. № 10. С. 2149–2159.
29. **Радужкевич Л. В.** Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщ. 2. Оценка некоторых приближенных расчетов капиллярно-конденсированных объемов // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* 1958. №3. С. 285–289.
30. **Радужкевич Л. В.** Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщ. 3. Капиллярная конденсация в ячейках из двух контактирующих шаров разного радиуса // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* 1958. № 4. С. 403–410.
31. **Радужкевич Л. В.** Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщ. 1. Расчет капиллярной конденсации вблизи точек контакта соприкасающихся сферических частиц // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* 1952. № 6. С. 1008–1020.
32. **Скарченко В. К.** Алюмосиликатные катализаторы. Киев: АН УССР, 1963.
33. **Лукьянович В. М.** Тез. 4-й конф. по коллоид. химии. М.: АН СССР, 1958. С. 22.
34. **Мирский Я. В.** Электроно-микроскопическое исследование структуры алюмосиликатных гидрогелей методом реплик // *Коллоид. журн.* 1957. Т. 19, № 5. С. 696.
35. **Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д.** Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника. 1971. 285 с.
36. **Радужкевич Л. В.** Сб. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 270.
37. **Добкин Е. И., Дерюжкина В. И., Мухленов И. П.** Влияние термической обработки на пористую структуру катализатора // *Кинетика и катализ.* 1965. Т. 6, № 2. С. 352–354.
38. **Мухленов И. П. и др.** Сб. Методы исследования катализаторов. М.: Наука, 1965. С. 299.
39. **Мухленов И. П., Добкина Е. И., Трабер Д. Г., Дерюжкина В. И., Филиппова З. Г.** Влияние концентраций пропиточных растворов на химический состав и структуру механически прочной ванадиевой контактной массы // *Хим. пром-сть.* 1965. № 10.
40. **Мухленов И. П., Добкина Г. П., Филиппова Э. Г., Матвеева Н. П.** О механизме изменения структуры алюмосиликатного носителя при синтезе ванадиевого катализатора // *ЖПХ.* 1971. Т. 44, № 3. С. 643.
41. **Добкина Г. П., Мухленов И. П.** О связи величин, характеризующих пористую структуру износостойчивого ванадиевого катализатора // *ЖПХ.* 1971. Т. 44, № 6. С. 1417.
42. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 232 с.
43. **Карнаухов А. П.** Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. I. Характеристика модели // *Кинетика и катализ.* 1971. Т. 12, № 4. С. 1025–1032.
44. **Ионе К. Г., Карнаухов А. П., Квон Е. Е.** Комплексное исследование пористой структуры катализаторов. IV. Определение кажущейся плотности и объема пор электрическим dilatометром // *Кинетика и катализ.* 1971. Т. 12, № 5. С. 1264–1270.
45. **Карнаухов А. П.** Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. II. Используемые методы // *Кинетика и катализ.* 1971. Т. 12, № 5. С. 1235–1242.
46. **Карнаухов А. П., Киселев А. В.** К теории корпускулярной структуры адсорбентов. VI. Влияние геометрии и размеров пор в пористых телах глобулярного строения на полимолекулярную адсорбцию // *ЖФХ.* 1970. Т. 44, № 9. С. 2354–2360.
47. **Боресков Г. К.** Роль процессов внутреннего переноса в гетерогенном катализе / Сб. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе: IV Междунар. конгресс по катализу. Новосибирск: Наука, 1970. С. 5–15.

48. **Боресков Г. К.** Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1954.
49. **Слинько М. Г.** Оптимальная пористая структура, форма и размер зерен катализатора. Сб. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1970. С. 28.
50. **Слинько М. Г., Малиновская О. А., Бесков В. С.** Оптимальная пористая структура // Хим. пром-сть. 1967. № 9. С. 641–646.
51. **Чертов В. М., Джембаева Д. Б., Неймарк И. Е.** Влияние условий гидротермальной обработки гидрогеля кремниевой кислоты на структуру и свойства ксерогеля // Коллоид. журн. 1965. Т. 27, вып. 5. С. 279–283.
52. **Чертов В. М., Джембаева Д. Б., Неймарк И. Е.** Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремниевой кислоты. II. Кинетика старения гидрогелей в нейтральной среде // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31, вып. 11. С. 1149–1151.
53. **Чертов В. М., Джембаева Д. Б., Неймарк И. Е.** Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремниевой кислоты. II. Изучение кинетики старения гидрогелей в щелочной и кислой средах // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31, вып. 12. С. 1254–1258.
54. **Чертов В. М., Неймарк И. Е.** Исследование гидротермального старения силикогидрогеля в растворах различных солей // Коллоид. журн. 1967. Т. 29, вып. 2, С. 299–303.
55. **Чертов В. М., Неймарк И. Е.** Об ультрапористости гидротермально модифицированных силикагелей // Укр. хим. журн. 1969. Т. 35, вып. 5. С. 499–502.
56. **Чертов В. М.** Исследование механизма расщепления силоксановых связей силикагеля в гидротермальных условиях. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, Наукова думка, 1968. С. 165–169.
57. **Чертов В. М., Окопная Н. Т., Неймарк И. Е.** О закономерностях гидротермального модифицирования адсорбентов // Докл. АН СССР. 1973, Т. 209, № 4. С. 876–878.
58. **Гочева Е., Чертов В. М., Неймарк И. Е.** Гидротермальное модифицирование структуры гидроокиси магния // Изв. Българ. акад. наук, отд. хим. наук. 1974. Т. 7, кн. 1. С. 39–44.
59. **Окопная Н. Т., Чертов В. М.** Исследование гидротермального модифицирования гидроокиси хрома // Коллоид. журн. 1977. Т. 18, вып. 5. С. 1316–1321.
60. **Зеленцов В. И., Чертов В. М.** Гидротермальное модифицирование гидроокиси железа // Коллоид. журн. 1974. Т. 36, вып. 4. С. 779–782.
61. **Чертов В. М., Зеленцов В. И., Неймарк И. Е.** Гидротермальное модифицирование текстуры гидроокиси алюминия // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196, № 4. С. 885–887.
62. **Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В.** Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 380 с.
63. **Мицюк Б. В., Высоцкий З. З., Поляков М. В.** Роль полярности интермицеллярной жидкости и интенсивность ее взаимодействия с поверхностью частиц гидрогеля кремниевой кислоты и формирование структуры силикагеля // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155, № 6. С. 1404–1406.
64. **Неймарк И. Е., Хацет Ф. И.** Влияние поверхностного натяжения коагулятора на формирование внутренней структуры // Коллоид. журн. 1947. Т. 9, вып. 4. С. 288–296.
65. **Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.** Влияние возраста гидрогеля при замене интермицеллярной воды органической жидкостью на пористую структуру силикагеля // Коллоид. журн. 1967. Т. 29, вып. 2. С. 256–259.
66. **Шейнфайн Р. Ю., Маковская Т. Ф., Стась О. П. и др.** Влияние природы интермицеллярной жидкости на пористую структуру гидроокиси циркония // Коллоид. журн. 1974. Т. 36, вып. 1. С. 188–190.
67. **Яндиева Л. А., Хаджиев С. Н.** Исследование закономерностей изменения физической структуры цеолитсодержащих катализаторов при замещении интермицеллярной жидкости изобутиловым спиртом / Сб. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. М.: ГрозНИИ, 1977. Вып. 27. Ч. 1. С. 171–175.
68. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.** Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.

69. **Неймарк И. Е.** Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 210 с.
70. **Добрускин В. Х., Белоцерковский Г. М., Плаченев Т. Г.** Исследование пористой структуры силикагелей, приготовленных из концентрированных золь кремниевой кислоты // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 11. С. 2443–2451.
71. **Белоцерковский Г. М., Добрускин В. Х., Плаченев Т. Г.** О пористой структуре силикагелей, приготовленных из концентрированных водных золь кремниевой кислоты // ЖПХ. 1970. Т. 43, № 6. С. 1380–1382.
72. **Комаров В. С., Репина Н. С., Романчик Е. Е., Скурко О. Ф.** Влияние концентрации растворов и продолжительности осаждения гидроксидов на структуру получаемых адсорбентов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 4. С. 8–11.
73. **Комаров В. С.** Адсорбенты, вопросы теории, синтеза и структуры. Минск: Беларус. навука, 1997. 286 с.
74. **Комаров В. С., Ратько А. И.** Адсорбенты : получение, структура, свойства. Минск: Беларус. навука, 2009. 255 с.
75. **Комаров В. С., Дубиницкая И. Б.** Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. 335 с.
76. **Фенелонов В. Б.** Анализ стадии сушки в технологии нанесения катализаторов. 1. Роль пористой структуры и режима сушки // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 3. С. 732–740.
77. **Тарасов В. М., Котельников Г. Р., Струнникова Л. В.** и др. Влияние сушки на качество катализатора // Промышленность синтетического каучука. 1977. № 5. С. 7–11.
78. **Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. А.** и др. Влияние условий приготовления на структуру силикагеля // ЖФХ. 1948. Т. 22, № 5. С. 603–616.
79. **Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю.** Формирование структуры силикагеля при сушке // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 2. С. 480–487.
80. **Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю.** Формирование структуры силикагеля // Изв. СО АН СССР. Сер. хім. навук. 1978. № 9. Вып. 4. С. 116–129.
81. **Киселев А. В., Неймарк И. Е., Пошкус Д. П.** и др. Изменение пористой структуры гидроксида магния при термической обработке // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1959. Вып. 2. С. 232–237.
82. **Лыгин В. И., Пошкус Д. С.** Адсорбционные и электронно-микроскопические исследования пористой структуры гидроксида магния и ее изменений при термической обработке // Катализ в высшей школы. 1962. № 1. С. 46–51.
83. **Kimkhai O. N., Kuznetsov B. N., Pashkovskaya N. A. et al.** Influence of Conditions of Thermal Treatment on the Properties of Catalysis Pt/O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6, N 3. P. 393–400.
84. **Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С.** Влияние температуры прокаливания на величину пористости и содержание воды в окислах алюминия и магния // ЖФХ. 1953. Т. 27, № 8. С. 1176–1180.
85. **Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С., Краснопольская В. Н.** Влияние термической обработки на структуру и каталитическую активность окиси алюминия // ЖФХ. 1952. Т. 26, № 4. С. 492–499.
86. **Дубинин М. М.** Поверхность и пористость адсорбентов. В кн.: Основные проблемы физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 251–269.
87. **Дубинин М. М.** Адсорбция и пористость. М.: Воен. акад. хим. защиты, 1972. 127 с.
88. **Дубинин М. М.** Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. М.: Воен. акад. хим. защиты, 1965. 72 с.
89. **Дубинин М. М.** Пористость и поверхность адсорбентов: Тез. докл. на Первой Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1967. С. 5–31.
90. **Дубинин М. М.** Методы приведения изотерм адсорбции и удельной поверхности адсорбентов. В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 105–111.
91. **De Boer Y. H., Linsen B. L., Sonderavan I. J.** Studies on pore system in Catalyst // J. Catal. 1965. V. 4, N 6. P. 949–953.



92. **Киселев А. В.** Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства // ЖФХ. 1949. Т. 23, вып. 4. С. 452–460.
93. **Киселев А. В., Яшин Я. М.** Газоадсорбционная хроматография. 1967. М.: Наука, 256 с.
94. **Киселев А. В.** Структура силикагелей и ее влияние на адсорбционные свойства. В кн.: Исследования в области хроматографии. М.: АН СССР, 1952. С. 71–97.
95. **Неймарк И. Е.** О классификации адсорбентов по их структурным типам // Укр. хим. журн. 1955. Т. 21, вып. 4. С. 460–467.
96. **Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.,** Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 357 с.
97. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Синтез бипористых силикагель-гидроксидных адсорбентов и катализаторов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 4. С. 10–13.
98. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Синтез би- и трехпористых силикагелей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 2. С. 19–22.
99. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Синтез двухкомпонентных бипористых алюмо-, ферро- и магнийсиликагелей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 41–44.
100. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Методы синтеза однородно-пористых силикагелей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 1. С. 17–20.
101. **Серпинский В. В.** Критика теории полимолекулярной адсорбции и попытки ее усовершенствования. В кн.: Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948, доп. к гл. 6. С. 686–711.
102. **Карнаухов А. П.** Адсорбционные методы измерения удельной поверхности и структуры пор катализаторов // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3, вып. 4. С. 583–591.
103. **Дубинин М. М.** Попытки описания микропористых структур на основе теории равновесной адсорбции в микропорах. В кн.: Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 28–37.
104. **Дубинин М. М.** Пористая структура адсорбентов и катализаторов // Весці АН БССР. 1996. № 1. С. 6–20.
105. **Дубинин М. М., Полстянов Е. Ф.** Исследование пористой структуры обезвоженных неорганических гелей // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 1169–1175.
106. **Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М.** Электронно-микроскопические исследования структурных пористых тел методом реплик. В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел. М.: АН СССР, 1958. С. 19–36.
107. **Плаченов М. Г.** Ртутная порометрия и ее применение для описания пористой структуры адсорбентов. В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 191–198.
108. **Плаченов М. Г.** Ртутная порометрическая установка. Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1961. С. 61.
109. **Камакин Н. М.** Метод вдавливания ртути и его приложения для характеристики пористой структуры адсорбента. В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел. М.: АН СССР, 1963. С. 47–58.
110. **Брукхофф И. К. П., Линсен Б. Г.** Исследование текстуры адсорбентов и катализаторов. Сб. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 23–81.
111. **Фридрихсберг Д. А.** Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
112. **Комаров В. С.** Особенности определения удельной поверхности адсорбентов содержащих микропоры // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 3. С. 10–14.
113. **Polanyi M.** Адсорбция газов (паров) твердыми нелетучими адсорбентами // Verb. Dtsch. Phys. Yes. 1914. V. 16. P. 1012.
114. **Polanyi M.** Новое в области адсорбции и природы адсорбционных сил // Z. Elektr. 1920. V. 26. P. 370.
115. **Polanyi M.** Адсорбция газов твердыми телами // Festschrift der Kaiser-Wilhelm Gesellsch. 1920. P. 171.
116. **Steele W. A., Halsey J. D.** The interaction of rare gas atoms with surface // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 979–984.
117. **Steele W. A., Halsey J. D.** The Interaction of Rare Gas Atoms with Surfaces // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 979.

118. **Barker J. A., Everett D. H.** High temperature adsorption and determinations of the surface area of solids // *Trans. Faraday Soc.* 1962. V. 58. P. 1608.
119. **Zwietering P., Van Krevelen D. W.** Chemical structure and properties of coal IV-pore structure // *Fuel*. 1954. V. 33. P. 331–337.
120. **Barrer R. M.** The sorption of polar and non-polar gases by zeolites // *Proc. Roy. Soc.* 1938. V. A167. P. 392–395.
121. **Bond P. L., Spencer H. T.** // *Proc. Third. Biem. Conf. Carl. Pergamon*. 1959. P. 231–357.
122. **Дубинин М. М.** Природные адсорбенты. М., 1967. С. 5–10.
123. **Авгуль Н. Н., Березин Г. Н., Киселев А. В., Лыгина И. А.** Теплота адсорбции паров на сажах. Термодинамика и адсорбционные силы // *ЖФХ*. 1956. Т. 31, № 9. С. 2106.
124. **Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Мурдмаа К. О.** Исследование адсорбционных свойств и вторичной пористой структуры адсорбентов // *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук*. 1966. С. 620–627.
125. **Gregg S. J., Stock R.** The adsorption of hydrocarbon vapours by ammonium phosphomolybdate // *Trans Faraday Soc.* 1957. V. 53. P. 1355.
126. **McClellan A. L., Harnsberger H. F.** Cross sectional areas of molecules adsorbed solid surfaces // *J. Colloid and Interface Science*. 1967. V. 23. P. 577–599.
127. **Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Неймарк И. Е.** Исследование адсорбции паров на адсорбентах с неоднородной поверхностью. Сообщ. 1: Опыты с силикагелями, гидроксидные группы которых частично замещены на атомы фтора // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*. 1960. № 4. С. 588–598.
128. **Ганиченко Л. Г., Дубинин М. М., Заверина Е. Д. и др.** Исследование адсорбции паров на адсорбентах с неоднородной поверхностью. Сообщ. 2: Опыты с органозамещенными силикагелями // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*. 1960. № 9. С. 1535–1543.
129. **Боресков Г. К.** Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.
130. **Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С.** Влияние пористой структуры катализаторов на избирательность их действия // *ЖФХ*. 1954. Т. 28, № 6. С. 1055–1066.
131. **Боресков Г. К., Дзисько В. А.** Влияние пористой структуры катализаторов на их активность. 1. Гидролиз хлорбензола на силикагелях различной структуры. 1950. Т. 24, № 9. С. 1135–1146.
132. **Скейт Г., Ван-Рейен Б. Г.** Структура и активность металлических катализаторов нанесения на силикагель. Сб. Катализ. Исследование поверхности катализатора. М.: ИЛ, 1960. С. 153–235.
133. **Киселев В. А.** Корпускулярная структура адсорбентов. Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел. М.: АН СССР, 1958. Т. 11. С. 47–59.
134. **Карнаухов А. П., Киселев А. В.** К теории корпускулярной структуры адсорбентов. II. Полимолекулярная адсорбция в пористых адсорбентах // *ЖФХ*. 1960. Т. 34, № 10. С. 2140–2155.
135. **Комаров В. С.** Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов. Минск: Бел. изд. тов-во «Хата», 2003. 277 с.
136. **Bernal J. D., Fowler A.** Theory of Water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // *J. Chem. Phys.* 1933. V. 1. P. 515–548.
137. **Cox W. M., Wolfenden G. H.** The viscosity of strong electrolytes measured by a differential method // *Proc. Roy. Soc.* 1934. A145. P. 473–488.
138. **Лященко А. К.** Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водных растворов // *Журн. структур. химии* 1968. Т. 9, № 5. С. 781–787.
139. **Лященко А. К.** Модели структуры водных растворов электролитов по данным плотности // *Физ. химия растворов*. М.: Наука, 1972. С. 5–12.
140. **Бернал Дж., Фуллер Р.** Структура воды и водных растворов // *Успехи физ. наук*. 1934. Т. 14, № 5. С. 586–644.
141. **Bockris J.** Ionic salvation // *Quart. Rev.* 1949. V. 3. P. 173–180.
142. **Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К.** Термодинамика двухструктурной модели воды. III. Температурная зависимость термодинамических свойств льдоподобной и разупорядоченной структур // *Журн. структур. химии*. 1967. Т. 8. С. 403–407.

143. **Самойлов О. Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. С. 185.
144. **Самойлов О. Я.** О гидратации водных растворов электролитов и гидратации ионов // Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. С. 633–636.
145. **Самойлов О. Я.** Структура разбавленных водных растворов электролитов и гидратация электролитов // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. С. 1202–1209.
146. **Самойлов О. Я.** Состояние и роль воды в биологических объектах. М., 1967. С. 31–41.
147. **Самойлов О. Я.** Координационные числа ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  в водных растворах // Изв. АН СССР. 1952. Т. 4. С. 627–630.
148. **Самойлов О. Я., Ястремский П. С.** Изменение сольватации ионов при переходе от растворов в  $H_2O$  к растворам в  $D_2O$  // Журн. структурной химии. 1971. Т. 12. С. 379–386.
149. **Самойлов О. Я., Уздейта Х., Ястремский П. С.** О температурной зависимости ближней гидратации катионов щелочных металлов в разбавленных водных растворах // Журн. структурной химии. 1978. Т. 19. С. 814–817.
150. **Синюков В. В.** Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976.
151. **Ергин Ю. В., Кооп О. Я., Храпко А. М.** Изучение гидратации ионов в растворах методом Монте-Карло // ЖФХ. 1979. Т. 53. С. 2109–2110.
152. **Ергин Ю. В., Кооп О. Я., Храпко А. М.** Изучение растворов методом Монте-Карло. 1. Ближняя гидратация ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  и  $Cl^-$  при 298 К // ЖФХ, 1980. Т. 54. С. 392–395.
153. **Класен В. И.** Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982.
154. **Класен В. И.** Вода и магнит. М.: Наука, 1973. 109 с.
155. **Духанин В. С., Ключников Н. Г.** Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем / Сб. Тр. 3-го Всесоюз. совещ. Новочеркасск: НПИ, 1974.
156. **D. Boer J. H., ed.** / The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1961.
157. **Крылов О. В., Киселев В. Ф.** Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 285 с.
158. **Anderson J., Horbock R. F.** Thermal decomposition of magnesium hydroxide // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 52, N 10. P. 1993–2004.
159. **Кремер Ф.** Катализ. Электронные явления. М., 1958. С. 86.
160. **Де Влессауер В. Ф. Н.** Активная окись магния. В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1963. С. 285–333.
161. **Дзисько В. А.** Рациональные основы приготовления некоторых оксидных катализаторов // Докл. по опублик. работам. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1965. 74 с.
162. **Духанин В. С.** Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых химических реакций: Дис. ... канд. хим. наук Мос. гос. пед. ин-т им. В. И. Ленина. М., 1972.
163. **Цитович И. К.** О влиянии магнитной обработки на ионообменную сорбцию // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. XIII, вып. 9. С. 1970–1990.
164. **Зеленков В. Е., Класен В. И., Кульсартов В. К., Мусина Л. Л.** // Изв. вузов. Геология и геофизика. 1974. Вып. 1. С. 265–268.
165. **Класен В. И., Зиновьев Ю. З.** О влиянии магнитной обработки воды на агрегативную устойчивость суспензий // Коллоид. журн. 1967. Т. 29, № 5. С. 758–759.
166. **Шахов А. И., Душкин С. С.** Вопросы технологии обработки воды промышленного и питьевого водоснабжения. Киев: Будевельник, 1969, С. 48–52.
167. **Ушаков О. И.** и др. Вопросы физикоформообразования и фазовых превращений. Тула: ПИ, 1970. С. 129–131.
168. **Ионов В. И., Мазитов Р. К., Евдокимов И. И.** Ядерная квадрупольная релаксация  $^{23}Na$  в водных растворах диамагнитных электролитов // Журн. структурной химии. 1969. Т. 10. С. 208–210.
169. **Самойлов О. Я.** К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы // Журн. структурной химии. 1966. Т. 7, № 1. С. 15–23.

170. **Самойлов О. Я.** К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обезвоживания и оводнения от гидратации высаливаемого катиона // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 175–178.
171. **Самойлов О. Я., Буслаева М. Н., Дудникова К. Т.** Зависимость высаливания от гидратации катиона высаливателя по термохимическим данным // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 580–582.
172. **Комаров В. С., Ратько А. И., Кузнецова Т. Ф.** Влияние магнитного поля на пористую структуру гидроксидов металлов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 15–19.
173. **Комаров В. С., Ратько А. И.** Влияние магнитного поля на структурные параметры гидроксида алюминия // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 37–40.
174. **Леонова Е. В., Синдюкова С. А.** Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / Под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. М., 1978.
175. **Kemmitt R. D. W., Russell D. R.** Comprehensive organometallic chemistry / V. 5: end by J. Wilkinson. Oxf., 1982. P. 1276.
176. **Боресков Г. К.** Взаимодействия газов с поверхностью твердых катализаторов. В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций Т. IV. Новосибирск: Наука, 1971. С. 3–23.
177. **Климашин Я. А., Павлович С. А.** Тез. совещ. по изучению влияния магнитных полей на биологические объекты. М., 1966. С. 35–36.
178. **Leboda R.** // Discussion modification mechanism of texture and structure of silica gel with alcohols // Pol. J. Chem. 1978. V. 52. N 7/8. P. 1479–1486.
179. **Комаров В. С., Кузнецова Т. Ф.** Формирование структуры силикагеля в присутствии анионного поверхностно-активного вещества и спиртов // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 3. С. 13–18.
180. **Бабаян С. Г., Гамбарян С. Г., Гаспарян Т. А.** Синтез высокодисперсных силикагелей с регулируемой пористостью // Пром-сть Армении. 1979. № 7. С. 52–53.
181. **Неймарк И. Е., Слиянова И. Б.** Получение феррогелей разной пористой структуры и их адсорбционные свойства // Коллоид. журн. 1959. Т. 21, вып. 3. С. 340–346.
182. **Веселовский В. С., Селяев И. А.** Влияние поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости на формирование структуры силикагеля // ЖФХ. 1935. Т. 6, № 9. С. 1171–1179.
183. **Jochi K. M., Kamat P. V.** // J. Ind. Chem. Soc. 1966. Vol. XLIII. N 9. P. 620–622.
184. **Кущенко А. Д., Богуславский Л. И.** Поверхностное натяжение и электропроводность так называемой магнитной воды // Электрохимия. 1967. Т. 3, вып. 1. С. 123–126.
185. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Сб. 2-го Всесоюз. совещ. М.: Цветметинформация, 1971. С. 316.
186. **Миненко В. И.** Влияние магнитного поля на диспергирование жидкостей // Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 4. С. 821–823.
187. **Вонсовский С. В.** Современное учение о магнетизме. М.: Гостеоретиздат, 1953.
188. **Вонсовский С. В.** Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
189. **Карякин А. В., Петров А. В., Гермит Ю. Б., Зубрилина М. Е.** Изучение гидратации ионов в водных растворах по спектрам поглощения в инфракрасной области // Теоретическая и экспериментальная химия. 1966. Т. 2, вып. 4. С. 494–496.
190. **Брунс С. В., Классен В. И., Коньшина А. К.** Изменение экстинкции света водой после воздействия на нее магнитных полей // Коллоид. журн. 1966. Т. 28, № 1. С. 153–154.
191. Вода и магнитное поле: Уч. зап. Рязанского пед. ин-та. Рязань: Книжное издательство, 1974.
192. **Ергин Ю. В.** Магнитные свойства и структура растворов электролитов М.: Наука, 1983.
193. **Кондрашова И. Б., Васильева О. А., Вальцифер В. А., Астафьева С. А., Стрельников В. Н.** Получение мезопористого диоксида кремния с высокой удельной поверхностью // ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 1. С. 3–7.
194. **Okabe A., Nikki M., Fukushima T., Aida T.** A simple route to bimodal mesoporous silica via tetrafluoroborate ion-mediated hydrophobic transformation of template micellar surface // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1329–1331.

195. Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Zh. Micrometer-sized mesoporous silica spheres grown under static conditions // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 1623–1626.
196. Tao Ch., Huang J. G., Li J. B. «Noodle-like» mesoporous silica templated by polyelectrolyte / Surfactant complex // Chinese Chemical Letters. 2003. V. 14, N 11. P. 1175–1178.
197. Березовская И. С., Янишпольский В. В., Тертых В. А. Morphology control of mesoporous silicas and their template synthesis in silica gel pores // ЖФХ. 2008. Т. 82, вып. 9. P. 1442–1446.
198. Высоцкий В. В., Галинская В. И., Колычев В. И. и др. О роли реакций полимеризации кремниевой кислоты в процессах образования и перестройки скелетов гелей // Адсорбция и адсорбенты. 1972. Вып. 1. С. 46–55.
199. Айлер Р. К. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2.
200. Стрелко В. В. Механизм полимеризации кремневой кислоты // Коллоид. журн. 1970. Т. 32, вып. 2, С. 430–436.
201. Sing K. S. W., Modelew J. D. Surface properties of silica gels. I. Importance of pH the preparation from sodium silicate and sulphuric acid // J. Appl. Chem. 1953. N 3. P. 12–15.
202. Greenberg S. A., Sinelar D. The polymerisation of silicic acid // J. Phys. Chem. 1955. V. 59, N 5. P. 435–440.
203. Оккерсе К. Пористый кремнезем. В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 233–282.
204. Киселев А. В., Лыгин В. Н., Неймарк И. Е. и др. Электронно-микроскопические и адсорбционные исследования силиказолей и силикагелей // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, вып. 1. С. 52–58.
205. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А. Электронно-микроскопические исследования  $\text{SiO}_2$  зелей // Коллоид. журн. 1949. Т. 11, вып. 6. С. 369–370.
206. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
207. Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И., Костюк С. И. Влияние магнитного поля на пористую структуру гидроксидов в процессе их сушки // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 1. С. 26–29.
208. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. О роли капиллярных сил в процессе формирования структуры силикагелей // Коллоид. журн. 1953. Т. 15, вып. 2. С. 145–149.
209. Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. Получение гелей гидроокисей металлов и кремневой кислоты различной пористой структуры и изучение их адсорбционных свойств // Укр. хим. журн. 1959. Т. 25, вып. 3. С. 322–325.
210. Ермоленко Н. Ф., Попкович Г. А. Пористая структура и адсорбционные свойства соосажденных гелей кремневой кислоты и гидроокиси хрома // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1966. Вып. 3. С. 102–105.
211. Слинкин А. А., Дашкевич М. И., Локтев М. И. Структура и текстура  $\text{NiO-SiO}_2$  – катализаторов // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, вып. 6. С. 1553–1557.
212. Ермоленко Н. Ф., Попкович Г. А., Фрунтова Н. Д. Сорбционные свойства и структура соосажденных гелей кремневой кислоты и гидроокиси магния // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1966, вып. 2. С. 61–65.
213. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971. 285 с.
214. Третьяк М. Г., Пионтковская М. А., Косматый Е. С. и др. Структура и свойства силиката магния – эффективного адсорбента в анализе пестицидов // ЖПХ. 1971. Т. 44, вып. 1. С. 34–39.
215. Дзисько В. А., Борисова М. С., Каракчиев Л. Г. и др. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного состава. III. Кремне-магнильные катализаторы // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, вып. 6. С. 1033–1040.
216. Чертов В. А., Неймарк И. Е., Смирнова М. Ф. и др. Исследование текстуры силикатов магния, полученных на основе силикагелей различной пористости // Коллоид. журн. 1969. Т. 31, вып. 4. С. 606–610.



217. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 255 с.
218. Дзисько В. А., Носкова С. П., Каракчиев Л. Г. и др. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, вып. 2. С. 366–373.
219. Борисова М. С., Кузнецов В. Н., Дзисько В. А. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. VII. Влияние исходных соединений и природы носителя на дисперсность и каталитическую активность // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, вып. 4. С. 1028–1035.
220. Скейт Г., Ван-Райен Л. Структура и активность металлических катализаторов, нанесенных на силикагель. В кн.: Катализ: исследование поверхности катализаторов. М.: ИЛ, 1960. С. 153–235.
221. Комаров В. С., Ратько А. И. Сушка гидроксидов металлов под воздействием микроволнового излучения // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 2. С. 13–16.
222. Lopez T., Navarrete J., Gomez R., Novaro O., Figueras F., Armendariz H. Preparation of sol-gel sulfated  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  and characterization of its surface acidity Original Research Article // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 125. Is. 2. P. 203–323.
223. Quan Zhuang, Jack M. Miller  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 209. Is. 1–2. P. L1–L6.
224. Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  carriers // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 224. Is. 1–2. P. 271–284.
225. Gomez Sainero L. M., Damyanova S., Fierro J. L. G. Methanol oxidation over  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  supported phosphomolybdic acid // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 208. Is. 1–2. P. 63–75.
226. Chun-guang Gao, Yong-xiang Zhao, Yin Zhang Synthesis characterization and catalytic evaluation of  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-SiO}_2$  aerogels catalysts // J. of Sol-Gel Science and Technology. 2007. V. 44. Is. 2. P. 145–151.
227. Navío J. A., Marchena F. J., Macías M., Colón G. Preparation and Characterization of Amorphous  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Composite Powders Processed by Sol-Gel Chemistry // J. of Sol-Gel Science and Technology. 1997. V. 10. Is. 2. P. 165–175.
228. Meruama H., Meguro R. The effect calcination of the surface properties of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  prepared from metal alcoxides // Kolloid. Und Z. Polimere. 1971. V. 248, N ½. S. 963–967.
229. Растрененко А. И., Неймарк И. Е. Пористая структура титаносиликагелей и алюмосиликагелей и их каталитическая активность // ЖФХ. 1957. Т. 31, вып. 4. С. 874–881.
230. Панченков Г. М., Колесников И. М., Мельников В. Б. Синтез цирконий силиката с заданной пористой структурой // Коллоид. журн. 1979. Т. 41, вып. 1. С. 151–154.
231. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. О факторах, влияющих на пористую структуру кремнециркониевых катализаторов // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. С. 393–396.
232. Дзисько В. А., Борисова Г. К., Акимова Н. В. и др. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного типа. Кремнециркониевые катализаторы // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5, вып. 4. С. 681–688.
233. Макаров А. А., Боресков Г. К., Дзисько В. А. Химический состав и каталитические свойства кремнециркониевых катализаторов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2, вып. 1. С. 84–93.
234. Mountjoy G., Anderson R., Newport R. J., Smith M. E. The effect of zirconia content on the structure of zirconia-silica xerogels as determined by x-ray and neutron diffraction and Zr K-edge EXAFS and XANES // J. of Physics: Condensed Matter. 2000. V. 12, N 15. С. 3505.
235. Falcao A. N., Santos Sousa J., Carrapico M., Margaca F. M. A., Carvalho F. G., Salvador Miranda I. M. and Teixeira J. SANS Study of Zirconia-Silica and Titania-Silica Hybrid Materials // J. of Sol-Gel Science and Technology. 2003. V. 26, N 1–3. P. 345–348.
236. Ryan J. N., Elimelech M., Magelky R. D. Silica-coated titania ( $\text{TiO}_2$ ) and zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) particles for particle transport field experiments // Interfacial and colloidal phenomena in aquatic environments, Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry, American

Chemical Society, Anaheim, March 21–25, 1999, Pages 398–401 in Preprints of Extended Abstracts. V. 39, N. 1.

237. **Шишмаков А. Б., Микушина Ю. В., Валова М. С., Корякова О. В., Петров Л. А., Минакова А. Р.** Синтез бинарных ксерогелей  $ZrO_2/SiO_2$  и  $TiO_2/SiO_2$  с использованием в качестве кремнеземной матрицы делигнифицированной рисовой шелухи // *Химия раст. сырья*. 2011. № 3. С. 69–74.

238. **Salas P., Montoya J., Castano V. M. and Rodriguez R.** Segregation effects in sol-gel zirconia-silica materials analyzed through their radial distribution functions // *Materials Research Innovations*. 2000. V. 3, N 4. P. 205–211.

239. **Torma V., Peterlik H., Bauer U., Rupp W.** Mixed Silica Titania Materials Prepared from a Single-Source Sol-Gel Precursor: A Time-Resolved SAXS Study of the Gelation, Aging, Supercritical Drying, and Calcination Processes // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 3146–3153.

240. **Слинкин А. А., Дашевский М. И., Лаптев М. И. и др.** Структура и текстура  $NiO-SiO_2$  катализатора // *Кинетика и катализ*. 1972. Т. 13, вып. 6. С. 1553–1557.

241. **Okkerse C., DeBoer J. H.** La texture de la silica en tant que resultat de sa formation par effect catalytique // *J. Chem. Phys. et phys. Chim. Biol.* 1960. V. 57, N 6. P. 534–542.

242. **Айлер Р. К.** Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959.

243. **Sing K. S. W., Madelew J. D.** The surface properties of silica gels. 1. Importance of pH the preparation from silicate and sulphuric acid // *J. Appl. chem.* 1953. N 3. P. 12–15.

244. **Неймарк И. Е.** Теоретические основы получения силикагелей с заданной пористой структурой // *Изв. Болг. акад. наук, отд. хим. наук*. 1968. Т. 1. Кн. 4. С. 45–57.

245. **Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.** Пути получения силикагелей с заданной пористой структурой // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8, вып. 2. С. 433–440.

246. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.** О влиянии промывной жидкости на процесс формирования структуры силикагеля // *Коллоид. журн.* 1953. Т. 15, вып. 1. С. 45–50.

247. **Неймарк И. Е., Растрененко А. И., Пионтковская М. А.** Получение титаноуглей и их пористая структура // *Коллоид. журн.* 1957. Т. 19, вып. 3. С. 324–332.

248. **Дзисько В. А.** Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.

249. **Hyung M. L., Jinho L., Jeong-Hwan J.** Comparative study of various preparation methods of colloidal silica // *Engineering*. 2010. N 2. P. 998–1005.

250. **Yoshida, A.** Silica nucleation, polymerization and growth preparation of monodispersed sols // **Bergna H. E** *Advances in chemistry. The colloid chemistry of silica*. Washington DC. 1994. Ch. 2. P. 51–62.

251. **Lee Y.-K., Yoon Y. R., Rhee H.-K.** Preparation of colloidal silica using peptization method // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2000. V. 173, N 1. P. 109–116.

252. **Na W. K., Lim H. M., Huh S. H., Park S. E., Lee Y. S., Lee S. H.** Effect of the aerge particle size and the surface oxidation layer of silicon on the colloidal particle through direct oxidation // *Material science and engineering: B*. 2009. V. 163, N 2. P. 82–87.

253. **Guo J. J., Liu X. H., Cheng Y. C., Li Y., Xu G. J., Cui P.** Size controllable synthesis of monodispersed colloidal silica nanoparticles via hydrolysis of elemental silicone // *J. of Colloid and Interface Science*. 2008. V. 326, N 1. P. 138–142.

254. **Tsai M.-S., Huang P. Y., Wu W.-C.** The study of formation process of colloidal silica from sodium silicate // *Materials Research Bulletin*. 2005. V. 40, N 9. P. 1609–1616.

255. **Bryant K. C., Baxter S.** Silica sols. Part III. Accelerated gelation, and particlesize // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 3024–3027.

256. **Munro L. A., Pearec J. A.** The time of set of silica gels: III. The changing effect of alcohols over a pH range // *Can. J. Research*. 1939. 17B. P. 266–280.

257. **Lide D. R.** *CRC Handbook of chemistry and physics* 86<sup>th</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

258. Control solutions for industry [Electronic resource] / Clipper Controls, 2007. – Mode of access : <http://clippercontrols.com/pages/Dielectric-Constant-Values.html>. – Date of access: 14.04.2011.



259. **Матяш И. В., Яшкичев В. И.** Стабилизация структуры воды молекулами неэлектролита по данным ЯМР // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. С. 13–16.
260. **Ергин Ю. В., Кострова Л. И.** Магнетохимическое исследование сольватации ионов галогенидных солей щелочных металлов в одноатомных спиртах // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. С. 762–763.
261. **Ергин Ю. В., Кострова Л. И.** Магнетохимические исследования ближней сольватации однозарядных ионов в одно-, двух- и трехатомных спиртах // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 999–1002.
262. **Ястремский П. С., Самойлов О. Я.** Стабилизация структуры водных растворов молекулами неэлектролита и диэлектрическая проницаемость // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 6. С. 844–849.
263. **Яшкичев В. И., Самойлов О. Я.** О влиянии молекул неэлектролита на структуру водных растворов // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. С. 211–212.
264. **Ястремский П. С., Самойлов О. Я.** Стабилизация структуры водных растворов молекулами неэлектролитов и диэлектрическая проницаемость // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 2. С. 844–849.
265. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков. М.: Гостехиздат, 1949. 360 с.
266. **Хиппель А. Р.** Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960. 360 с.
267. **Шахпаронов М. И.** Флуктуации в растворах. Сб. Критические явления и флуктуации в растворах. М.: АН СССР, 1960. С. 151–160 // Вестн. МГУ. 1961. № 5. С. 69.
268. **Ахадов Я. Ю., Шахпаронов М. И.** Критические явления и флуктуации в растворах. М.: АН СССР, 1960. С. 14.
269. **Ахадов Я. Ю.** Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
270. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф.** Влияние диэлектрической постоянной среды на структуру гидроксидов алюминия, магния, железа // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 31–35.
271. **Baxter S. and Bryant K. S.** Silica sols. Part II. Conditions of stability // J. Chem. Soc. 1952. P. 3021–3024.
272. **Bernal J. D., Fowler R. H.** A theory and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515–548.
273. **Jones I., Talley S. K.** The viscosity of aqueous solutions as a function of the concentration // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 624–642.
274. **Jones I., Forwalt H. J.** Viscosity of solutions of salts in methanol // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 2041–2045.
275. **Jones I., Christian S. M.** The viscosity of aqueous solution of electrolytes as a function of the concentration. V. Sodium chloride // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 484–486.
276. **Jones I., Stauller H. E.** The viscosity of solutions of electrolytes a function of the concentration // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 335–337.
277. **Филькенштейн Б. Н.** Вязкость растворов электролитов // Успехи химии. 1940. Т. 12. С. 472–479.
278. **Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H.** Properties of aqueous ionic solutions. Parts 1 and 2 // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1–10, 11–24.
279. **Harned H. S., Nuttall R. I.** The differential diffusion coefficient of potassium chloride in aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 1460–1463.
280. **Harned H. S., Levy A. L.** The diffusion coefficient of calcium chloride in dilute aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2781–2783.
281. **Harned H. S., Blake C. A.** The diffusion coefficient of lithium and sodium sulphate in dilute aqueous solution at 25° // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 2448–2480.
282. **Harned H. S., Blake C. A.** The diffusion coefficient of cesium sulphate in dilute aqueous solution at 25° // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 5882–5883.
283. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф.** Влияние диэлектрической постоянной среды на структуру гидроксидов алюминия, железа и магния // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 31–35.

284. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф.** Влияние солей щелочных металлов на структурообразование силикагелей // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 26–30.
285. **Мищенко К. П., Сухотин А. М.** Граница солей сольватации и строение концентрированных растворов электролитов // Изв. Сектор платина ИОНХ АН СССР. 1957. Т. 26. С. 203–207.
286. **Мищенко А. П.** Структура растворителя и термодинамические свойства растворов электролитов в воде, метилом спирте и ацетоне. Сб. Водородная связь. М.: Наука, 1964. С. 40–49.
287. **Шкодан А. М.** Аномальная проводимость электролитов и сольватация ионов // Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. С. 565–572.
288. **Розен А. М.** Физическая химия экстракционных равновесий. Сб. Экстракция. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. 1. С. 23.
289. **Носова Т. А., Самойлов О. Я.** Зависимость обезвоживания и оводнения от гидратации высаливаемого иона // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. С. 363–370.
290. **Ионов В. И., Мазитов Р. К., Самойлов О. Я.** Зависимость ближней гидратации высаливаемого катиона от гидратации катионов высаливателя по данным ЯМР // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 407–410.
291. **Плановский А. И., Муштаев В. А., Ульянов В. М.** Сушка дисперсных материалов в химической проницаемости. М.: Химия, 1979. 288 с.
292. **Лебедев П. Д.** Сушка инфракрасными лучами. М.: Госэнергоиздат, 1955.
293. **Слободин Л. С., Рабинович Г. Д.** Терморadiационная и конвекционная сушка лакокрасочных покрытий. Минск: Наука и техника, 1966.
294. **Loh Z. H., Liew C. V., Lee C. C., Heng P. W. S.** Microwave-assisted drying of pharmaceutical granules and its impact on drug stability // International Journal of Pharmaceutics.
295. **Красников В. В.** Кондуктивная сушка. М.: Энергия, 1973. 288 с.
296. **Lee J. H., Kim H. J.** Vacuum drying kinetics of Asian white radish / LWT-Food science and technology. 2009. V. 42. Is. 1. P. 180–186.
297. Терморadiационная и конвективная сушка. М.: Энергия, 1973. 288 с.
298. **Михайлов Ю. А.** Сушка перегретым паром. М.: Энергия, 1967.
299. **Лыков А. В., Максимов Г. К.** Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1957.
300. **Лебедев Д. П., Перельман Т. Л.** Тепло- и массообмен в процессах сублимации в вакууме. М.: Энергия, 1973. 330 с.
301. **McMinn W. A. M., Magee T. R. A.** Principles, methods and applications of the convective drying of foodstuffs // Food and bioproducts processing. 1999. V. 77. Is. 3. P. 175–193.
302. **Лыков А. В.** Теория сушки. 2-е изд., М.: Энергия, 1968. 472 с.; Явление переноса в коллоидно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1954; Тепломассообмен. М.: Энергия, 1971.
303. **Сажин Б. С.** Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 319 с.
304. **Гуйго Э. И., Журавская Н. К., Каухчешвили Э. И.** Сублимационная сушка пищевых продуктов. М.: Пищевая пром-сть, 1966. 327 с.
305. **Гуйго Э. И., Камовников Б. П., Каухчешвили Э. И.** Сублимационная сушка пищевых продуктов животного происхождения за рубежом. М.: ЦНИИТЭН мясомолпром, 1972. 50 с.
306. **Воскобойников В. А., Козлова Л. А., Кушнерова Г. И.** Внедрение в производстве современного сублимационного оборудования // Холодильная техника. 1981. № 8. С. 14–16.
307. **Воскобойников В. А., Козлова Л. А., Кушнерова Г. И.** Сублимационная сушка в пищевой промышленности. М., 1972. 438 с.
308. **Ершов Э. А., Кучуков Э. З., Комаров И. А.** Сублимация льда в дисперсных породах. М.: МГУ, 1975. 224 с.
309. **Комаров В. С., Леоненко Л. И.** Влияние исходной концентрации солевого раствора на структуру синтезируемых адсорбентов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С. 21–24.
310. **Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И., Зонов Ю. Г.** Влияние условий получения гидроксидов на их структурные параметры // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 4. С. 41–44.

311. **Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И.** Структура гелей двуокиси титана и кремниевой кислоты в зависимости от концентрации исходных растворов и температуры их получения // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 104–108.
312. **Karsten W. et al. Hoppe-Scylers Z.** *Physiol. Chem.* 1958. V. 313. P. 109.
313. **Нерпин С. В., Чудновский А. Ф.** Физика почвы. Новосибирск: Наука, 1967.
314. **Остриков М. С.** Проблемы физико-химической механики волокнистых и дисперсных структуры и материалов. Сб. Рига: Знание, 1967. С. 204, 221, 233, 267, 367.
315. **Поляков М. В.** Адсорбционные свойства силикагеля и его структура // ФХ. 1931. Т. 2, вып. 6. С. 799–805.
316. **Высоцкий З. З., Шаля В. В.** Свойства силикагелей, полученных сушкой гелей кремневой кислоты в вакууме // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32, вып. 1. С. 35–39.
317. **Tripurari S., Indu B. P., Deb S.** Pure structure of silicagel // *J. Appl. Chem. and Biotechnol.* 1978. V. 28, N 9. P. 633–677.
318. **Маритиросян Ж. Г., Бабаян С. Г.** Способ получения силикагеля // Пром-сть Армении. 1979. № 1. С. 60–61.
319. **Janowski V. F., Wolf F.** Zur modification von xerogellen durch Sauerebehandlung // *Z. anorg. und allgem. Chem.* 1977. V. 434. S. 297–304.
320. **Шаригин Л. М., Галкина В. М., Штин А. П.** Исследование пористой структуры гидратированной двуокиси циркония, полученной золь-гель методом // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1979. Т. 15, вып. 11. С. 2051–2055.
321. **Taghreed M. El.** Analysis of microporosity and specific vapour sorption by Zirconial gel // *J. Chem. Technol. And Biotechnol.* 1979. V. 29, N 7. P. 413–418.
322. **Перехотева Т. Н., Шаригин Л. М., Третьяков С. Я. и др.** Кислотные свойства гидратированной двуокиси циркония // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, вып. 7. С. 1468–1472.
323. **Кораблева А. А., Фишман Г. М.** Условия осаждения двуокиси циркония и ее сорбционные свойства // Коллоид. журн. 1979. Т. 41, вып. 4. С. 785–789.
324. **Комаров В. С., Костюк С. А., Леоненко Л. И., Ратько А. И.** Влияние условий получения на структуру соосажденных гидроксидов марганца–цинка и хрома–меди // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 3. С. 15–18.
325. **Комаров В. С., Костюк С. А., Леоненко Л. И., Ратько А. И.** Формирование структуры гидроксидов алюминия, железа и магния в зависимости от температуры их сушки // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 3. С. 19–22.
326. **Остриков М. С., Пахомов С. Н., Синельников Н. П.** Силы, обуславливающие сжатие геля при высушивании // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1956. № 4. С. 119–131.
327. **Комаров В. С.** Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1988. 287 с.
328. **Комаров В. С., Репина М. С.** Влияние условий замораживания гидрогеля на структуру получаемых адсорбентов // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1980, № 1. С. 40–45.
329. **Шарыгин Л. М., Чухланцев В. Г.** Влияние температуры промораживания водных гелей на пористость адсорбента // ЖФХ. 1968. Т. 42, № 8. С. 2120–2123.
330. **Вольхин В. В., Пономарев Е. И., Золотавин В. Л.** Действие замораживания на свойства коагулянтов гидроокисей металлов // Коллоид. жур. 1973. Т. 35, № 1. С. 144–147.
331. **Вольхин В. В., Пономарев Е. И., Золотавин В. Л.** Науч. тр. Пермского политехн. ин-та. 1970. № 71. С. 64–69.
332. **Вольхин В. В., Пономарев Е. И., Золотавин В. Л.** Влияние способа гранулирования на сорбционные свойства гидратированных окислов металлов // Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 9. С. 1573–1576.
333. **Баранник В. П., Шереметьева А. И.** // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 9. С. 1799.
334. **Вольхин В. В., Золотавин В. Л.** Влияние замораживания на сорбционные свойства гидроокиси железа и двуокиси марганца // ЖПХ. 1961. Т. 34, вып. 6. С. 1218–1225.
335. **Чалый В. П.** Гидроксиды металлов. Киев, 1972.

336. **Amphlett C. B., Mc. Denold L. A., Redman M. Z.** The structure of netropsin // *Chem. And Ind.* 1957. N 12. P. 265–366.
337. **Amphlett C. B., Mc. Denold L. A., Redman M. Z.** Synthetic inorganic ion-exchange materials. II. Hydrous zirconium oxide and other oxides // *J. Inorg. Chem.* 1958. V. 6. P. 236–245.
338. **Жаброва Г. М., Егоров Е. В.** Закономерности сорбции и ионного обмена на аморфных окисях и гидроокисях // *Успехи химии.* 1961. Т. 30, вып. 6. С. 764–776.
339. **Егоров Ю. В., Пушкарев В. В., Ткаченко Е. В.** О закономерностях соосаждения стронция с гидроокисью железа и активной двуокисью марганца в водных растворах // *Журн. неорг. химии.* 1961. № 6, вып. 2. С. 505–507.
340. **Раппопорт Д. М.** Влияние поверхностно-активных веществ на пористость алюмосиликатного катализатора. В кн.: *Научные основы производства и приготовления катализаторов.* Новосибирск, 1964. С. 432–437.
341. **Plank C. J., Drake L. C.** Differences between silica and silica-alumina gels. 1. Factors affecting the porous structure of these gels // *J. Coll. Sci.* 1947. V. 2. P. 399–412.
342. **Киселев А. В., Никитин Ю. С., Сарахов А. И., Оганесян Э. Б.** Исследование структуры пор адсорбентов, полученных при гидротермальной обработке промышленного силикагеля // *Коллоид. журн.* 1968. Т. 30, вып. 6. С. 842–846.
343. **Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б.** Электронно-микроскопические исследования макропористых силикагелей // *Коллоид. журн.* 1966. Т. 28, вып. 4. С. 662–665.
344. **Киселев А. В., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б., Сарахов А. И.** Влияние температуры гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета модельного силикагеля // *Коллоид. журн.* 1969. Т. 31, вып. 3. С. 388–398.
345. **Липкинд Б. А., Капацинский С. В., Кустова Г. Л., Маслова А. А.** Получение и свойства гранулированных синтетических адсорбентов для процессов нефтепереработки. В кн.: *Получение, структура и свойства адсорбентов.* М.: Госхимиздат, 1959. С. 156–165.
346. **Ребиндер П. А., Щукин Е. Д., Марголис Л. Я.** О повышении механической прочности пористых дисперсных тел-сорбентов и катализаторов. В кн.: *Научные основы подбора и приготовления катализаторов.* Новосибирск: СО АН СССР, 1964. С. 21–27.
347. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф.** Синтез и свойства силикагелей, полученных в присутствии органических кислот и спиртов // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 4. С. 27–30.
348. **Комаров В. С., Бесараб С. В.** Синтез силикагелей и гидроксидов железа и алюминия в водно-спиртовых растворах // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2013. № 2. С. 27–30.
349. **Комаров В. С., Костюк С. А., Ратько А. И., Леоненко Л. И.** Влияние температуры сушки на пористую структуру гидроксидов магния и железа // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2010. № 1. С. 22–25.
350. **Тимаков В. П., Поспелов А. А., Чухланиев В. Г.** Влияние условий обезвоживания на пористую структуру гидроксида циркония. В кн.: *Вопросы кинетики и катализа (международ. сб.).* Иваново, 1978. С. 30–35.
351. **Тарасов В. М., Котельников Г. Р., Струнникова Л. В. и др.** Влияние сушки на качество катализатора // *Пром-сть синтетич. каучука.* 1977. № 5. С. 7–11.
352. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Влияние напряженности магнитного поля на формирование структуры гидроксида кобальта // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2011. № 3. С. 45–48.
353. **Комаров В. С., Ратько А. И., Бесараб С. В.** Влияние напряженности магнитного поля на формирование структуры гидроксида алюминия // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2011. № 3. С. 37–40.
354. **Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И.** Адсорбционно-структурные характеристики гидроксида магния, полученного в магнитном поле // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2011. № 2. С. 29–32.
355. **Вассерман И. М.** Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980.

356. **Дзисько В. А.** Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1982. 360 с.
357. **Тарасова А. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др.** Формирование поверхности силикагелей, полученных из кремнезелей // Коллоид. журн. 1977. Т. 39, № 1. С. 208–212.
358. **Ребиндер П. А.** Всесоюз. науч.-техн. совещ. по интенсификации процессов сушки. М.: Профиздат, 1958.
359. **Milligan W. O., Merton L.** X-ray diffraction studies in the system  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Phys. Chem. 1946. V. 50, N 6. P. 465–470.
360. **Milligan W. O.** Recent x-ray diffraction studies on the hydrous oxides and hydroxides // J. Phys. Chem. 1948. V. 52. P. 942–947.
361. **Milligan W. O., Adams C. K.** Sorption-Desorption Studies in the System  $\text{BeO}-\text{In}_2\text{O}_3$  // J. Phys. Chem. 1953. V. 57, N 9. P. 885–896.
362. **Клячко-Гурвич А. Л., Рубинштейн А. М.** Проблемы кинетики и катализа: научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1966. С. 96–99.
363. **Неймарк И. Е., Слиякова И. Б.** Влияние катионов и pH гидрогеля кремниевой кислоты на структуру сухого силикагеля // Коллоид. журн. 1956. Т. 18, вып. 2. С. 219–226.
364. **Комаров В. С., Середюк Л. И., Ратько А. И** Активные угли на основе модифицированных солями древесных опилок // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 16–21.
365. **Комаров В. С., Середюк Л. И., Ратько А. И** Получение углей методом темплатного синтеза // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 22–26.
366. **Комаров В. С., Леоненко Л. И., Ратько А. И** Углеминеральные адсорбенты на основе природных алюмосиликатов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 23–26.
367. **Macguarre D. J.** // Chem. Commun. 1996. P. 1961.
368. **Зуб Ю. Л., Мельник И. В., Юрченко Г. Р. и др.** Химия, физика и технология поверхности. Киев: ИХП. НАН У, 2004. Т. 10. С. 69.
369. **Fowler C. E., Burkett S. L., Mann S.** Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture // Chem. Commun. 1997. P. 1769.
370. **Ярошенко Н. А., Швеиц А. В., Стрелко В. В., Ильин В. Г.** Эффект солюбилизации при битемплатном синтезе гомологического ряда органокремнезёных мезофаз и мезопористых молекулярных сит // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 563–568.
371. **Ярошенко Н. А., Ильин В. Г.** Солюбилизационные композиции для темплатного синтеза мезопористых сорбентов // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 1787.
372. **Гона Е. И., Зуб Ю. Л., Ярошенко Н. А., Говорек Я.** Темплатный синтез мезопористых кремнезёмов с тиомочевинной функциональной группой // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 399–405.
373. **Неймарк И. Е., Пионтовская М. А., Слиякова И. Б.** Скорость коагуляции золя кремниевой кислоты и структура сухого силикагеля // Коллоид. журн. 1956. Т. 18, вып. 12. С. 61–66.
374. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Кругликова И. Б. и др.** К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагелей. 2. Роль старения кремниевой кислоты в формировании пористой структуры силикагелей // Коллоид. журн. 1964. Т. 26, вып. 5. С. 595–599.
375. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А.** К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагелей. 3. Роль процесса созревания нейтрального и щелочного гидрогелей в формировании пористой структуры ксерогелей // Коллоид. журн. 1964. Т. 26, вып. 6. С. 734–738.
376. **Шейнфайн Р. Ю.** Роль кислотной обработки гидрогеля кремниевой кислоты в формировании пористой структуры ксерогеля // Коллоид. журн. 1961. Т. 23, вып. 6. С. 756–760.
377. **Шейнфайн Р. Ю., Кругликова И. Б., Стась О. П. и др.** К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагелей. 1. Влияние кислотной обработки на размер и плотность упаковки частиц // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. С. 732–738.
378. **Colo K.** Effect of pH on polymerization of silica acid // J. Phys. Chem. 1956. V. 60, N 7. P. 1007–1008.



379. **Linsen B. J., De Boer J. H., Okkerse C. J.** La mecanisme de la condensation catalytique de l'acide silique // J. Chim. phys. et chim-phys. Biol. //1 960. Vol. 57, N 5. P. 39–43.
380. **Marshall K., Ridgewell N., Simpson J.** The acidity of surface groups of silica // Chem. And ind. 1974. N 19. P. 775–776.
381. **Овчаренко В. Д.** Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: АН УССР, 1961.
382. **Комаров В. С.** Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Беларуси. Минск. Минск: Наука и техника, 1970.
383. **Chmielarz L., Gil B., Kuśtrowski P., Piwowarska Z., Dudek B., Michalik M.** // J. of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. Is. 5. P. 1094–1104.
384. **Qian Zh., Hu G., Zhang S., Yang M.** // Physica B: Condensed Matter. 2008. V. 403. Is. 18. P. 3231–3238.
385. **Belver C., Aranda P., Martín-Luengo M. A., Ruiz-Hitzky E.** // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 147. Is. 1. P. 157–166.
386. **Nakao T., Nogami M.** Preparation of silica-pillared clays with micro- and meso-pores using aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane // Materials Letters. 2005. V. 59. Is. 26. P. 3221–3225.
387. **Гэрбэлэу Н. В.** Реакции на матрицах. Кишинев: Штинца, 1980.
388. **Кукушкин Ю. Н.** Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.
389. **Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д.** Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985.
390. **Давыдова С. Л.** Удивительные микроциклы. Л.: Химия, 1989.
391. **Гэрбэлэу Н. В., Арион В. Б.** Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штинца, 1990.
392. **Костромина Н. А., Волошин Я. З., Назаренко А. Ю.** Клатраты: синтез, строение, свойства. Киев: Наукова думка, 1992.
393. **Волошин Я. З.** Перспектива химии соединений с капсулированным ионом металла // Рос. хим. журн. 1990. Т. 42, № ½. С. 5–24.
394. **Кукушкин Ю. Н.** Кислоты и основания в координационной химии // Соросов. образоват. журн. 1998. № 1. С. 28–32.
395. **Улахович Н. А.** Комплексы металлов в живых организмах // Соросов. образоват. журн. 1997. № 8. С. 27–32.
396. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии / Пер. с англ. Сер. Мир металлов и технологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
397. Химическая энциклопедия. М.: СЭ, 1988.
398. **Холмберг К., Йонсон Б., Кронберг Б., Линдман Б.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2007.
399. **Власенко В. М.** Формирование внутренней поверхности и пористой структуры никель-хромовых катализаторов. В кн.: Катализ и катализаторы. Киев, 1966, вып. 2. С. 154–166.
400. **Чаленко Н. П., Леванюк Т. А., Веселов В. В., Лаврентович Р. Ф., Пиланенко П. С.** Способы регулирования пористой структуры термостабильного носителя катализатора на основе глинозема. В кн.: Катализ и катализаторы. Киев: Наукова думка, 1972. Вып. 9. С. 92–99.
401. **Веселов В. В., Леванюк Т. А., Савиных В. В., Кушнаренко Т. Е., Маргунов Е. Т.** Выгорающая добавка (нефтяной кокс) как фактор регулирования пористой структуры носителя катализатора // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 4. С. 1002–1008.
402. **Петрухина Я. В., Постнов В. Н.** Темплатный синтез пористого углеродного материала на азросиле и исследование его сорбционных свойств // Вестник СПб. ун-та. Физика-химия. 2002. № 3. С. 96–102.
403. **Алесковский В. Б.** Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л., 1976.
404. **Постнов В. И., Крохина О. А., Новиков А. Г., Родинков О. В., Романычев А. И.** Темплатный синтез углеродного материала на кремнеземе, модифицированном по методу молекулярного наслаивания и исследование его сорбционных свойств // Вест. СПб. ун-та. Сер. 4. 2009. Вып. 4. С. 70–76.

405. Трофимова Е. Ю., Курдюков Д. А., Кукушкина Ю. А., Яговкина М. А., Голубев В. Г. Синтез монодисперсных сфер аморфного кременезема субмикронного размера // Физика и химия стекла. 2011. Т. 57, № 4, С. 510–517.
406. Красильникова О. К., Волощук А. М., Евсюхин А. Е., Ломовская Н. Ю. Получение ультрамикро-, микро- и супермикропористых углеродных адсорбентов темплатным методом // Коллоид. журн. 2006. Т. 68, № 2. С. 207–213.
407. Imhof A. and Pine D. I. Ordered macroporous materials by emulsion templating // Nature. 1997. V. 389 (6654). P. 948–951.
408. Авраменко В. А., Братская С. Ю., Войтенко О. В., Карпов П. А., Майоров В. Ю., Мироненко А. Ю., Паламарчук М. С., Сергиенко В. И. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов марганца содержащих наночастицы золота // Докл. РАН. 2010. Т. 435, №4. С. 1–5.
409. Папынов Е. К., Майоров В. Ю., Непомнящий А. В., Кайданова Т. А., Авраменко В. А. Темплатный синтез макропористых материалов на основе вольфрама // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 6. С. 367–373.
410. Imhof A., Pine D. I. Ordered macroporous materials of Co-EDTA complexes // Doklady Chemistry. 2010. V. 389. P. 948–951.
411. Marcus Liew Kai Hoa, Meihua Lu, Yong Zhang Preparation of porous materials with ordered hole structure // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. V. 121. P. 9–23.
412. Partap S., Hebb A. K., Intesham urRebman, Daar J. A. Formation of porous natural-synthetic polymer composites using emulsion templating and supercritical fluid assisted impregnation // Polymer Bulletin. 2007. V. 58, N 5-6. P. 849–860.
413. Manhua Lin, Tejal B. Desai, Frederick W. Kaiser, Peter D. Klugherz Reaction pathways in the oxidation of propane over a mixed metal oxide catalyst // Catalysis Today. 2000. V. 61, N 1–4. P. 223–229.
414. Brouckner A., Baerns M. Selective gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons on vanadium oxide-based catalysts // Applied Catalysis A : General. 1997. V. 157. N 1–2. P. 311–334.
415. Alexandre C. C. Rodriguesa Metallic mixed oxides (Pt, Mn or Cr) as catalysts for the gas-phase toluene oxidation // Catalysis Communications. 2007. V. 8, N 8. P. 1227–1231.
416. Kroamer M., Schmidt T., Stoewe K., Maier W. F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalysts // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 302. P. 257–263.
417. Caglarl B., Uner D. NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage over Ce-Zr mixed oxide supported catalysts // Catalysis Communications. 2011. V. 12, N 6. P. 450–453.
418. Hui-Hsin Tseng, Ming-Yen Wey, Yu-Shen Liang, Ke-Hao Chen Catalytic removal of SO<sub>2</sub>, NO, and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides // Carbon. 2003. V. 41, N 5. P. 1079–1085.
419. Carnou J., Ferradon M., Bjourndom E., Jauras S. Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 155, N 2. P. 265–281.
420. Tikhomirov K., Kroucher O., Elsener M., Wokaun A. MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot // Applied Catalysis B : Environmental. 2006. V. 64, N 1–2. P. 72–78.
421. Авраменков В. А., Братская С. Ю., Войтенко О. В., Сергиенко В. И. и др. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов марганца, содержащих наночастицы золота // Докл. РАН. 2010. Т. 435, № 4. С. 1–5.
422. Авраменков В. А., Братская С. Ю., Войт А. В., Сергиенко В. И. и др. Применение проточного гидротермального способа для переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов атомных станций // Хим. технология. 2009. Т. 10, № 5. С. 307–314.
423. Карпенко В. И., Шушакова М. В., Ожерельев О. А. Технология каталитической переработки жидких радиоактивных органических отходов // Изв. Томского политехн. ун-та. 2005. Т. 308, № 3. С. 88–91.



424. **Avramenko V. A., Voit A. V., Dmitrieva E. E., Sergienko V. I. et al.** Chemical technology. Hydrothermal oxidation of Co-EDTA complexes // *Doklady Chemistry*. 2010. V. 418, N 1. P. 19–21.
425. **Яюшенко Н. А., Трофименко С. И., Говорек Я., Зуб Ю. Д.** Влияние одновалентного электролита на эффективность солюбилизационной композиции при темплатном синтезе кремнеземистых наносорбентов // *ЖФХ*. 2010. Т. 84, № 8. С. 1544–1554.
426. **Дударко О. А., Мельник И. В., Зуб Ю. Д., Чуйко А. А., Дабровский А.** Темплатный синтез мезопористых кремнезёмов, содержащих в поверхностном слое производные фосфорной кислоты // *Неорган. материалы*. 2006, Т. 42, № 4. С. 413–420.
427. **Гона Е. И. и др.** Темплатный синтез мезопористых кремнезёмов с тиомочевинной функциональной группой // *ЖФХ*. 2007. Т. 81, № 3. С. 399–405.
428. **Трофимова Е. Ю., Курдыков Д. А., Кукушкина Ю. А., Яговкина М. А., Голубов В. Г.** Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезёма сублимационного размера // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37, № 4. С. 510–517.
429. **Березовская И. С., Янишпольский В. В., Тертых В. А.** Мезопористые кремнезёмы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля // *ЖФХ*. 2008. Т. 82, № 9. С. 1624–1628.
430. **Zhao et al.** // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 6024–6036.
431. **Кондрашева И. Б., Васильева О. Г., Вальцифер В. А., Астафьева С. А., Стрельников В. И.** Получение мезопористого диоксида кремния с высокой удельной поверхностью // *ЖПХ*. 2009. Т. 82, вып. 1. С. 3–7.
432. **Brinker C. J., Sehgal R., Hietala S. L. et al.** Sol-Gel strategies for controlled porosity inorganic materials // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 94. P. 85–102.
433. **Beck J. S., Vartili J. C., Roth W. J. et al.** A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114, N 27. P. 10834–10843.
434. **Raman N. K., Anderson M. T., Brinker C. J.** Template-based approaches to the preparation of amorphous nanoporous silicas // *Chem. Mater.* 1996. V. 8, N 8. P. 1682–1701.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Глава 1. Поверхностные явления, адсорбция</b> .....	6
1.1. Введение .....	6
1.2. Роль поверхностных явлений в различных процессах.....	6
1.3. Поверхность раздела фаз .....	7
1.4. Физическая адсорбция .....	8
1.5. Изотермы физической адсорбции.....	12
1.6. Влияние размера пор на адсорбцию и капиллярную конденсацию паров .....	13
1.7. Значение пористой структуры и величины удельной поверхности .....	19
1.8. Классификация пор по размерам .....	23
1.9. Характер адсорбции газов и паров на однородной поверхности .....	28
1.10. Структура адсорбентов и катализаторов и ее роль при их использовании .....	38
1.11. Основные физические свойства адсорбентов и носителей катализаторов и способы их оптимизации.....	42
<b>Глава 2. Влияние магнитного поля на структурообразование гидроксидов в процессе их получения и сушки</b> .....	45
2.1. Введение.....	45
2.2. Синтез адсорбентов в магнитном поле.....	45
2.3. Структурные характеристики гидроксида магния, полученного в магнитном поле...	51
2.4. Влияние магнитного поля на структурные параметры гидроксида алюминия .....	55
2.5. Влияние напряженности магнитного поля на формирование структуры гидроксида хрома.....	59
2.6. Влияние магнитного поля на структуру гидроксидов в процессе их сушки .....	63
<b>Глава 3. Синтез однородно-, би- и трехпористых твердых тел</b> .....	68
3.1. Введение .....	68
3.2. Синтез однородно-пористого силикагеля .....	68
3.3. Синтез би- и трехпористых силикагелей.....	72
3.4. Синтез двухкомпонентных бипористых алюмо-, ферро- и магнийсиликагелей...	77
3.5. Синтез бипористых силикагель-гидроксидных адсорбентов и катализаторов.....	81
3.6. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов .....	86
<b>Глава 4. Влияние диэлектрической проницаемости среды и солей щелочных металлов на пористую структуру получаемых твердых тел</b> .....	91
4.1. Введение .....	91
4.2. Зависимость структуры гидроксидов алюминия, железа и магния от диэлектрической постоянной среды .....	91
4.3. Синтез и свойства силикагелей, полученных с помощью органических кислот и спиртов.....	97

4.4. Синтез силикагелей и гидроксидов железа и магния из водно-спиртовых растворов....	101
4.5. Влияние солей щелочных металлов на структурообразование силикагелей .....	106
4.6. Влияние концентрации солей щелочных металлов на пористую структуру гидроксидов алюминия, железа и магния .....	112
<b>Глава 5. Формирование структуры гидроксидов в зависимости от температуры и методов сушки .....</b>	<b>117</b>
5.1. Введение .....	117
5.2. Методы сушки.....	118
5.2.1. Сушка в электрическом поле .....	119
5.2.2. Сублимационная сушка .....	120
5.3. Влияние температуры сушки на пористую структуру гидроксидов алюминия, магния и железа .....	121
5.4 Сушка гидроксидов металлов под воздействием микроволнового излучения.....	128
5.5. Сублимационная сушка монтмориллонитовой глины и гидроксидов алюминия, железа, магния и марганца .....	133
5.6. Формирование структуры дисперсных систем в процессе сушки .....	137
<b>Глава 6. Темплатный метод регулирования пористой структуры твердых тел .....</b>	<b>142</b>
6.1. Введение .....	142
6.2. Темплатный синтез силикагелей и исследование их свойств .....	142
6.3. Получение глинистосиликатных адсорбентов .....	147
6.4. Темплатный синтез и его роль в формировании структуры твердых тел .....	151
6.5. Мезопористые силикагели .....	156
<b>Заключение .....</b>	<b>159</b>
<b>Литература.....</b>	<b>161</b>

Научное издание

**Комаров Владимир Семенович**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АДСОРБЕНТОВ**

Редактор *Я. В. Рощина*

Художественные редакторы *В. А. Жаховец, Т. Д. Царева*

Технический редактор  
и компьютерная верстка *О. А. Толстая*

Подписано в печать 15.11.2013. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,79. Уч.-изд. л. 11,2. Тираж 120 экз. Заказ 228.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».  
ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.