

**РИЖСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Dr. chem. Август Руплис**

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ГИДРОКСИДОВ (ОКСИДОВ ) ЖЕЛЕЗА (III) И  
ЛАТВИЙСКИХ ГЛИН**

**Обобщение работы для присвоения Dr. habil. chem. по  
физической химии**

**Рига  
1998**

**Хабилитационная работа разработана на Факультете химической технологии Рижского Технического университета с 1964 по 1997 год.**

**Характер работы : цикл опубликованных работ в области химии, подотрасли физической химии**

**Рецензенты работы: Юрис Тиликс, Dr. habil. phys  
Улдис Седмалис, Dr. habil. chem.  
Антанас Садунас, Dr. habil. sc. ing.**

**Защита работы проводится на открытом заседании Хабилитационного и промоционного Совета Латвийского Университета в отрасли химии 14 мая 1998 года в 14 часов по адресу: Рига, ул. Валдемара 48, 21 аудитория.**

**С работой и обобщением работы можно ознакомиться в библиотеке Латвийского Университета, Рига, бульвар Калпака 4 и в Академической библиотеке Латвии, Рига, ул. Рупниецибас 10.**

**Председатель Совета  
Dr. habil. chem. prof.**

**А. Зицманис**

# СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРОКСИДОВ (ОКСИДОВ ) ЖЕЛЕЗА (III) И ЛАТВИЙСКИХ ГЛИН

## Значение и актуальность проблемы

Величина и параметры пористой структуры существенно определяют свойства дисперсных систем порошкообразных твердых тел со слоистой структурой. Эта проблема долгие годы была объектом интересных экспериментальных и теоретических разработок. Особенно актуальной она стала в последние десятилетия в связи с дальнейшим развитием материаловедения и внедрением новых технологий. О повышенном интересе к этой проблеме свидетельствует возросшее число публикаций, обзоров и монографий, а также регулярно проводимые национальные и международные симпозиумы, наибольшее значение среди которых имеет серия симпозиумов COPS (Characterization of Porous Solids), организованная Международным Союзом Теоретической и Прикладной химии (IUPAC).

Многие методы используются для изучения структуры пористых тел. Но наиболее распространенным и успешным является метод экспериментального определения изотерм адсорбции и десорбции газов и паров. Комиссия Международного Союза Теоретической и Прикладной Химии (IUPAC) разрабатывала международно признанные рекомендации по использованию этого метода для характеристики пористости и по определению величины удельной поверхности (метод БЭТ). В регулярных сообщениях этой комиссии отражены новейшие достижения в теории адсорбции и прогресс в учении о структуре пористых твердых тел. Методологический подход хабилитационной работы основывается на этих рекомендациях.

Главной идеей хабилитационной работы была попытка решения некоторых теоретических и практических проблем конкретных высокодисперсных порошкообразных систем со слоистой структурой, которые связаны с пористостью объектов.

Экспериментально изучались параметры, характеризующие поверхность и их изменение под влиянием различных факторов. Особое внимание было уделено исследованию объектов, представляющих теоретический и практический интерес вообще, а для Латвии особенно.

В Латвии глина, гидроксиды и оксиды железа широко

распространены как наиболее важные неорганические компоненты почв, образующие основную часть ионообменного комплекса, а также как существенные компоненты других природных коллоидных систем и сложных смесей. Часто поверхность глинистых частиц покрыта гидроксисоединениями железа.

Исследование сорбционной способности и поверхностных свойств таких объектов особенно актуальны для природы Латвии в настоящее время. Это связано с охраной окружающей среды.

Например, математики (А. Буйкис, 1989), разрабатывая модели ликвидации последствий катастроф в случае разлива нефти или нефтепродуктов, установили отсутствие экспериментальных данных об изотермах сорбции различных веществ породами (особенно глин) Латвии, что сильно затрудняло приближение теоретических моделей к реальным условиям.

Актуальной является проблема очистки почв на территориях бывших полигонов Советской армии.

Недостаточными можно считать знания о закономерностях процессов, протекающих на поверхности высокодисперсных систем в природных условиях.

Актуальной и существенной является использование латвийских глин в новых, нетрадиционных способах производства или применения, например, как сорбентов или коагулянтов для улучшения качества воды, или как осветителей растительных и других масел.

Здесь приведены наиболее важные примеры, иллюстрирующие актуальность проблемы.

### **Цель и задачи работы**

Цель хабилитационной работы состояло в выяснении роли величины удельной поверхности и параметров пористой структуры в конкретных системах. В качестве объектов исследования были выбраны:

- кристаллические гидроксиды железа (III) и продукты их термической обработки;
- природные и модифицированные образцы глин разных месторождений Латвии.

Работа состоит из двух частей, которые логически связывают природные условия Латвии.

Объектами изучения в первой части работы были синтезированные в лабораторных условиях порошкообразные кристаллические  $\alpha$  и  $\gamma$  гидроксиды железа (III) и продукты их термообработки.

Центральной проблемой второй части было изучение сорбционных свойств латвийских глин. Таким образом, был реализован принцип перехода от менее сложного к более сложному. В начале мы изучали относительно простые кристаллические гидроксиды железа, а потом перешли к более сложным и разнообразным объектам минерального мира - к глинам.

Результаты исследований первой части работы опубликованы в период с 1964 по 1993 год. Наиболее существенные результаты второй части опубликованы в период с 1973 по 1997 год. Некоторые статьи подготовлены для публикации в *Latvian Journal of Chemistry* и в Журнале Прикладной Химии.

Экспериментальные работы проведены в разных лабораториях: в лаборатории Я. Лаукевица Конструкторского бюро Управления химической промышленности Совнархоза Латвийской ССР, в лаборатории сорбционных исследований П. Эриня Института Древесины АН Латвийской ССР, на кафедре Физической химии Химического факультета Рижского политехнического института, в лаборатории Адсорбции и хроматографии А. И. Киселева Химического факультета Московского Университета, на кафедре Физической, позже Неорганической, аналитической и физической химии и на кафедре Технологии полимерных материалов факультета Химической технологии Рижского Технического университета, в адсорбционной лаборатории Р. Бумана Химического факультета Латвийского Университета, в институте Неорганической химии АН Латвии.

Все публикации по идее автора написаны собственноручно, после обсуждения содержания с соавторами. Наибольшая часть экспериментальных измерений проведена автором совместно со студентами, дипломниками, аспирантами и сотрудниками. Важный теоретический и практический вклад в создание работы

внесли проф. Л. К. Лепинь, проф. Э. Гудриниеце, доц. Р. Буман, доц. А. Раман и другие, имена которых указаны в публикациях как соавторы. В общем автор опубликовал 57 научных работ. Тема хабилитационной работы отражена в 30 публикациях. Основные результаты изложены в описании хабилитационной работы.

### **Объекты и методы исследований**

Изучены сорбционные свойства кристаллических  $\alpha$  и  $\gamma$  модификаций гидроксидов железа (III), продуктов их термообработки, а также природных и модифицированных образцов глин латвийских месторождений (Лиепас, Куправас, Усмас, Лажас, Ролавас, Озолниеку, Акменс, Пампалю, Заняс, Либерту, Стрелю, Приекулес и др.).

Для характеристики образцов проведены химические анализы и использованы различные физические и физико-химические методы анализа: рентгенография, термический анализ, электронная микроскопия, фотоколориметрия и др. Наибольшее внимание было уделено измерению изотерм адсорбции и десорбции паров азота, аргона, н-гексана, четыреххлористого углерода, бензола, метанола и воды. Строго были соблюдены рекомендации Комиссии Международного Союза Теоретической и Прикладной химии (IUPAC) об условиях проведения эксперимента, форме представления данных и методике оценки полученных результатов. В изотермических условиях была изучена адсорбция из растворов.

Было выяснено влияние различных факторов (особенно термообработки и обработки минеральными кислотами) на величину удельной поверхности и на параметры, характеризующие пористую структуру.

### **Наиболее важные теоретические и практические выводы**

1. Впервые в истории изучения свойств латвийских глин проведены систематические исследования сорбционных свойств образцов и определены параметры, характеризующие текстуру поверхности: удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам и др. Создан банк данных в электронной форме и в виде публикаций.

2. Разработана методика расчета стандартных параметров, приспособленная к характеру изученных объектов.
3. Обобщены данные по форме сорбционных изотерм и гистерезисных петель образцов латвийских глин. Предложено выделить две группы, по признаку преобладающего глинистого минерала в образце. Сметиты представляют первую группу. Ко второй группе отнесены каолиниты, иллиты и подобные минералы с ненабухающей структурой. Для изотерм образцов группы смектитов характерно наличие гистерезисной петли, ориентированной параллельно оси равновесных давлений.
4. Экспериментально установлено, что кристаллические гидроксиды железа относятся к группе активных сорбентов (по Греггу), которые увеличивают свою удельную поверхность при термообработке. При термообработке величина удельной поверхности образцов латвийских глин уменьшается, однако, увеличивается при обработке минеральными кислотами. Таким образом, в число активных сорбентов попадают и образцы латвийских глин, если расширить классификацию Грегга.
5. В качестве весьма значительного достижения в дальнейшем развитии теории пористой структуры сорбентов со слоистым строением может быть рассмотрена разработка автором оригинальной модели пористой структуры, которая качественно и количественно отражает сложные изменения пористой структуры  $\alpha$  гидроксида железа (III) и продуктов дегидратации в зависимости от изменения температуры обработки и фазового состава. Модель качественно отражает изменения пористой структуры  $\beta$  гидроксида железа (III) в ходе термообработки и изменения пористой структуры образцов латвийских глин смектитового типа при обработке минеральными кислотами.
6. Улучшенная модель пористой структуры и, на ее основании, рассчитанная стандартная изотерма адсорбции паров воды предоставляют возможность количественно определить объем микропор, величины удельной поверхности микро- и переходных пор.
7. Теоретический интерес может вызвать первая попытка использования нового параметра - фрактальной размерности  $D$  (Б. Б. Мандельброт, 1975) для характеристики латвийских глин и других изученных в Латвии сорбентов. В настоящее время

параметр **D** широко используется для характеристики сорбентов, катализаторов и других объектов, наряду с другими величинами, такими как удельная поверхность, объем пор и др. Фрактальный параметр **D** отражает свойства нерегулярных структур и протекание стохастических процессов в природе, которые связаны с проблемой масштаба.

**8.** При обработке глин неорганическими кислотами (серной, соляной кислотами) установлено, что это очень действенный способ существенного изменения свойств и сорбционных параметров образцов.

Выявлены следующие общие закономерности влияния концентрации. При увеличении концентрации кислоты:

- величина удельной поверхности образцов увеличивается достигая максимума, потом уменьшается;
- характерный радиус (Кельвиновский радиус) пор увеличивается;
- общий объем пор увеличивается для образцов глин смектитового типа;
- общий объем пор для образцов несмектитового типа сначала увеличивается, потом уменьшается.

Эти закономерности могут служить основой для синтеза сорбентов с заданными свойствами из латвийских глин.

**9.** При обработке кислотами найдено, что из латвийских глин могут быть получены сорбенты с энергетически равномерной поверхностью. Сорбенты такого типа используются в аналитической (или в препаративной) газовой хроматографии или в газо-жидкостной хроматографии, как наполнители колонок в качестве инертных носителей неподвижной фазы.

**10.** Важным моментом в истории практического применения латвийских глин в новых, нетрадиционных направлениях было успешное использование их в качестве осветлителей растительных масел. Сообщение об этом появилось в 1993 году в *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*. Впервые была показана возможность использования местного сырья в качестве сорбента в пищевой промышленности - перспективной для будущего Латвии. Изучение вопроса продвинулось довольно далеко. Можно утверждать, что в настоящее время экспериментальных данных накоплено достаточно для того, чтобы успешно решать задачи оптимизации технологий, теоретической базой которых могут служить

закономерности о влиянии кислотной обработки образцов латвийских глин.

**11.** Синтезированные сорбенты нового типа из продуктов переработки рапсового масла могут вызвать определенный практический интерес и служить примером безотходной технологии. Сорбенты из местного сырья, после их использования в осветлении масла, содержали до 40 и более % трудно отделимого рапсового масла. В процессе коксования этого материала, в присутствии воздуха, при различных температурах до 600<sup>0</sup>С, удалось получить серию сорбентов нового типа. Сорбенты состояли из неорганической части - алюмосиликата (матрица), которая покрыта органической частью - слоем кокса (в форме активного угля). В последнее время сорбенты этого типа вызывают интерес, поскольку обладают своеобразными свойствами. Синтезированные в нашей работе новые сорбенты характеризовались хорошей способностью адсорбировать органические соединения и высокой термостойкостью, что важно при регенерации для их повторного использования.

**12.** Исследования адсорбции органических катионоактивных красителей (метиленовой голубой, метилфиолетовый и др.) из водных растворов дало возможность доказать, что образцы латвийских глин являются дешевыми и эффективными сорбентами для очистки от нежелательных примесей сточных вод бумажной и текстильной промышленности, а также производств сходного характера. Большое внимание было уделено методике адсорбционных измерений с целью получения воспроизводимых результатов. В некоторых случаях оказалось, что время достижения сорбционного равновесия гораздо больше, чем указанное в литературе. Установлено, что адсорбционные изотермы имеют форму ленгмюровского типа (тип I по классификации IUPAC). По величине максимальной адсорбции рассчитана ионообменная емкость образцов латвийских глин. Установлено, что ионообменная емкость уменьшается при обработке образцов минеральными кислотами (серная, соляная) по мере повышения концентрации кислоты.

**13.** Обобщая полученные результаты исследований конкретных порошкообразных высокодисперсных систем, можно считать доказанным, что пористая структура и параметры текстуры поверхности играют существенную роль в решении теоретических и практических задач. Представляется, что в истории изучения

свойств латвийских глин начато новое, перспективное, теоретически интересное и практически значимое направление, главные проблемы которого связаны с изучением пористой структуры и коллоидно-химических свойств образцов глин.

## **Апробация**

О важнейших результатах кандидатской работы регулярно сообщалось на конференциях СССР ( Ленинград, 1971; Косова, 1986) на международных симпозиумах и конференциях (IUPAC Symposium on Characterization of Porous Solids, COPS II, Alicante, Spain, 1990; Первый Всемирный Конгресс Латвийских Ученых Рига 1991; IUPAC Symposium on the Characterization of Porous Solids, COPS III, Marseille, France, 1993; Научно-практический семинар Анализ, методика и проблемы загрязнения среды Рига ; 1994 Fourth Euro Ceramics Society Symposium (ECERS IV), 1995, Италия; Коллоквиум о загрязнении среды Рига 1995 ; Fith Euro Ceramics Society Symposium (ECERS V), France, 1997.).

Кандидатская работа обсуждена на открытом заседании кафедры Неорганической, аналитической и физической химии факультета Химической технологии Рижского технического университета, 13 марта 1998 года, Протокол Nr.5, где дан положительный отзыв и на открытом заседании кафедры Физической химии Химического факультета Латвийского Университета, 16 марта 1998 года, Протокол Nr. 6, где работа рекомендована на представление к защите на Кандидатском совете Латвийского Университета, как соответствующая требованиям по содержанию, объему и значимости.

