

УДК 541.183.03:54-44:546.284

*А.Б. УТЕЛБАЕВА*

## **ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИИ КАЗГУРТСКИХ ГЛИН ПРИ АДСОРБЦИИ ГИДРОКСОХЛОРИДА РУТЕНИЯ**

В работе рассмотрены электрохимические характеристики суспензий Казыгуртской монтмориллонитовой глины и гидроксохлорида рутения. Полученные результаты дополняют сведения о применении твердых дисперсных систем в катализических процессах.

Успехи катализа на аморфных алюмосиликатах и синтетических цеолитах частично снизили интерес к использованию природных глин в

качестве катализаторов и адсорбентов. Однако, создание «слоистых силикатов с опорами» (pillared sheet silicates), фиксированных слоистых силика-

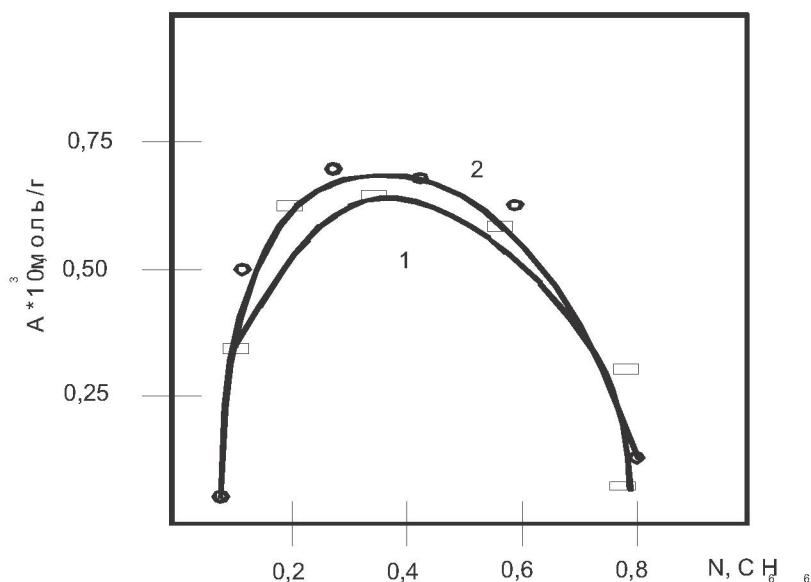


Рис. 1. Изотерма адсорбции бензола сорбентами. 1 – монтмориллонит; 2 – промышленный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

тов в последнее время вновь вызвало интерес к их использованию в различных отраслях экономики [1].

В качестве сорбентов и катализаторов наибольшее практическое значение приобрели чистые монтмориллонитовые глины – бентониты, огромное месторождение которых имеется в Южно-Казахстанской области. Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных катализаторов составляют главным образом монтмориллониты. В этой связи целью настоящей работы являлось определение электрохимических характеристик бентонитовых глин, основной минерал которых – монтмориллонит используется для получения столбчато-структурных систем.

Природная глина предварительно активировалась соляной кислотой из расчета, чтобы отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялось 8–10. Для достижения различных степеней деалюминирования варьировали кратность солянокислой обработки и температуры промежуточного прогрева.

Порошок монтмориллонита массой 10,0 г диспергировался при температуре 298 К в водном растворе гидроксохлорида рутения объемом 100 см<sup>3</sup> с концентрацией соли 10 моль/м<sup>3</sup>. Аналогичные адсорбционные измерения проводили с использованием промышленного сорбента  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Активность твердых дисперсных систем изучали в гидрировании бензола.

Удельную поверхность сорбентов определяли по изотерме адсорбции бензола на монтмо-

риллоните и на промышленном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Концентрацию раствора соли определяли спектрофотометрическим методом.

Удельную адсорбцию ионов на поверхности сорбентов вычисляли по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\phi) \cdot V \cdot N}{m \cdot S}$$

где  $C_0$  – исходная концентрация хлорида рутения, моль/м<sup>3</sup>,  $C_\phi$  – равновесная концентрация раствора хлорида рутения после адсорбции к моменту времени  $\phi$ ,  $V$  – объем раствора,  $N$  – число Авагадро,  $m$  – масса сорбента,  $S$  – удельная поверхность.

Для вычисления удельной поверхности использовали общезвестную формулу:

$$S_{y\partial} = A_\infty \cdot S_0 \cdot N_0$$

где  $S_0$  – площадь занимаемая одной молекулой бензола, равная  $40 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>,  $A_\infty$  – максимальное значение адсорбции бензола, моль/г.

Параллельное определение удельной поверхности сорбентов по адсорбции азота по методике БЭТ свидетельствует об их удовлетворительном согласии.

Значения удельной адсорбции на сорбентах сведены в таблицу 1.

Допуская, что на поверхности раздела образуется двойной электрический слой за счет адсорбции ионов, расчитывали  $\Psi$  – потенциал и константу « $\chi$ », характеризующую протяжен-

Таблица 1. Значение удельной адсорбции хлорида рутения (III).  $T=298\text{ K}$ ;  $C_0=10\text{ моль/м}^3$ 

показатели	Продолжительность адсорбции, мин.				
	5	10	20	30	120
сorbент	Монтмориллонит, $S_{\text{яд}}=180\text{ м}^2/\text{г}$				
$C_\phi$ , моль/м <sup>2</sup>	4,8	3,4	1,6	0,5	0,1
$C_0 - C_\phi$	5,2	6,6	8,4	9,5	9,9
$\Gamma_+ \cdot 10^{17}$ , м <sup>-2</sup>	1,4	1,8	2,3	2,6	2,8
сorbент	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $S_{\text{яд}}=220\text{ м}^2/\text{г}$				
$C_\phi$ , моль/м <sup>2</sup>	4,4	3,2	1,4	0,4	0,2
$C_0 - C_\phi$	5,6	5,8	8,6	9,6	9,8
$\Gamma_+ \cdot 10^{17}$ , м <sup>-2</sup>	1,6	2,0	2,6	2,8	3,0

Таблица 2. Электрокинетические и адсорбционные характеристики нанесенной системы

показатели	Продолжительность адсорбции, мин.				
	5	10	20	30	120
$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					
$\Gamma \cdot 10^{17}$ , м <sup>2</sup>	1,6	2,2	2,6	2,9	3,0
$\Psi \cdot 10^2$ , В	4,8	5,8	6,4	7,8	8,4
$\chi \cdot 10^{-8}$ , м <sup>-1</sup>	7,0	5,4	4,4	2,2	1,4
$E \cdot 10^6$ , В/м	34,2	331,3	28,4	17,3	9,6
$g \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	2,4	2,2	1,8	1,2	0,7
Ru/монтмориллонит					
$\Gamma \cdot 10^{17}$ , м <sup>2</sup>	1,4	1,8	2,3	2,6	2,8
$\Psi \cdot 10^2$ , В	5,0	5,8	6,4	7,8	8,6
$\chi \cdot 10^{-8}$ , м <sup>-1</sup>	6,9	5,5	4,3	2,1	1,3
$E \cdot 10^6$ , В/м	34,3	32,4	28,9	17,6	10,4
$g \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	2,5	2,3	1,9	1,4	0,9

ность наружной обкладки двойного электрического слоя [2].

Общеизвестно, что для расстояний больших, чем размеры противоионов, изменение потенциала с координатой определяется из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{-\rho}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

где  $\rho$  – объемная плотность зарядов,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  ф/м – электрическая постоянная;

Для малых расстояний от поверхности  $\rho = 0$  и следовательно:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{\varphi_0 - \Psi}{\delta} x$$

где  $\delta$  – расстояние максимального приближения противоионов к поверхности;  $\varphi_0$  – потенциал поверхности ( $\varphi = \varphi_0$  при  $x = 0$ );  $\Psi$  – потенциал плоскости проходящей через первый слой противоионов ( $\varphi = \Psi$  при  $x = \delta$ ).

На основании предположения о непрерывности вектора напряженности поля в плоскости максимального приближения ( $x = \delta$ ) получено следующее соотношение между потенциалами  $\varphi_0$  и  $\Psi$  [3].

$$\varphi_0 = \Psi + \frac{2}{c_1} \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 K T c_0 s h \frac{\Psi}{2}}$$

Используя теорию ДЭС, рассчитывали напряженность электрического поля ( $E$ ):

$$E = -grad\varphi = \Psi \cdot \kappa e \exp[-\kappa(x-\delta)]$$

где  $\kappa$  – константа, характеризующая протяженность наружной обкладки ДЭС, называемая эффективной толщиной ДЭС и определяемая по формуле:

$$\kappa = \left\{ \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 k T}{[2(ze)^2 \cdot C_0]} \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

Подставляя значения удельной адсорбции из таблицы 1 в формулу:

$$\Psi = \frac{2kT}{ze} \ln \left\{ \frac{\Gamma_+ \cdot 2e}{\sqrt{2\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot kT \cdot C_0 + 1}} \right\}$$

определяем  $\Psi$ , далее, используя равновесные значения концентрации хлорида рутения (III) и заряд  $z=3$ , определяем эффективную толщину ДЭС – « $\mathcal{E}\varphi$ .

Напряженность поля рассчитывали, используя формулу:

$$E = \Psi \cdot \chi$$

Избыточный заряд, сосредоточенный в наружной части частиц на единице поверхности –  $g$ , рассчитывали по формуле:

$$g = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \Psi \cdot \chi$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 2.

По электрохимическим характеристикам нанесенной системы и катализаторов, полученных на их основе, представляется возможность сравнивать каталитические свойства известных и рекомендуемых контактов. На основании полученных данных, в перспективе, возможен подбор катализатора конкретного процесса. Кроме того, полученные сведения расширяют круг дан-

ных в этой области, т.е. приложение коллоидно-химических характеристик твердых дисперсных систем к оценке их каталитических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгард М.И., Вьюнова Г.М., Исагуляну Г.В. Сложные силикаты как катализаторы. М.: Успехи химии. 1988. Т.57. Вып. 2. 205 с.
2. Септерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа.: Пер. с англ., М.: 1984. 520 с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. В.И. Барановой. М.: Высшая школа, 1989. 288 с.

#### Резюме

Құрамында Қазығұрт монтмориллонитінен енгізілген рутений гидроксохлориді жүйесінің электрокинетикалық сипаттамалары зерттелген. Алынған нәтижелер қатты дисперсті жүйелердің катализикалық қасиеттерін бағадауда олардың коллоидты химиялық сипаттамаларын толықтыруға қажетті мәлімет болып табылады.

#### Summary

In this work electrokinetic characteristics of suspensions of Kazygurt montmorillonite clay and ruthenium hydroxochloride are considered. The obtained results supplement data on application of firm disperse systems in catalytic processes.

Южно-Казахстанский Государственный  
Университет им. М.Ауэзова,

г.Шымкент

Поступила 28.10.2010 г.