

ная из эксперимента, для АФ₈-4 лежит между значениями энергии адсорбции, рассчитанной теоретически из предположения зигзагообразной и меандровидной формы оксиэтильной цепи.

С учетом того, что при получении эмульсионных и микроэмulsionных систем используются композиции водо- и маслорастворимых ПАВ, после изучения адсорбции индивидуальных НПАВ на межфазной границе исследовали совместную адсорбцию двух ПАВ. При фиксированных концентрациях АФ₈-4 в гептане снимали изотермы адсорбции АФ₉-8,5, растворенного в бидистилляте.

В четырехкомпонентной системе в области низких концентраций применим метод определения адсорбции по уравнению Гиббса [6, 7]. Изотермы такой системы имеют классический вид (рис. 3). С увеличением концентрации АФ₈-4 уменьшается их σ , причем смещается в сторону больших концентраций участок инактивности, а наклон прямолинейного участка изотермы практически не изменяется. Значения W_a АФ₉-8,5 при дискретных значениях АФ₈-4 приведены ниже:

$C, 10^4$ моль/л	0	0,0026	0,013	0,13	0,26	1,3	2,1
$W_{aC \rightarrow 0}, \text{ кДж/моль}$	41	39	37	33	33	31	28

Работа адсорбции АФ₉-8,5, экстраполированная на нулевую концентрацию, снижается с увеличением концентрации АФ₈-4. Сдвиг участка инактивности и снижение работы адсорбции могут свидетельствовать о том, что при росте концентрации АФ₈-4 происходит вытеснение из адсорбционного слоя молекул водорастворимого НПАВ.

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsion / Под ред. К. Мителла.— М., Мир, 1980.— 597 с.
2. Пат. 3254714 (США). Use of microemulsion in miscible-type Oil recovery procedure (Marathon Oil Co) / B. Gogarty William, W. Olson Russel. — Опубл. 7.06.66.
3. Закупра В. А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ.— М. : Химия, 1977.— 188 с.
4. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества.— Л. : Химия, 1981.— 246 с.
5. Oppenländer K., Akstinat M. H., Murtada H. Tenside für die Tertiärforderung von Erdöl in hochsalinaren Systemen.— Tenside, 1980, 17, N 2, S. 57—67.
6. Перепелкина В. Н., Абрамзон А. А. Совместная адсорбция двух ПАВ на границе жидкость — жидкость.— В кн.: Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1972, с. 95.
7. Перепелкина В. Н., Абрамзон А. А. Совместная адсорбция двух ПАВ в системе жидкость — жидкость.— Коллоид. журн., 1982, 13, № 6, с. 1171—1174.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР, Киев
ВНИПИнефтепромхим, Киев
Ленинград. технол. ин-т

Поступила 21.06.84

УДК 541.183

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОХРОМОВЫХ АДСОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В. И. Литвин, В. М. Чертов

Соосажденная бинарная система Al₂O₃ — Cr₂O₃ широко используется в ряде адсорбционных и катализических процессов, в связи с чем исследование возможностей изменения ее текстуры и фазового состава представляет большой интерес [1, 2].

Цель данной работы — изучить закономерности гидротермального модифицирования (ГТМ) алюмохромовых адсорбентов разного состава. Исходные образцы (Al₂O₃ — Cr₂O₃) · nH₂O синтезировали методом совместного осаждения. К раствору, полученному смешением соответствующих объемов 0,3 M растворов азотно-кислых алюминия и хрома,

приливали при комнатной температуре и интенсивном перемешивании 1 М раствор аммиака. Величина pH суспензии в конце осаждения составляла 9. Образовавшийся осадок тщательно промывали дистиллированной водой, отжимали на вакуумфильтре, формовали и сушили при комнатной температуре. Полученные таким способом ксерогели, а также отмытый осадок (гидрогель), представляющие собой по химическому составу смесь гидроксидов алюминия и хрома, подвергали гидротермальной обработке в автоклаве насыщенным водяным паром. Обработку проводили в интервале температур 100—400° в течение 6 ч при каждой температуре. Методики гидротермальной обработки и исследования пористой структуры подробно описаны в работах [3, 4].

В результате ГТМ параметры пористой структуры ксерогелей изменяются в широких пределах (таблица). При этом для образцов чистого гидроксида алюминия и для образца с 90 мол. % Al величина удельной поверхности S монотонно уменьшается с ростом температуры обработки. Для образцов всех остальных составов закономерности изменения величины S определяются гидроксидом хрома. Удельная поверхность изменяется экстремально: в области температур 150—200° на кривой зависимости величины S от температуры ГТМ наблюдается максимум, после чего удельная поверхность уменьшается. Такое гидротермальное активирование особенно сильно проявляется для системы с соотношением компонентов 1 : 1. Для ксерогелей всех составов в ходе гидротермальной обработки суммарный объем пор V_{Σ} увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с исходными образцами, причем этот рост завершается в основном при 150—200°, после чего V_{Σ} остается практически постоянным. Диаметр пор d всех бинарных систем увеличивается в 3—6 раз. Эта величина, подобно V_{Σ} , сильно изменяется в интервале 150—200°.

Как следует из таблицы, ГТМ гидрогелей, как и ксерогелей, обуславливает существенное изменение текстуры алюмохромовых адсорбентов. Для гидрогелей монотонное уменьшение величины S наблюдается в более широком интервале, чем для ксерогелей (100—75 мол. % Al). Для образцов, содержащих 50—10 мол. % Cr, как и для гидроксида хрома, наблюдается в основном экстремальная зависимость величины S от температуры. Наиболее существенное отличие гидрогеля заключается в том, что в области температур 300 и 400°, в особенности для фаз, богатых гидроксидом алюминия (100—50 мол. % Al), объем и диаметр пор увеличивается в существенно большей мере (V_{Σ} в 3—6 раз, d приблизительно на порядок), чем при обработке ксерогелей. Изменение количества молекул структурной воды n и истинной плотности γ для ксерогелей в гидротермальных условиях такие же, как и для гидрогелей: с повышением температуры ГТМ истинная плотность образцов растет, происходит их дегидроксилирование. Для всех образцов суммарный объем пор совпадает с предельным сорбционным.

Рентгенофазовый анализ показал, что исходные ксерогели гидроксида алюминия и образцы с 90 и 75 мол. % Al представляют собой практически аморфную фазу. Для образцов с 90 и 75 мол. % Al на дифрактограммах наблюдаются лишь отдельные размытые линии слабой интенсивности байерита и бемита. В результате ГТМ этих ксерогелей уже при 100—150° образуется кристаллический моногидроксид — AlOOH (бемит), степень окристаллизации которого с ростом температуры увеличивается. Образцы с меньшим содержанием алюминия (50—10 мол. % Al) оставались в гидротермальных условиях во всем интервале температур рентгеноаморфными, как и гидроксид хрома. Лишь при 400° для образца с соотношением Al/Cr=1 наблюдалась следы бемита.

Закономерности изменения фазового состава гидротермально модифицированных гидрогелей в целом оказались такими же, как и для ксерогеля. Гидроксид алюминия и образцы с 90 и 75 мол. % Al в гидротермальных условиях также давали бемит. В отличие от ксерогеля для системы с соотношением компонентов 1 : 1 образование бемита

Влияние гидротермальной обработки системы $(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на ее текстуру и фазовый состав (длительность обработки 6 ч)

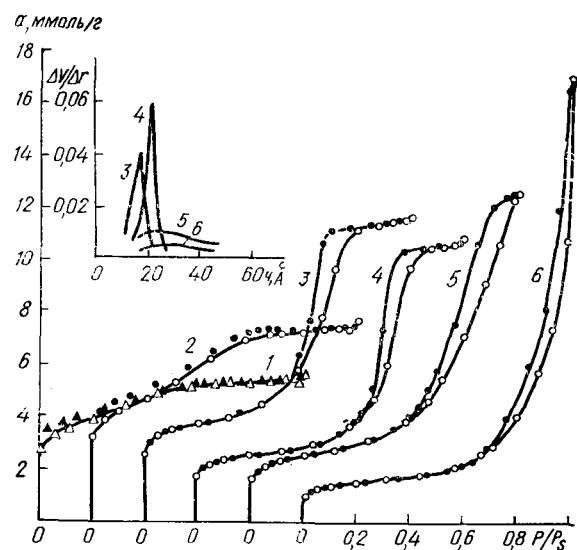
Состав, мол. %		<i>t</i> , °C	Ксерогель						Гидрогель					
Al	Cr		<i>S</i> , м²/г	<i>V</i> Σ, см³/г	<i>d</i> cp, Å	<i>n</i> H₂O / ΣMeO	<i>γ</i> , г/см³	Фазовый состав	<i>S</i> , см²/г	<i>V</i> Σ, см³/г	<i>d</i> cp, Å	<i>n</i> H₂O / ΣMeO	<i>γ</i> , г/см³	Фазовый состав
100	0	20	475	0,29	24	1,81	2,47	<i>a</i>	475	0,29	24	1,81	2,47	<i>a</i>
		100	379	0,29	31	1,53	2,41	<i>b</i>	330	0,30	36	1,75	2,56	<i>b, d</i>
		150	285	0,32	45	1,23	2,74	<i>b</i>	230	0,36	63	1,25	2,75	—
		200	150	0,34	91	1,09	2,90	<i>b</i>	90	0,44	218	1,09	3,05	<i>b</i>
		300	32	0,28	350	1,00	3,02	<i>b</i>	27	0,29	430	0,95	2,88	—
		400	31	0,37	477	0,93	2,83	<i>b</i>	48	0,69	575	0,92	2,79	<i>b</i>
90	10	20	431	0,32	30	1,71	2,57	<i>b, c</i>	431	0,32	30	1,71	2,57	<i>b, c</i>
		100	382	0,36	38	1,57	2,68	<i>b, c</i>	373	0,44	47	1,64	2,50	<i>b</i>
		150	317	0,42	53	1,53	—	—	337	0,52	62	1,41	—	—
		200	263	0,46	70	1,10	2,82	<i>b</i>	290	0,84	116	1,10	2,79	<i>b</i>
		300	172	0,47	105	0,99	3,04	<i>b</i>	196	0,94	192	0,91	3,26	—
		400	132	0,58	176	0,83	3,11	<i>b</i>	146	0,87	238	0,78	3,01	<i>b</i>
75	25	20	394	0,20	20	2,13	2,37	<i>c</i>	394	0,19	19	2,13	2,37	<i>c</i>
		100	462	0,27	23	2,02	2,37	<i>c</i>	310	0,26	34	2,37	2,39	<i>c</i>
		150	522	0,35	27	1,98	—	—	254	0,29	46	2,13	—	<i>c</i>
		200	358	0,35	39	1,35	2,79	<i>b</i>	229	0,63	110	1,27	2,90	<i>b</i>
		300	206	0,45	87	1,10	3,05	<i>b</i>	134	1,08	322	1,06	3,30	<i>b</i>
		400	150	0,47	115	0,87	3,04	<i>b</i>	101	1,29	510	0,93	3,17	—
50	50	20	435	0,24	22	2,89	2,21	<i>a</i>	435	0,23	21	2,89	2,21	<i>a</i>
		100	611	0,33	22	2,29	2,31	<i>a</i>	426	0,24	23	2,48	2,57	<i>a</i>
		150	696	0,44	25	—	—	—	441	0,30	27	2,21	—	<i>a</i>
		200	610	0,46	30	1,54	2,41	<i>a</i>	410	0,33	32	1,56	2,79	<i>b</i>
		300	440	0,47	43	1,05	3,08	<i>a</i>	292	0,52	71	1,10	3,14	<i>b</i>
		400	292	0,47	64	0,63	3,37	<i>b</i>	174	0,70	161	0,83	3,35	<i>b</i>
25	75	20	302	0,15	20	3,11	2,38	<i>a</i>	302	0,13	17	3,11	2,38	<i>a</i>
		100	451	0,20	18	2,68	2,41	<i>a</i>	460	0,19	17	2,76	2,35	<i>a</i>
		150	569	0,28	20	2,62	—	—	491	0,24	20	2,08	—	—
		200	526	0,36	27	1,97	2,81	<i>a</i>	500	0,27	22	1,91	2,57	<i>a</i>
		300	291	0,36	49	1,32	3,49	<i>a</i>	267	0,38	57	1,32	3,20	—
		400	183	0,35	77	0,99	3,64	<i>a</i>	245	0,63	103	0,85	3,40	<i>e</i>
10	90	20	284	0,14	20	3,05	2,32	<i>a</i>	284	0,13	18	3,05	2,32	<i>a</i>
		100	425	0,19	18	2,83	2,39	<i>a</i>	417	0,18	17	2,58	2,32	<i>a</i>
		150	528	0,25	19	2,75	—	—	472	0,22	19	2,35	—	—
		200	560	0,36	26	2,02	3,17	<i>a</i>	517	0,28	22	1,98	2,62	<i>a</i>
		300	331	0,36	44	1,40	3,32	<i>a</i>	361	0,37	41	1,46	3,27	—
		400	201	0,37	70	1,07	3,42	<i>a</i>	259	0,62	96	0,92	3,32	<i>e</i>
0	100	20	290	0,15	21	3,57	2,14	<i>a</i>	290	0,13	18	3,57	2,14	<i>a</i>
		100	396	0,21	21	3,21	2,26	<i>a</i>	376	0,19	20	3,13	2,28	<i>a</i>
		150	519	0,29	22	3,09	2,34	—	472	0,27	23	2,61	—	—
		200	507	0,40	32	2,22	2,63	<i>a</i>	488	0,35	29	1,77	2,55	<i>a</i>
		300	291	0,39	54	1,45	3,29	<i>a</i>	275	0,42	61	1,38	3,29	<i>a</i>
		400	183	0,39	85	1,22	3,80	<i>a</i>	225	—	—	1,36	3,53	<i>a</i>

П р и м е ч а н и я. $\text{H}_2\text{O}/\Sigma\text{MeO}$ ($\Sigma\text{MeO} = x\text{Al}_2\text{O}_3 + y\text{Cr}_2\text{O}_3$, где x и y — мольные доли окислов). Величину S определяли методом БЭТ из изотерм адсорбции паров метанола, молекулярная площадка метанола $\omega_{\text{CH}_3\text{OH}} = 25 \text{ Å}^2$ [3]. *a* — аморфный, *b* — бемит, *c* — байерит, *d* — гиббсит, *e* — α -CrOOH.

начиналось уже при 200° . Образцы с меньшим содержанием алюминия (50—10 мол. % Al) и гидроксид хрома оставались в гидротермальных условиях аморфными. Лишь при 400° на рентгенограммах образцов 25 и 10 мол. % Al появлялся пик, соответствующий моногидроксиду хрома.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа, как и результаты определения величин n и γ , показывают, что в ходе ГТМ алюмохромовых адсорбентов в системе присутствуют лишь гидроксидные фазы. Исходные образцы всех составов представляют собой аморфные гидроксиды состава $(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,7 - 3,6$, а образцы, полученные при $150 - 400^\circ$, — смесь практически моногидроксидов алюминия и хрома с общей

Изотермы адсорбции паров метанола при 20° и кривые распределения объема пор по радиусам на алюмохромовых образцах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$: 1 — исходный; 2—4 — гидротермально модифицированные ксерогели при 100, 300 и 400° соответственно; 5, 6 — гидрогели при 300 и 400° . Длительность обработки 6 ч.



формулой $(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 1$. Рентгеноаморфная фаза может представлять собой либо истинно аморфную фазу, либо весьма мелкокристаллическую, не дающую дифракционной картины.

Из полученных результатов видно также, что закономерности ГТМ системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ определяются особенностями поведения обоих компонентов. При этом изменение текстуры может определяться как преобладающим компонентом, так и компонентом, находящимся в меньшем количестве. Например, экстремальная зависимость величины S для ксерогеля определяется гидроксидом хрома вплоть до образцов с 25 мол. % Cr. В то же время влияние аморфного гидроксида хрома на фазовый состав можно проследить лишь до образцов с 50 мол. % Cr.

На рисунке приведены изотермы адсорбции паров метанола на исходном и гидротермально обработанных образцах алюмохромового адсорбента с соотношением компонентов 1 : 1. Гидротермальная обработка приводит к изменению формы изотерм адсорбции от характерной для исходных микропористых образцов к изотермам, присущим мезопористым сорбентам. Из кривых распределения объема пор по радиусам видно, что ГТМ позволяет синтезировать образцы, отличающиеся однородно-пористой структурой.

Остановимся на механизмах ГТМ текстуры изучаемых сорбентов. Уменьшение величины удельной поверхности в гидротермальных условиях обусловлено процессами растворения-осаждения и поверхностной самодиффузии вещества, а также процессами ориентированного наращивания первичных монокристаллов осадков [4—8]. Фазовые превращения обуславливают рост удельной поверхности и объема пор дисперсных систем в гидротермальных условиях [5, 6]. Рост величины S связан с существенным увеличением скорости зародышебразования при фазовом превращении в гидротермальных условиях, а рост объема пор — с действием расклинивающего давления в местах контакта частиц скелета адсорбента. Для гидрогелей к этому следует еще до-

бавить уменьшение капиллярных сил, стягивающих скелет геля при сушке, вследствие увеличения размера частиц скелета адсорбента при гидротермальной обработке [8].

Таким образом, гидротермальное модифицирование алюмохромомовых адсорбентов позволяет в широких пределах регулировать их пористую структуру и фазовый состав. Синтезированы алюмохромовые образцы разного состава с удельной поверхностью 696—101 м²/г, объемом пор 0,14—1,29 см³/г и диаметром пор 17—510 Å.

1. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов.—Новосибирск : Наука, 1978.—384 с.
2. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Влияние гидротермальной и термической обработки на фазовый состав и структуру соосажденных гидроокисей алюминия и хрома.—Весці АН БССР. Сер. хім. науок, 1980, № 4, с. 26—31.
3. Чертов В. М., Маковская Т. Ф. Гидротермальное модифицирование алюмотитановых адсорбентов разного состава.—Укр. хим. журн., 1983, **49**, № 7, с. 734—737.
4. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б. Влияние продолжительности гидротермальной обработки на изменение структуры пор скелета промышленного силикагеля.—Коллоид. журн., 1969, **31**, № 4, с. 525—531.
5. Чертов В. М., Оконная Н. Т. Термическое и гидротермальное модифицирование двуокисей кремния, титана, циркония и олова.—Кинетика и катализ, 1978, **19**, № 6, с. 1595—1598.
6. Шарыгин Л. М., Галкин В. М. Гидротермальная устойчивость гидратированной двуокиси циркония.—Коллоид. журн., 1983, **45**, № 3, с. 608—611.
7. Исследование механизма кристаллизации и продуктов старения соосажденных гидрогелей Al (III) — Сг (III) / Б. П. Золотовский, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов и др.—Кинетика и катализ, 1978, **19**, № 5, с. 1252—1258.
8. Чертов В. М., Оконная Н. Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокисей германия, олова и свинца.—Коллоид. журн., 1977, **39**, № 1, с. 121—126.

Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 09.07.84

УДК 541.8:582.13

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ И ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ

В. М. Кошкин, В. Д. Евтушенко, О. А. Мураева

В работе [1] было получено выражение, основанное на известном уравнении Бачинского [2], позволяющее на основании данных об относительной вязкости растворов определять одну из наиболее важных микроскопических характеристик раствора — числа сольватации ионов (молекул). Это выражение, одинаково хорошо описывающее и водные, и неводные системы, имеет вид

$$z = \frac{1 - N}{N} \cdot \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta} \right), \quad (1)$$

где N — мольная доля растворенного вещества; η_0 и η — динамическая вязкость растворителя (воды) и раствора соответственно. Согласно идее, положенной в основу модифицированного уравнения Бачинского, необходимо учитывать тот факт, что не занятый молекулами объем в пределах жесткой сольватной шубы исключается из общего свободного объема, доступного для перемещения молекул. Достоинством предложенного в работе [1] метода является его простота и возможность определения z при любой концентрации раствора.

Цель данной работы — выяснить закономерности, связывающие числа сольватации (гидратации) z с макроскопическими параметрами, характеризующими раствор. Для этого нами были обработаны литературные данные [3, 4] по концентрационным зависимостям динамической вязкости более 40 водных растворов солей при 20° и по уравнению (1)