

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТА НАТРИЯ

Э.А. Пирматов, А.Н. Шодиев, А.А. Саидахмедов, Ф.М. Пармонов, У.Г. Амиров

Образование различных видов изополимолибденовых кислых солей в растворах молибдата натрия при подкислении минеральными кислотами происходит с участием натрия. Катионы натрия, входящие в состав полимерных молекул в процессе преобразований, происходящих в растворе, остаются компонентами элементарного фрагмента структуры полиядерного образования. В определенной мере, это является причиной его соосаждения с молибденом в закономерном количественном соотношении.

Условия осаждения, с учетом влияния основных параметров, таковы, что образующийся гидратированный триоксидмолибдена содержит до 3,0-3,5 % натрия или 1,3-1,5 мг-экв. натрия на 1 г осадка. Грамм-атомное соотношение натрия к молибдену при этом близко к 1:6.

Исследование поведения натрия, причин удержания или условий его вытеснения или замещения в структуре осадка представляют практический интерес. Вероятно, вопросы химизма и механизма удержания этого катиона, несомненно, связаны с сорбционными свойствами гидратированного триоксида молибдена [1, 2].

Нами изучены ионообменные свойства триоксида молибдена, установлены закономерности обмена катионов щелочных металлов, аммонита и водорода.

Полученные зависимости возможно использовать для обоснования режимов очистки триоксида молибдена, либо получения материала с заданной долей насыщения указанными составляющими.

Объектом исследований являлся осадок гидратированного триоксида молибдена, выделенный из раствора молибдата натрия при подкислении азотной кислотой, нагревании системы до 95 °С и выдерживании в этих условиях в течение часа.

При определении коэффициентов распределения и диффузии применяли статический метод, причем концентрация вытесняющего иона в растворе была такова, что изменением ее можно было пренебречь.

Содержание нитратов лития, калия, рубидия, цезия и аммония равнялось 1,0 г-моль/дм³; соотношение навески испытуемого осадка и объема раствора Т:Ж= 1:25. Для предотвращения разложения образца и поддержания постоянной ионной силы раствора, электролит предварительно подкисляли до рН 1,0. По найденным равновесным концентрациям рассчитывали константу обмена по формуле для неорганических сорбентов:

$$a = a_{\max} - K^2 a^3 / (100 \cdot C_0 - a)^2,$$

где, a - количество десорбированного натрия из 10 г осадка в мг-экв; a_{\max} - максимальная масса сорбируемого замещающего иона в мг-экв/10 г осадка; C_0 - начальная концентрация одновалентного иона, г-моль/дм³; K - постоянная обмена.

Сравнение исходного (1,15 мг-экв/г) и подвергнутого обработке образцов на содержание фиксированных ионов показало, что статическая обменная емкость триоксида молибдена по сумме двух видов катионов остается величиной постоянной, что может свидетельствовать о количестве ионодоступных катионов натрия (таблица 1).

Таблица 1

Влияние начальной концентрации растворов нитрата аммония и калия на обменное равновесие в системах

Концентрация раствора, г-экв/дм ³	Обмен Na ⁺ -NH ₄ ⁺			Обмен Na ⁺ -K ⁺		
	степень замещ., %	сумма катионов, мг-экв/г	константа обмена	степень замещ., %	сумма катионов, мг-экв/г	константа обмена
0,5	85,2	1,11	0,94	80,8	1,00	1,38
1,0	87,0	1,10	0,90	82,4	0,99	1,47
1,5	-	-	-	85,2	-	1,40
2,0	90,4	1,00	0,96	87,0	1,04	1,29
3,0	93,9	0,99	0,88	-	-	-
4,0	98,3	1,01	0,92	-	-	-

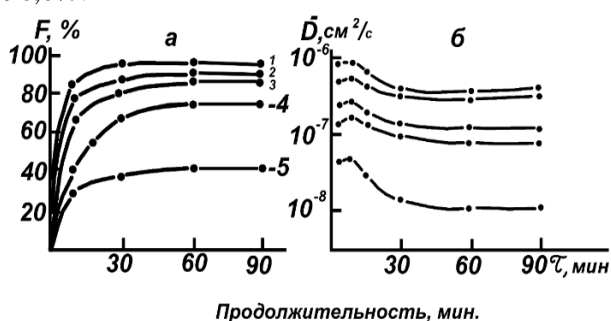
Незначительное остаточное содержание натрия - 0,02 мг-экв/г, следует отнести на счет дефектов кристаллической решетки, если за таковые считать заблокированные во внутренних слоях кристалла, не принявшие участие в процессе поликонденсации группировки или фрагменты Mo-O-Na.

В результате чего часть ионов натрия оказывается труднодоступной для эффективного участия в процессах ионообменного замещения. Этот факт можно считать косвенным подтверждением высказанных в работах [3, 4] положениях о структурных особенностях MoO_3 , и $(\text{NH}_4)_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$.

Структура построена из двоянных цепей октаэдров MoO, связанных общими ребрами. В образованных между цепями канальных пустотах, параллельных оси Z, локализованы ионы аммония, калия, рубидия, цезия и других примесей. В межслоевое пространство входят также молекулы воды, которые удаляются при нагревании.

Из анализа значений констант обмена следует, что чем меньше эта величина, тем выше степень замещения натрия на катион электролита.

Как видно из рисунка 1, скорость обмена натрия на аммоний увеличивается с повышением температуры. Так за 90 минут контактирования с раствором нитрата аммония статическая обменная емкость триоксида по иону аммония составляет при: 20°C - 36,2; 65°C-63,0; 75°C-78,5; 85°C -83,2 и при 95°C-96,0%.



Температура, °C: 1-95; 2-85; 3-75; 4-65; 5-20.
Рисунок 1. Зависимость степени замещения натрия на ионы аммония (а) и коэффициентов диффузии (б) в триоксиде молибдена от температуры

Изменение коэффициентов диффузии ионов аммония носит несколько иной характер. В первые 5-10 минут при небольшой скорости обмена коэффициенты диффузии незначительно возрастают, что характерно для многих неорганических ионообменников. С проникновением ионов вглубь структуры образца значения коэффициентов снижаются и, через 30 минут с начала процесса, становятся величиной практически постоянной.

Энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $D=f(1/T)$, составляет 14,86 кДж/моль, что подтверждает диффузионную природу лимитирующей стадии процесса.

Рентгенофазовый анализ образцов триоксида молибдена после обработки и перевода в форму Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , - показал, что структура соединений остается неизменной рентгенограммы осадков, дают идентичную картину отражений. При замене натрия на катионы щелочных металлов и аммония изменяется параметр $\langle\langle a \rangle\rangle$ кристаллической решетки, причем чем выше степень замещения натрия катионом, тем больше соотношение параметров $c:a$ приближается к эталонному.

Оксидные соединения молибдена, известные из литературных источников, типа: $(\text{A}_2\text{O})_x\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; $(\text{A}_2\text{O})_x \cdot \text{MoO}_3$; $\text{A}_x \cdot \text{Mo}_{1-x}\text{O}$, где А- катионы аммония, калия, натрия имеют гексагональную сингонию с примерным соотношением параметров кристаллической решетки $c:a = 0,353$.

Исследовалась зависимость изменения параметров решетки (а) от степени замещения Na^+ на NH_4^+ -группу, которая в свою очередь зависит как от температуры раствора, концентрации замещающих ионов, так и от продолжительности процесса обмена. Результаты представлены в таблице 2.

Последовательное изменение параметров кристаллической решетки показывает, что образец представляет собой непрерывный твердый раствор типа $(\text{Na}, \text{NH}_4)_2\text{O}_x \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где ионы первого вида практически полностью замещаются другими.

Таблица 2

Зависимость параметров решетки ГТМ от продолжительности ионообмена $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$

Продолжительность обработки, ч	Параметры решетки, нм	
	a	c
исх. $c/a=0,35$; Na-3.4%	1,0635	0,3722
0,5	1,0625	0,3722
1.0	1,0624	0,3722

2,0	1,0624	0,3722
4,0	1,0586	0,3725
24,0	1,0576	0,3725
NH ₄ ; Na-0.14%	1,0562	0,3725

Для определения индивидуального влияния натрия на значения параметра решетки необходимо удалить из соединения кристаллизационную воду, которая также влияет на параметр (a). После прокаливания исходного образца с содержанием натрия 3,4 % при 330 °С значение параметра снизилось от 1,0635 до 1,0612 нм.

При проведении повторного обмена по схеме Na--- NH₄--- Na было установлено, что количество натрия в соединении вновь приблизилось к первоначальному и это отразилось на параметрах: a = 1,0627, c = 0,3722 нм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень замещения натрия щелочными металлами различна. Несоответствие изменений параметров решетки и ионных радиусов, вероятно, связано с тем, что внедрение ионов металлов в определенные места кристаллической решетки происходит в виде окруженных гидратной оболочкой частиц.

Таким образом, ионообменную способность триоксида молибдена, выделяемого из растворов молибдата натрия гидролитическим методом, определяют подвижные катионы натрия.

Установлен ряд селективности катионов щелочных металлов на триоксиде молибдена. Основными факторами этого ряда служат размеры кристаллохимического радиуса ионов,

величины гидратации и силы электростатического взаимодействия в фазе неорганического сорбента. Повышение температуры способствует быстрому и полному вытеснению фиксированных ионов натрия, что характерно для диффузионных процессов.

Наибольшую избирательность триоксид молибдена проявляет к катионам аммония и калия, что может быть использовано при получении триоксида молибдена необходимого состава.

Для полного раскрытия процесса гидротермального осаждения молибдена, определения оптимальных технологических параметров и выяснения факторов, затрудняющих процесс получения гидратированного триоксида молибдена, был проведен фазовый анализ готового продукта, полученного после гидротермального осаждения при подкислении содовых растворов молибдата натрия серной кислотой в присутствии сульфата аммония.

Рентгенофазовым исследованием обнаружено, что продукты гидролиза растворов, содержащих молибдена 20-85 г/дм³ и натрия 35 г/дм³, имеет явно выраженный кристаллический характер, но отличаются фазовым составом.

Рентгенограмма продукта №1, образовавшегося из раствора, содержащего молибдена 21, натрия 35 г/дм³, приведен на рисунке 2.

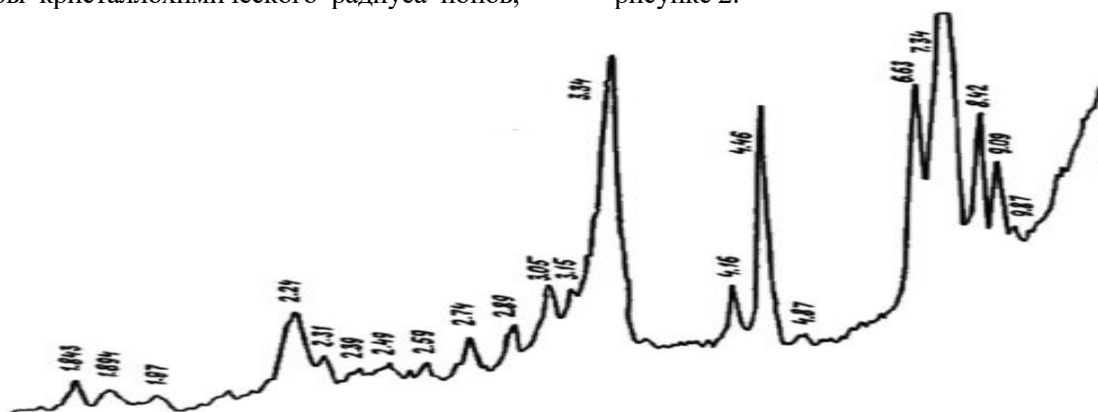


Рисунок 2 - Рентгенограмма продукта № 1

Идентифицировать продукт по картотеке ASTM не удалось. Однако известно [5], что из подкисленных растворов молибдата натрия при pH 1 выделяется осадок по составу близкому к (NH₄)₂O·12MoO₃·2H₂O.

Анализ рентгенограммы (рисунок 3) показал, что продукт №2 состоит из трех фаз.

Основной фазой является (NH₄)₂O·4MoO₃·2H₂O. Вторая фаза соответствует продукту №1. Третья по представительности фаза - оксид молибдена (MoO₃).

На дериватограмме продукта №2 (рисунок 4) имеется один экзотермический эффект при 455

°С и пять эндотермических при 126, 250, 320, 400 и 500 °С.

Эндотермический эффект при 126 °С отвечает потере, сорбированной продуктом №2 воды. Эндозффект при 250 °С связан с удалением кристаллогидратной воды и образованием

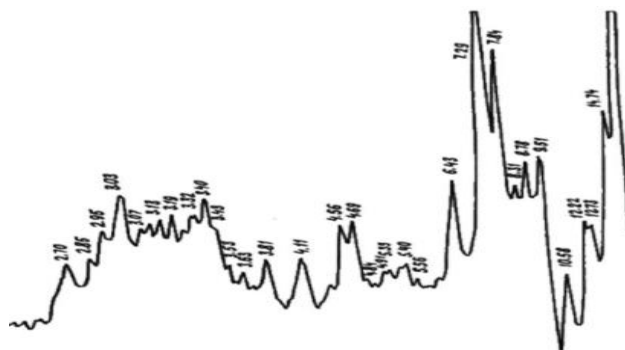


Рисунок 3. Рентгенограмма продукта №2

Эндотермический эффект при 400°С и соответствующий ему минимум на кривой ДТГ при 390°С отвечают удалению всего аммиака с образованием аморфного оксида молибдена и дальнейшей его кристаллизацией

безводного декомольдата $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{MoO}_3$, и тетрамолибдата $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$.

Эндотермический эффект при 320 °С соответствует эндозффекту при 370 °С продукта №1 и отражает образование тетрамолибдата $(\text{NH}_4)_2\cdot 4\text{MoO}_3$.

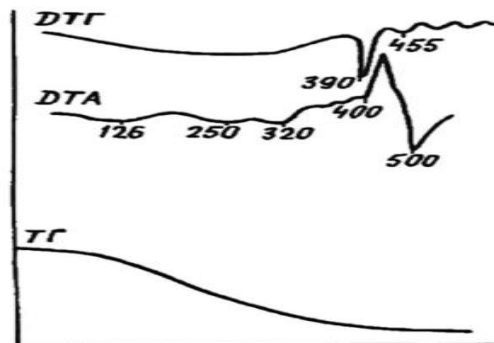


Рисунок 4. Дериватограмма продукта №2

(экзотермический эффект при 455 °С). Полиморфные превращения образовавшегося кристаллического оксида молибдена происходят при 500 °С.

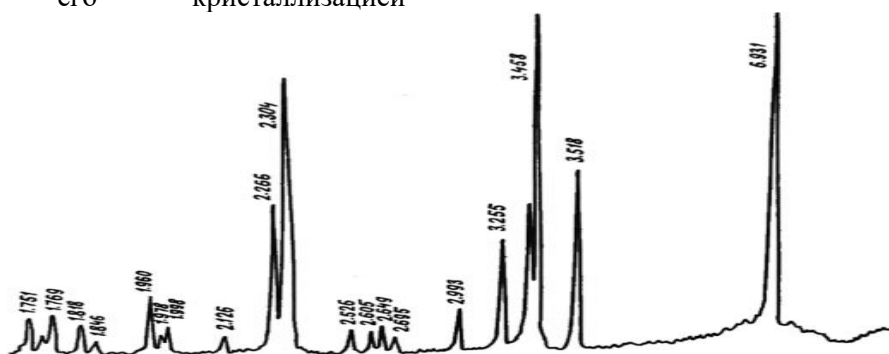


Рисунок 5. Рентгенограмма триоксида молибдена

Осадок, выделяющийся из раствора, содержащего 60 г/дм³ молибдена и более представлен монофазой - орторомбическим триоксидом молибдена (рисунок 5).

Таким образом, концентрация молибдена в содовом растворе влияет на фазовый состав продукта гидротермального осаждения молибдена. При низком содержании молибдена в растворе в осадок выделяются полимолибдаты,

увеличение концентрации молибдена до 60 г/дм³ позволяет получать монофазу триоксида молибдена.

Снижение температуры гидролитического осаждения молибдена даже из концентрированных растворов молибдата натрия до 50 °С приводит к образованию смеси аморфной фазы с высокогидратированным триоксидом молибдена (рисунок 6).

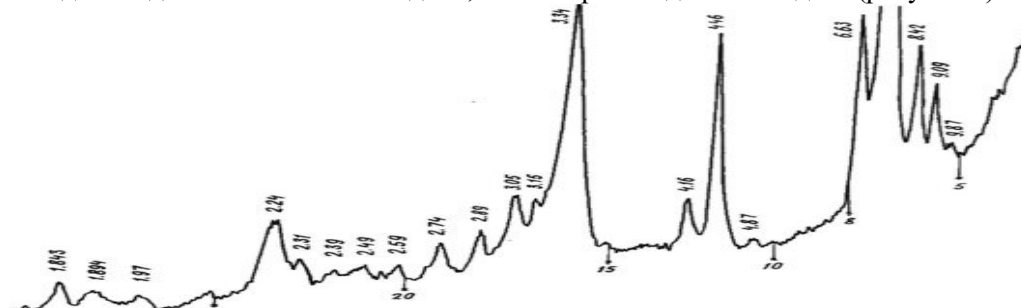


Рисунок 6. Рентгенограмма молибденсодержащего продукта. Температура осаждения 50 °С

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмозитов

Э.А. Пирматов, А.Н. Шодиев, А.А. Саидахмедов, Ф.М. Пармонов, У.Г. Амиров. Физико-химическое исследование продуктов гидролитического разложения промышленных растворов молибдата натрия.....	3
Д.Р. Атакузиева, З.С. Алихонова, У.К. Уринов. Влияние смеси сульфатоалюмината кальция и β двухкальциевого силиката на твердение портландцемента.....	7
М.Х. Кучкарова, С.С. Негматов, С.Б. Юлчиева, К.С. Негматова, Х.Ю. Рахимов. Анализ смазочноохлаждающих жидкостей, используемых в машиностроении.....	10
Н.Т.Турабов, Ж.Н. Тоджиев, Ш.С.Назиров. 2,7-динитрозо-1,8-диоксинофталин-3,6-дисульфокислота как аналитический реагент для спектрофотометрического определения меди(II).....	13
А.Т. Бозоров, М.У. Каримов, А.Т. Джалилов, С.У. Соатов. Паст малекуляр массали кремний (IV) оксидини махаллий хом ашёллар асосида синтез қилиш ва техник хоссаларини ўрганиш.....	16
М.Т. Қаршиев, О.Т. Каримов, Ф.Н. Нурқулов. Антипиренлар билан модификацияланган целлюлоза асосидаги материалларни сканерли электрон-микроскоп ва элемент анализларини тадқиқ этиш.....	19
Ж.Э. Рахмонқулов, Ф.Б. Эшқурбонов, Ж.Б. Нормуротов, М.А. Жураев. Тўқимачилик саноати оқова сувларини тозалаш учун самарали комплекс ҳосил қилувчи ионит синтези ва тадқиқоти.....	22
Д.У. Хайриева, Г.А. Нуралиева. Баъзи 3d-металларининг глицин ва оксамид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтези ва тадқиқоти.....	25
У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, М.А. Ибрагимова, С.Н. Ким, У.Р. Эрназаров. Анодное растворение вольфрама в растворах электролита на основе редкого кали.....	29
М.К. Худжаев, Г.Ф. Пирназаров, А.Г. Кадиров. Определение силы реакции связи композитной клиновой пары... ..	34
Н.А. Исмаилова, А.С. Сидиков, Б.Т. Тураев. Механизм защитного действия ингибированного покрытия.....	35
М.М. Jurayev, S.Y. Xushvaqto, Z.R. Masharipova. Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi sulfokationitning sorbsion xossalari.....	39
А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, З. Курязов, А. Хакимов, М. Носиров. Синтез муллитовых кристаллов с применением микрокремнезема.....	42
Г.Б. Сидрасулиева, И.А. Бахромова, Ш.М. Ўринова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. O-g-C ₃ N ₄ /Fe ₂ O ₃ композит фотокатализатори синтези ва физик-кимёвий хоссалари.....	47
А.К. Nomozov, Kh.S. Beknazarov, A.T. Dzhaliylov. Synthesis and investigation of characteristics of corrosion inhibitor IKMM-1 ST20 steel in 1 M HCl solution.....	51
В.А. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshiyev, A.T. Djaliylov, F.N. Nurqulov. Sintez qilingan polisulfid tiokol kauchuklarning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish.....	54
Ф.А. Khamdamova, O.S. Maksumova. Synthesis of monomer compounds based on acrylamide.....	57
С.А. Ахмаджанов, А.М. Искендеров, Э.У. Тешабаева, Ш.С. Аминов. Структуры и адсорбционные свойства монтмориллонита Каракалпакистана.....	60
В.Т. Berdiyarov, Sh.T. Hojiyev, J.B. Ismailov, M.M. Gapparova. Rux ferritini elementar oltinugurt bilan tiklash jarayonining termodinamik jihatlari.....	65

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Ш.Н. Джалилов, Ш.В. Рахманов, К.С. Негматова, Н.А. Икромов, Б.М. Тожибоев, С.С. Негматов, Ш.Ю. Рахимов, Р.Х. Пирматов. Исследование физико-механических свойств и долговечности разработанных композиционных полимер-полимерных связующих клеев при длительном действии повышенной температуры....	69
С.А. Турсунбаев, Н.Д. Тураходжаев, Ш.Ў. Худойкулов, Р.С. Зокиров, Ш.Н. Турахужаева. Алюминий қотишмасини литий фтор бирикмаси билан легирланганда унинг оқувчанлик хоссасига таъсири.....	72
Г.Т. Нуралиев, П.Ж. Тожиев, Х.Х. Тураев, А.Т. Джалилов. Изучение физико-механических свойств модифицированных полиэтиленовых композиций.....	74

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

М.Б. Мухитдинов, Ш.В. Рахманов, Ш.А. Алиқобулов, Б.М. Тожибоев, Н.А. Икромов, Н.С. Абед, С.С. Негматов, Ш.А. Бозорбоев, Ё.С. Раджабов. Исследование и разработка оптимальных рецептуры композиционных полимерных материалов для покрытия рабочей поверхности форм в производстве архитектурно-художественных строительных конструкций.....	78
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование процесса крашения белковых волокон композиционными красителями на основе солей поливалентных металлов.....	81
Х.К. Эшкабилов, Ш.А. Бердиев, С.С. Негматов. Комбинированная технология газового азотирования с последующим оксидированием в парах воды мало- и среднеуглеродистых сталей.....	85
Х.А. Абдурахимов. Оптимизация процесса получения коагулянта из обожженного каолина Ангренского месторождения.....	89
М.К. Худжаев, А. Маткаримов, С. Хожаматов. Динамика неосесимметричного композитного клина.....	93