

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

monomeric complex salts are formed in a metal-acrylamide molar ratio of 1:4. The structure and composition of the synthesized crystalline monomeric salts were studied by IR and NMR spectroscopy, X-ray diffraction and elemental analyses.

F.A. Khamdamova
O.S. Maksumova

Tashkent chemical-technological Institute Republic of Uzbekistan, Tashkent
Tashkent chemical-technological Institute Republic of Uzbekistan, Tashkent

СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА КАРАКАЛПАКСТАНА

С.А. Ахмаджанов, А.М. Искендеров, Э.У. Тешабаева, Ш.С. Аминов

Введение. Бентонитовые глинистые минералы благодаря своим высоким сорбционным свойствам и низкой водопроницаемостью широко применяются в различных областях промышленности, народного и сельского хозяйства, в том числе в атомной энергетике в качестве основного компонента инженерных барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов [1,2].

При получении результатов при многочисленных исследованиях было установлено, что бентонитовая глина Каракалпастана относится, приурочена к верхнеглянцевым отложениям pH водной суспензии 7-9. Его химический состав имеет несколько характерных особенностей, молярное соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 колеблется от 4 до 5, практически во всех месторождениях бентонитовых глин Каракалпастана содержит оксиды железа, кальция, натрия, магния, титана и водорастворимые соли [3-5].

Объекты и методы исследования. Объектами исследования является бентонитовая глина Каракалпастана Муйнакского, Турткульского месторождения.

Эксперименты по термохимическому воздействию проводили в растворе 13М азотной кислоты (HNO_3) при температуре 90 °С в течение 1 и 5 часов в соотношении твердых и жидких компонентов 1:6. Обработка раствором азотной кислоты проводилась при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с функцией нагрева с использованием обратных холодильников для обеспечения стабильности соотношения фаз без потери летучих компонентов. Обработанные пробы бентонитов центрифугировались в течение 30-40 мин при 3 тыс. об./мин для отбора жидкой фазы. Полученную твердую фазу промывали до нейтрального pH за 6-8 стадий в течение 10 мин каждая и затем сушили при $T=60^\circ\text{C}$ в течение 12-48 часов в зависимости от характера проб. Исходные образцы и образцы после обработки

растворами кислот анализировали комплексом методов, который включал рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгенофлюоресцентный анализ, измерение площади поверхности и микропористости, измерение емкости катионного обмена. Дифференциально-термический анализ образцов выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SH) со скоростью нагревания в корундовых тиглях с постоянной скоростью 10 °С/мин. Навеска образца составляла 10-30 мг. ИК-спектры поглощения были получены при помощи ИК Фурье-спектрометра VERTEX 80v компании Bruker (детектор DTGS, KBr-светоделитель). Съемка образцов производилась в средней области ($4000-400\text{ см}^{-1}$) в условиях вакуумной откачки с разрешением 4 см^{-1} . Образцы готовились в виде прессованных KBr-таблеток, которые снимались при естественной влажности и после прогревания в течение 20-24 ч при температуре 150 °С. Изучение микростроения суспензий образцов природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450VP фирмы Carl Zeiss, Германия.

Обсуждение результатов исследования. Исследованиями экспериментальных результатов установлено, что бентонита Каракалпакистана непосредственно, без предварительных обработок и соответствующих модификаций не могут быть использованы в производстве композиционных материалов. Они содержат до 5 % оксида железа до 30 % воды, которые отрицательно влияют на технологические и физико-механические свойства органических и неорганических композиций и изделий из них. А основным требованием, предъявляемым к этим материалам, является, их содержание не более 0,3 %. После электромагнитной сепарации и сушки при 373-426 К содержание оксидов металлов уменьшается

лишь до 2,2 %, а количество связанной воды уменьшается до 15 %.

Для повышения магнитной восприимчивости слабомагнитных оксидов металлов (в основном Fe_2O_3) и удаления связанной воды в составе исследуемых наполнителей, был применен метод термической обработки. Обработка минеральных наполнителей проводилась в течении различного времени и температуры, затем осуществлялась очистка на электромагнитном сепараторе. Из данных таблицы 1 видно, что для достижения

более высокой степени очистки минеральных наполнителей, следует подвергать предварительной электромагнитной сепарации с последующей термообработкой при $T=1000-1273$ К в течении 60 минут и электромагнитной очистке. Достаточно высокая степень очистки указанным способом связана с тем, что в процессе температурного воздействия при 950 К ионы железа из парамагнитного состояния (д-формы Fe_2O_3) переходят в ферромагнитную (г-форму Fe_3O_4) (Таблица 1).

Таблица 1

Влияние времени и температуры обработок на степень очистки минеральных наполнителей от оксидов металлов

Содержание оксидов металлов, %						
До электромагнитной очистки	После электромагнитной очистки	Время термообработки, мин				
		Темп.обр. К	20	40	60	80
5,7	2,22	773	2,20	2,18	1,99	1,90
		973	2,07	1,91	1,56	1,50
		1173	1,98	1,02	0,21	0,20
		1373	1,25	0,98	0,19	0,19

Из двух месторождений были отобраны пробы и каждая проба была исследована на

физико-химические свойства три раза, где получены среднее значения. (Таблица 2).

Таблица 2

Химический состав исходный бентонитовых глин Каракалпакстана

№	Наименование показателя	Муйнак (МБ)	Турткуль (ТБ)
1.	SiO_2	50,50	64,96
2.	Al_2O_3	17,00	12,70
3.	CaO	1,20	2,0
4.	Na_2O	5,06	0,28
5.	K_2O	0,27	0,13
6.	MgO	3,62	3,35
7.	Fe_2O_3	3,56	1,26
8.	FeO	0,13	0,10
9.	TiO_2	0,30	0,10
10.	CO_2	1,68	0,20
11.	SO_3	0,28	0,21
12.	H_2O^-	9,15	4,30
13.	H_2O	5,05	7,31
14.	Вод.раст. соли	2,20	3,10

На основании изученных известных технологических процессов обогащения минеральных ресурсов, для разделения монтмориллонита из бентонитовых глин Каракалпакстана разработан технологический процесс, который основывается на различной

плотности минералов [6,7]. Исследованы химический состав монтмориллонита, полученного предложенным технологическим процессом из бентонитовых глин Каракалпакстана (Таблица 3).

Таблица 3

Химический состав полученного монтмориллонита

№	Наименование показателя	Муйнакское месторождения	Турткульское месторождения
1.	SiO_2	70,10	75,83
2.	Al_2O_3	29,04	23,57
3.	CaO	0,20	0,10

4.	Na ₂ O	0,06	0,08
5.	K ₂ O	0,07	0,03
6.	MgO	0,42	0,30
8.	FeO	0,13	0,10

Видно, что увеличилось содержание SiO₂ и Al₂O₃. Изучение структуры полученного монтмориллонита электронно-микроскопическими исследованиями показало, что она состоит из частиц чешуйчатой формы, преимущественно плотных и имеющих расплывчатые очертания: местами встречаются также волокнистые складки, образованные, по-видимому, в результате скручивания пластинчатых частиц. Чешуйчатость форм частиц монтмориллонита объясняется, по-видимому, особенностью кристаллической его структуры. Плоскость (0,001) монтмориллонита покрыта сеткой ионов гидроксила, которые обнаруживают сильный поляризующий эффект по отношению к полярным молекулам.

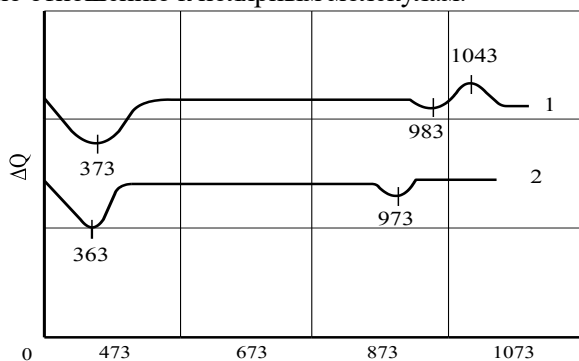


Рисунок 2. Термограммы 1-бентонит; 2-монтмориллонита

Известно, что эти гидроксилы участвуют в образовании, как внутримолекулярных водородных связей, так и межмолекулярных водородных связей. Следовательно, в

кристаллической решетке глины имеются как свободные, так и взаимосвязанные гидроксильные группы, состояние этих групп обычно выявляются с помощью ИК- спектров поглощения. Результаты изучения ИК- спектров монтмориллонита показывают, что в области 3700-300 см⁻¹ появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободного гидроксила с максимумом при 3636 см⁻¹, и связанного внутримолекулярной водородной связью с максимумом при 3440 см⁻¹. На рис.2 приведены дифференциальные кривые нагревания монтмориллонита. Из этого рисунка видно, что кривые обезвоживания характеризуются двумя эндотермическими эффектами, обусловленными соответственно удалением межпакетной (адсорбированной) и конституционной (гидроксильной) воды находящегося в поглощенном основании.

Удаление адсорбированной воды протекает в интервале температур 363-463К и зависит от вида катиона. Выделение гидроксильной воды и образование безводных глин происходит в интервале температур 933-983К, причем наблюдается смещение температуры обезвоживания в сторону уменьшения. Степень этого уменьшения обусловлена размерами атома катиона. В результате исследований установлено, что монтмориллонит обладает высокоразвитой удельно-геометрической поверхностью благодаря этому имеет повышенную маслосъемкость (таблица 4).

Таблица 4

Удельная адсорбционная поверхность и маслосъемкость различных месторождений бентонита и монтмориллонита

Муйнакское месторождения		Турткульское месторождения	
Бентонит	Монтмориллонит	Бентонит	Монтмориллонит
Удельно-геометрическая паверхность, Суд.,м ² /г			
29,1	36,2	29,1	35,4
Маслосъемкость, мл/100 г			
Льняное масло			
32,0	35,5	32,0	34,1
Вазелиновое масло			
32,0	35,5	32,0	34,1
Дибутилфтолат			
38,2	46,1	38,2	44,2
Дибутилсебацинат			
36,4	45,2	36,4	43,0

Последний показатель существенно уменьшается с увеличением содержания

ароматических углеводородов в масле. Как видно из таблицы монтмориллонита имеют более

развитую удельную поверхность, которая обусловлена их высокой дисперсностью.

Структурные элементы в глинистых породах часто имеют микронный и субмикронный размер, поэтому единственным методом, позволяющим непосредственно наблюдать микроструктуру таких пород, является растровая электронная микроскопия [8]. Изучение микростроения позволяет получить детальную информацию о размере, форме, взаимоотношении и степени ориентации структурных элементов (пор и частиц), слагающих глинистые породы.

Эти параметры микростроения вместе с их составом определяют особенности физических, физико-химических и физико-механических свойств, и соответственно могут использоваться при создании модели формирования и преобразования свойств глинистых пород и бентонитовых барьеров, в частности. Исследование процессов структурообразования глинистых осадков (суспензий) показало, что в результате коагуляции глинистых суспензий формируется первичная коагуляционная структура глинистой породы, характеризующаяся присутствием между структурными элементами дальних и ближних коагуляционных контактов. Процесс коагуляции и формирование микроструктуры образующихся глинистых осадков, в основном, определяются минеральным составом и размерами частиц, а также особенностями дисперсионной среды.

На рис. 3 (а, б) приведены изображения микростроения суспензий образцов монтмориллонита Муйнакского месторождения в природном состоянии, где отчетливо видны тонкие микроагрегаты листообразной формы диаметром от 3-5 до 10-20 мкм, которые объединяются в единую рыхлую ажурную крупноячеистую микроструктуру с помощью тонких лентообразных микроагрегатов шириной 1-3 мкм и длиной до 30 мкм. Это происходит потому, что преобладающим типом взаимодействия между отдельными частицами и, образующимися из них, микроагрегатами являются контакты по принципу скол-скол и базис-базис, что и приводит к формированию очень тонких микроагрегатов. Микростроение осадка суспензии глинистых монтмориллонита Дашковского месторождения в природном состоянии показаны на рис. 3 (а, б), где отчетливо прослеживаются не только ультрамикроагрегаты размерами до 1-2 мкм, но и отдельные частицы меньших размеров с характерной листообразной морфологией.

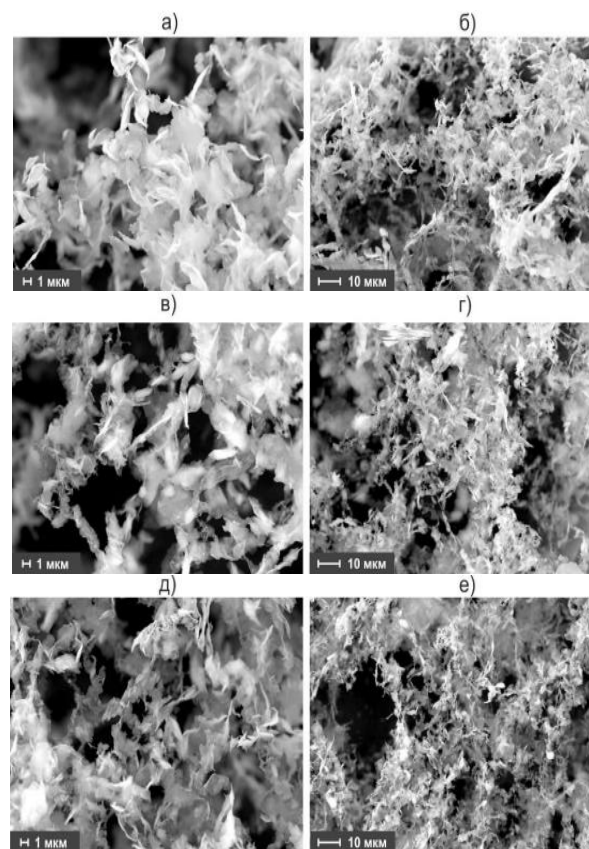


Рисунок 3. Преобразование взаимодействия агрегатов частиц монтмориллонита Муйнакский месторождения в природном состоянии (а, б) в ходе термохимической обработки азотной кислоты в течение 60 мин. (в, г) и в течение 300 мин. (д, е)

При этом формируется ячеистая микроструктура с меньшим размером ячеек, чем у монтмориллонита. Взаимодействие ультрамикроагрегатов и отдельных частиц происходит по принципу базис-скол и базис-базис, при этом взаимодействий по типу базис-скол видимо больше, что характеризует природные бентониты хорошими коллоидными свойствами. В результате кислотной обработки монтмориллонитов Муйнакского месторождения происходит уменьшение заряда частиц, поджатие (уменьшение толщины) двойного электрического слоя и частичное растворение частиц монтмориллонита, что хорошо видно и по микроморфологии осадка суспензии (рис. 3 в-е). В отличие от природного состояния после воздействия кислоты микроструктура осадка сложена объемными микроагрегатами, образующимися из-за изменения типа взаимодействия между частицами и их ультрамикроагрегатами. Причем, после 60 минут воздействия азотной частицы монтмориллонита сохраняют природную форму, а также способность коагулировать и объединяться в ультрамикроагрегаты, размером 1-3 мкм и более крупные микроагрегаты — 10-20 мкм. После 300

мин. воздействия азотной кислоты микростроение осадка становится хаотичным, практически отсутствуют глинистые частицы природной листообразной формы, на поверхности микроагрегатов отчетливо видны следы химического растворения. Кислотная обработка монтмориллонитов Дашковского месторождения в течение одного часа приводит к уменьшению толщины гидратных оболочек вокруг частиц и формированию более плотных микроагрегатов, по сравнению с природными образцами. Тип контактов между микроагрегатами и общий вид микроструктуры (рис. 3, в-г) при этом практически не изменяются.

Заключение. После 300 мин. воздействия 13М азотной кислоты

микроморфология осадка глинистых частиц бентонитовых глин Муйнакского месторождения изменяется схожим образом с аналогичными изменениями у бентонитов Турткульского месторождения. Микростроение становится более хаотичным, между ультрамикроагрегатами ухудшается связанность и уменьшается размер отдельных видимых структурных элементов. Однако, стоит заметить, что в целом, характер взаимодействия частиц после длительной кислотной обработки монтмориллонитов Каракалпакстана меняется не значительно, что говорит о более высокой стабильности этих монтмориллонитов к термохимическому воздействию.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ibadullayev A., Muftullaeva M.B. Study of adsorption properties of montmorillonite of Karakalpakstan. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2019., no. 7-8, pp. 57-63.
2. Ibadullayev A., Muftullaeva M.B. Study of physic-chemical properties of montmorillonite of Karakalpakstan. *Science and education in Karakalpakstan*, 2019, no 4, pp. 10-14.
3. Teshabaeva E.U., Ibadullaev A., Juraev V.N. Creation and application of ingredients based on local raw materials and production waste in elastomeric composites. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, pp. 66-71.
4. Ibadullaev A., Muftullaeva M.B. Study of the influence of montmorillonite of Karakalpakstan on the technological properties of elastomeric compositions, *Kompozitsionnyye materialy*, 2019, no. 3, pp.8-14.
5. Ibadullayev A., Teshabaeva E.U., Vapaev M.D. Modification of mineral fillers and their influence on properties of rubbers. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2016, no. 3-4, pp. 125-128.
6. Juraev Sh.T., Ibadullayev A., Mukhiddinov B.F., Isroilov O.I. Study by infrared spectroscopic analysis of carbon containing material obtained by the pyrolysis of rubber technical products. *LXVIII International Scientific and Practical Conference International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education*. Boston. USA, 2020, pp. 10-13.
7. Juraev Sh.T., Mukhiddinov B.F., Ibadullaev A., Kaxarov B.B. Technology properties of rubber mixtures filled with carbon-containing math. *Gornyy vestnik*, 2020, no. 1, pp. 100-103.
8. Ibadullayev A., Teshabayeva E.U. Influence research phosphate coating alkilolamids of fatty acids on formation of structure of the cross-linking grid and properties of composites. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2016, no. 3-4, pp. 92-96.

Калитли сўзлар. Тўлдиригич, модификация, композиция, таркиб, адсорция, технология, майдалик, нанозаррача, магнитли аралаштиригич.

Бу мақолада Каракалпакстон бентонит тупроғи физик-кимёвий хоссаларига термодимёвий модификациялашнинг таъсири ўрганилган. Муйнак бентонити таркибидаги тупроғлар 300 дақиқа давомида 13М азот кислотаси билан таъсир қилганда чўқади, бу ҳолат Турткуль бентонитида ҳам кузатилди. Элементлар структурасида ўзгаришлар бўлиб, ультрамикроагрегатлар кичрайган ва бири-бири билан боғланиши камайган ва уларнинг хаотик ҳаракатлари ошган. Шуни айтиш керакки Каракалпакстон монтмориллонитининг структураси ва хоссалари узоқ муддатли термодимёвий модификация давомида ўзгармаганлиги кўрсатилди.

Ключевые слова. Наполнитель, модификация, композиция, состав, адсорбция, технология, дисперсность, наночастиц, магнитная мешалка.

В данной статье изучены влияние термохимической модификации на физико-химические свойства и структурные особенности бентонитовых глин Каракалпакстана. Установлено, что после 300 мин. воздействия 13М азотной кислоты микроморфология осадка глинистых частиц бентонитовых глин Муйнакского месторождения изменяется схожим образом с аналогичными изменениями у бентонитов Турткульского месторождения. Микростроение становится более хаотичным, между ультрамикроагрегатами ухудшается связанность и уменьшается размер отдельных видимых структурных элементов. Однако, стоит заметить, что в целом, характер взаимодействия

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

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-диоксианфталин-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. Toshiev, 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