

АКТИВАЦИЯ ВЕРМИКУЛИТА В СИЛЬНЫХ КИСЛОТАХ И МОДИФИКАЦИЯ ЕГО РАЗЛИЧНЫМИ МОНОМЕРАМИ

С. А. Холмуродова

Термезский государственный университет
xolmurodovasaboxatyuu@gmail.com

А. Р. Аликулов

Термезский государственный университет
rv_aliqulov@rambler.ru

Х. Х. Тураев

Термезский государственный университет
hhturaev@rambler.ru

Х. С. Бекназаров

Ташкентский научно-исследовательский институт химических технологий
hasan74@mail.ru

А. Т. Джалилов

Ташкентский научно-исследовательский институт химических-технологий

АННОТАЦИЯ

Вермикулит добывается из рудника Тебинбулок в естественном состоянии, после помола обжигается в муфельной печи при температуре 900°C и делается пористым. Пористый вермикулит активировали в растворе 15 % серной кислоты и 7 % соляной кислоты. Исследован ИК-спектроскопический анализ активированного вермикулита. Получены модификации активированного вермикулита с различными мономерами, изучены ИК спектры и ТГА-ДТА анализы полученных композитов

Ключевые слова: вермикулит, пористость, упрочнение, соляная кислота, серная кислота, акрилонитрил, стирол, метилметакрилат, акриловая кислота.

ABSTRACT

Vermiculite is extracted from the Tebinbulok mine in its natural state, after grinding it is fired in a muffle furnace at a temperature of 900 °C and becomes porous. Porous vermiculite was activated in a solution of 15% sulfuric acid and 7% hydrochloric acid. IR spectroscopic analysis of activated vermiculite was studied. Modifications of activated vermiculite with various monomers have been obtained, IR spectra and TGA-DTA analysis of the obtained composites have been studied.

Keywords: vermiculite, porosity, strengthening, hydrochloric acid, sulfuric acid, acrylonitrile, styrene, methyl methacrylate, acrylic acid.

ВВЕДЕНИЕ

Выделение воды в сыром вермикулите в результате обжига увеличивает его пористость. В естественном состоянии вермикулит устойчив к агрессивным средам. После активации вспученного вермикулита сильными кислотами увеличивается реактивная активация мономерами за счет образующихся в нем групп –ОН. Малеиновый ангидрид действует как связующее, когда мономеры соединяются с активированным вермикулитом, образуя композит.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ И МЕТОДОЛОГИЯ

Вермикулит – очень ценный природный материал. Вспученный вермикулит, то есть термоупрочняющий, применяется в различных отраслях промышленности с большой экономической отдачей [1]. Вспученный вермикулит не горюч, химически инертен, прочен, биостоек, полностью взрывопожаробезопасен, экологически чист, имеет красивый золотистый цвет, обладает ионообменными и сорбционными свойствами, обладает высокой способностью поглощать и удерживать жидкости и газы. В связи с тем, что как органические загрязнители, так и тяжёлые металлы не извлекаются до значений ПДК из сточной воды традиционными методами водоочистки, на заключительном этапе технологического процесса водоподготовки, как правило, вводится стадия адсорбционной доочистки [2]. Однако высокая стоимость, быстрое снижение адсорбционной способности и недостаточная циклическая стабильность ограничивают их широкое применение [3]



(a)



(b)

Рисунок 1. а) природный вермикулит месторождения Тебинбулок, б) внешний вид пористого вермикулита

Вермикулит – природный минерал, расширяющийся при нагревании. Высокие адсорбционные и ионообменные свойства, простота получения модифицированных, в том числе органо-минеральных форм, относительно хорошая кислото- и щелочестойкость определяют широкое применение и постоянный интерес к материалу на основе вермикулита в исследованиях его структуры и свойств. Улучшение структурно-сорбционных и прочностных свойств, повышение селективности некоторых веществ, расширение их ассортимента, упрощение технологии производства и удешевление производства промышленных адсорбентов – актуальные задачи, стоящие перед наукой.

Заполнители также существенно влияют на свойства строительных растворов. Обычно природные и дробленые мелкие заполнители используют при производстве строительных растворов различного назначения и назначения, одним из которых является энергосбережение в зданиях и сооружениях. В качестве заполнителей в растворе вермикулит и отходы полистирола дают возможность снизить удельный вес и коэффициент теплопроводности, важные для теплоизоляции. При необходимости в качестве хорошего изоляционного материала можно использовать вермикулит и полистирольный раствор [4].

Улучшение структурно-сорбционных и прочностных свойств, повышение селективности некоторых вещей, расширение их ассортимента, упрощение технологий производства и удешевление производства промышленных свойств – актуальные задачи, стоящие перед наукой [1-4]. При изучении физико-химических свойств вспученных вермикулит-флогопитовых изделий из Ковдора (Мурманская область, Россия), используемых в качестве гидропонного субстрата в течение 15 лет, были исследованы четыре образца: природный вермикулит, исходный вспученный (обожженный при 700 °С) вермикулит, вспученный вермикулит и отработанный вермикулит, который снова обжигали при той же температуре. Данные по насыпной плотности, полевой емкости, гигроскопичности и коэффициентам расширения показали, что деградация субстрата сопровождается механическим разрушением, уменьшением вдвое водопоглощения и изменением минеральных фаз. Установлено образование органо-минеральных комплексов на поверхности вермикулита. Существенных изменений в химическом составе вспученного вермикулита при использовании в гидропонике не наблюдалось [6]. Фактически уровень потенциально токсичных элементов

(Mn, V, Ni, Cr, Co, Cu, Zn) соответствует экологическим нормам, а уровень основных элементов (Mg, Ca, K, Fe, Mn) соответствует природному вермикулиту. Химический состав и структура используемого вермикулита позволяет использовать его в качестве мелиоранта для улучшения почвенного, водного и воздушного режимов [6-7].

Среди различных испытанных технологий удаления анионных соединений из мышьяковых загрязнений, значительный интерес вызывают сорбционные методы. В качестве потенциальных сорбирующих материалов для этой цели часто исследуют глинистые минералы, модифицированные катионными поверхностно-активными веществами.

Среди испытанных глинистых минералов мало сведений о сорбционных свойствах вспученного вермикулита, модифицированного поверхностно-активными веществами. Поэтому исследования были сосредоточены на получении органовермикулитов, модифицированных гексадецилтриметиламмонием и бензилдиметилгексадециламмонием при концентрациях катионообменных ПАВ 0,5, 1,0 и 2,0. При идентификации модифицированных сорбентов аналитическими методами, определяющими фазовый состав и текстурные свойства образцов, результаты показывают, что гексадецилтриметиламмоний и бензилдиметилгексадециламмоний влияют на свойства сырого вермикулита. Например, увеличение концентрации ПАВ часто сопровождается изменением межслоевого пространства или текстурных свойств вермикулита. Было замечено, что испытуемые органоминеральные вещества адсорбируют больше As(V), чем As(III) [8-9].

Соотношение масс элементов в природном вермикулите и активированном термокислотном вермикулите.

Таблица 1.

Элементы	Содержание, %	
	Природный вермикулит	Термокислотно-активированный вермикулит
Fe	39,15	18,565
Ti	1,560	3,515
Mn	0,215	0,050
Ca	2,010	1,650
K	4,170	1,600
Rb	0,330	0,421
Sr	0,145	0,325

Ni	0,45	-
Cr	0,021	-
Al	31,596	-
Si	10,800	73,874

ИК-спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹), порошкообразным методом. Интерпретация спектров проводилась с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение спектров и их фрагментов и формирующего работу с библиотекой спектров пользователя.

Термоаналитические исследования проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термопарой Л-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 20-600 °С, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение 510 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn.

ИК спектроскопические исследования проводили в анализаторе в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии. Термоаналитические исследования проводили в анализаторе лаборатории химического факультета в Термезском государственном университете.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Вермикулит, взятый для исследований из рудника Тебинбулок, обжигали в муфельной печи при температуре 900°С. При удалении связанной воды из его состава, металлический блеск вермикулита усиливается, а его объем значительно увеличивается.

Мы активируем наш пористый вермикулит в 7% растворе соляной кислоты и в 15% растворе серной кислоты. Процесс активации соляной кислотой проводили при температуре 65-70°С с подключенным обратным холодильником. Активацию проводили на магнитной мешалке MS-4550-S при постоянном перемешивании в течение 18 часов. Готовую кашеобразную массу фильтруют, промывают дистиллированной водой и очищают от кислотных остатков. Сушат в духовке при температуре 55-65°С. Готовый активированный вермикулит представляет собой порошок желтого цвета.

Активацию вермикулита в 15%-ом растворе серной кислоты проводят следующим образом. Промытый и высушенный вермикулит помещают на водяную баню при температуре 100°C. В колбу вместимостью 500 мл помещают 250 г вермикулита и 250 мл серной кислоты. Раствор непрерывно перемешивают с помощью механической мешалки. После 2 часов активации раствор охлаждают и фильтруют. Кислотные остатки нейтрализуют аммиачной водой. После этого осадок вспученного вермикулита отмывает декантацией от аммонийных солей до полного исчезновения их в промывных водах. Осадок центрифугируют в течение 2-3 минут, разделенный от жидкости осадок помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 250 °С [2]. Вермикулит, активированный в серной кислоте, имеет белый порошкообразный вид.

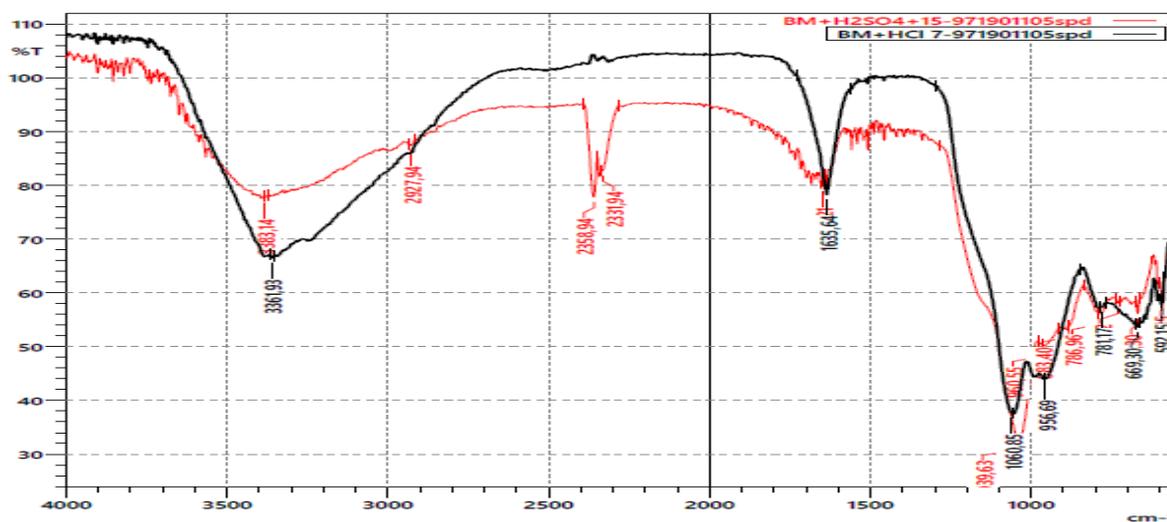


Рисунок 1. Спектральные анализы вермикулита из Тебинбулока, обработанного 15%-ым раствором серной кислоты (красные линии) и обработанного 7%-ым раствором соляной кислоты (черные линии).

В инфракрасных спектрах природного вермикулита месторождения Тебинбулок, активированного двумя сильными кислотами, можно наблюдать образование следующих полос, показанных на рис. 1. а) В природном вермикулите, обработанном 15%-ной серной кислотой, в полях колебаний 3383.14 см⁻¹ наблюдаются широкие и интенсивные валентные колебания групп О-Н (образовавшие Н-связи). Когда серная кислота активируется вермикулитом, ионы Н⁺ в кислоте вытягивают О₂ из оксидов металлов. Мы можем видеть получившиеся группы О-Н (образовавшие Н-связи). б) В ИК-спектрах вермикулита, активированного 7%-ной соляной кислотой, мы видим широкие и интенсивные полосы групп

O-H (водородные) с валентным колебанием при колебании обратного поля в области $3361,93 \text{ см}^{-1}$.

Активированный вермикулит модифицировали различными полимеробразующими мономерами. Модификацию вермикулита проводили в следующем порядке. Вермикулит, мономер и малеиновый ангидрид взвесили в соотношении 4:2:0,5 на аналитических весах. Эти вещества поместили в плоскодонную колбу Эрленмейера и поставили ее на магнитную мешалку. Колбу подключили к обратному холодильнику. Отрегулировали температуру магнитной мешалки до $65 \text{ }^\circ\text{C}$ градусов. Скорость вращения 550 об/мин. Когда эти реагенты полностью перемешались в течение часа и достигли необходимой температуры, в колбу ввели инициатор. В качестве инициатора использовали $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3$. После введения инициатора процесс продолжали в течение 3 часов. Вскоре гелеобразная глиняная масса опустилась на дно сосуда. После этого мешалку остановили и дали остыть до комнатной температуры. Охлажденную смесь фильтровали и сушили в сушильном шкафу при температуре $70\text{-}80^\circ\text{C}$. Данным методом были получены стирольные, акриловые и метилметакрилатные композиции с активированным вермикулитом. Исследовали ИК-спектроскопию и ТГА-ДТА анализы модифицированного вермикулита.

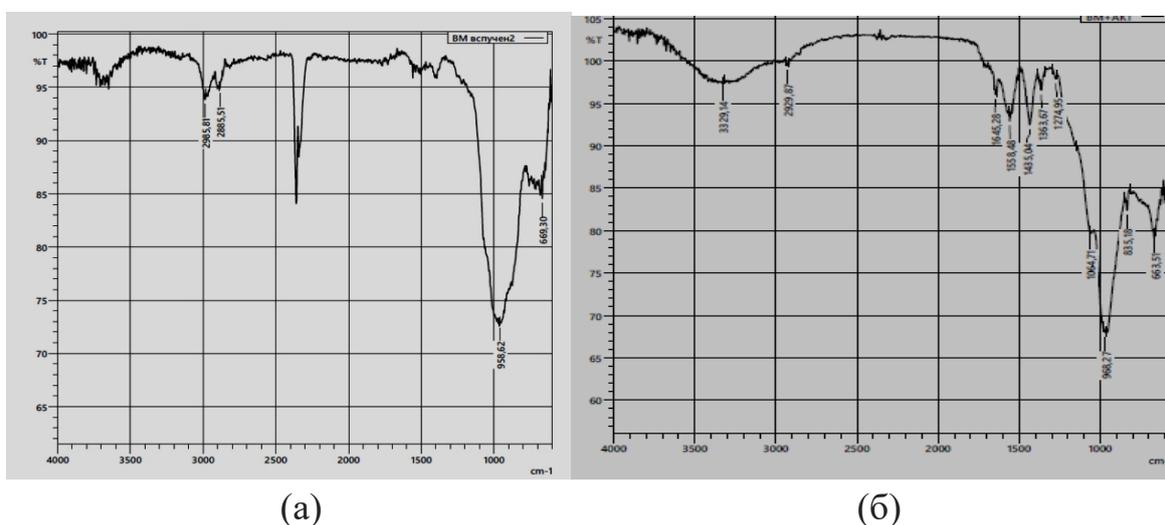


Рисунок 2. ИК-спектроскопический анализ пористого вермикулита (а) и композита вермикулит - стирол - малеиновый ангидрид (б)

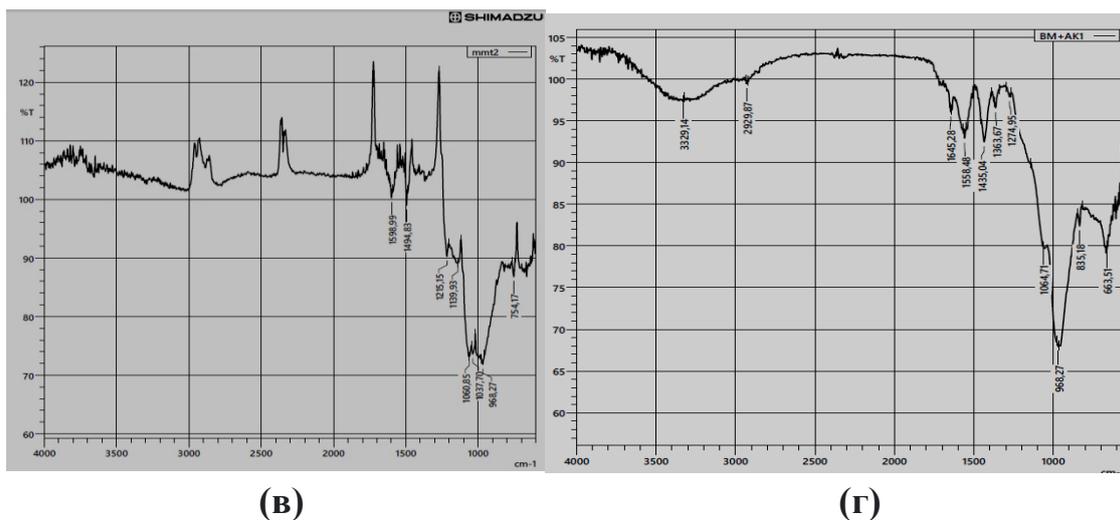


Рисунок. 3. ИК-спектроскопический анализ композита метилметакрилат-вермикулит-малеиновый ангидрид (в) и акриловая кислота -вермикулит-малеиновый ангидрид (г)

При рассмотрении результатов этого анализа мы видим, что каждый композит имеет уникальные связи. В частности, в композите Ст-Вт-МА присутствуют колебания, характерные для высокоинтенсивных валентных связей -N-H в диапазоне $2929,87 \text{ см}^{-1}$. На кривых в области $2858,14 \text{ см}^{-1}$ мы можем наблюдать асимметричные валентные связи с высокой интенсивностью групп.

- CN_2 . В композите ММ-Вт-МА известно, что имеются в диапазоне $1494,83 \text{ см}^{-1}$ группы NH_3 - симметричных деформированных колебаний, а в области $1215,93 \text{ см}^{-1}$ кривых имеются С-О-С асимметричные и $1060,85 \text{ см}^{-1}$ С-О-С симметричные интенсивные связи. В композите Ак-Вт-МА частота ножницеобразных колебаний в области $1635,21 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии умеренно интенсивных $-\text{NH}_2$ - групп. В колебательных диапазонах образовались асимметричные деформированные связи $-\text{CN}_2$ в области $1456,26 \text{ см}^{-1}$. На колебательных кривых в области $1056,15$ образуются интенсивные асимметричные валентные связи С-О-С групп.

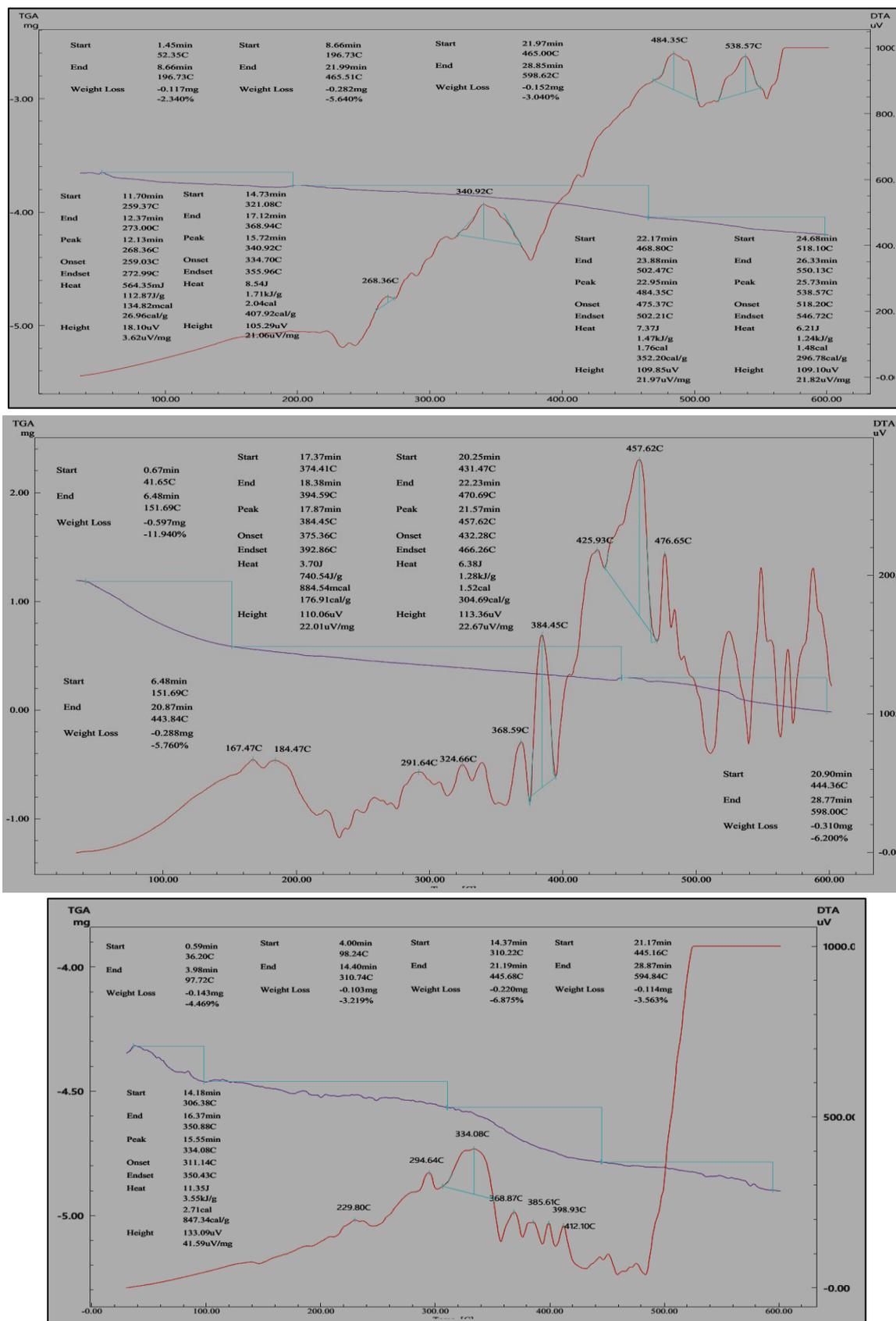


Рисунок 4. Термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) модифицированного вермикулита Ст-ВВТ-МА (а); Ак-ВВТ-МА(б); ММТ-ВВТ-МА(с).



Из термогравиметрических анализов видно, что полученные композиты достаточно стабильны, и мы видим, что композит Ст-ВВТ-МА(а) разлагается в 4 стадии, а два других вещества разлагаются в три стадии. Анализ термогравиметрической кривой ММТ-ВВТ-МА показывает, что кривая ТГА в основном реализуется в 4 интенсивных температурных диапазонах потерь массы. 1-интервал потери массы равен температуре 36,20-97,72 °С, 2-интервал потери массы равен температуре 98,24-310,74°С, 3-интервал потери массы равен температуре 310,22-445,68°С и 4-интервал потери массы равен температуре 445,16-594,84°С.

Анализ показывает, что в 1-ом интервале наблюдается потеря массы 0,149мг, т.е.4,469 % с выделением гигроскопической воды в композите; во 2-ом интервале наблюдается потеря массы 0,103мг, т.е.3,219% с выделением метилметакрилата; в 3-ем интервале наблюдается потеря массы 0,220 мг, т.е. 6,875% с выделением органических реагентов; в 4-ом интервале наблюдается потеря массы 0,144мг, т.е. 3,563% при этом происходит интенсивный процесс разложения органических соединений. Таким образом видно, что термическая стабильность нашего композита(ММТ-ВВТ-МА) намного выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активируя вспученный вермикулит в сильных кислотах, мы образовали в нем группы -ОН. Эти группы образуют активную поверхность на поверхности минерала и помогают ему легко связываться с органическими мономерами. Среди них активированный вспученный вермикулит, активированный в 7%-ой соляной кислоте и 15%-ой серной кислоте, был модифицирован композитами на основе стирола, акриловой кислоты и метилметакрилата. Исследованы термические свойства и ИК-спектры полученных композитов. Повысить сорбционные свойства вермикулита можно путем его активации при сохранении его легких объемных свойств. Активированный вермикулит повышает его реакционную способность, что увеличивает возможность получения полимерных композиционных материалов с органическими веществами

REFERENCES

1. Syrmanova K.K. et al. Vermiculite absorption capacity increasing by acid activation // Orient. J. Chem. 2017. Vol. 33, № 1. P. 509–513.
2. Григорьевна Х.И., Павлович Ш.Н. Химическая модификация вермикулита и исследование его физико-химических свойств. 2015. P. 74–82.

3. Li X. et al. Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO₂ adsorption // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2022. Vol. 435.
4. Koksal F., Mutluay E., Gencil O. Characteristics of isolation mortars produced with expanded vermiculite and waste expanded polystyrene // Constr. Build. Mater. 2020. Vol. 236.
5. Takeuchi A. Adsorption of Cs⁺ ion into diand tri-octahedral vermiculites as demonstrated by classical molecular dynamics simulation // Mater. Trans. 2021. Vol. 62, № 4.
6. Stawiński W. et al. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs // Chemosphere. 2016. Vol. 153.
7. Kremenetskaya I. et al. Physicochemical transformation of expanded vermiculite after long-term use in hydroponics // Appl. Clay Sci. 2020. Vol. 198.
8. Eshchanov R.A. Vermikulit asosidagi ion almashinuvchi materiallarning xossalari. 2022. № January.
9. Tuchowska M. et al. Organo-modified vermiculite: Preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds // Minerals. 2019. Vol. 9, № 8.
10. Zhao G. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review // Open Colloid Sci. J. 2011. Vol. 4, № 1. P. 19–31.

