

ПЛАВЛЕНИЕ МИРАБИЛИТА В РАПЕ ОЗЕРА КУЧУК
Рассошанская Е.С. – студентка, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В начале 60-х годов озеро из режима соленакопления переведено в режим эксплуатации – извлечения сульфата натрия из рапы геотехнологическим способом. Суть геотехнологического способа в том, что в весенне-летний период рапа озера Кучук закачивается в озеро Селитренное, которое используется как садовый бассейн для осаждения мирабилита в осенне-зимнее время. Обессульфаченная рапа возвращается в озеро Кучук, а мирабилит подвергается заводской переработке с получением сульфата натрия. Восстановление концентрации иона SO_4^{2-} в рапе происходит, в основном, за счет извлечения его из линзы мирабилита-стеклеца.

Периодически, при понижении уровня рапы, в озере происходит садка галита, который вместе с илом, тенардитом и мирабилитом образует слой покровных отложений на линзе, препятствующий растворению стеклеца и, соответственно, затрудняющий процесс восстановления иона SO_4^{2-} в поверхностной рапе. Такое состояние озера может привести к невозможности дальнейшего извлечения сульфата натрия геотехнологическим способом. Поэтому целью данного исследования явилось изучение механизма восстановления иона SO_4^{2-} в рапе озера Кучук. Известно, что чистый мирабилит инконгруэнтно плавится при температуре 32,38 °С. Присутствующие в рапе озера хлориды натрия и магния понижают эту температуру. В системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ температура плавления понижается до 17,9 °С [1].

Нами был исследован процесс плавления мирабилита в рапе озера состава, соответствующего состоянию на июль-август, когда новосадка мирабилита растворилась и верхний слой линзы стеклеца прогрелся до максимальной температуры, которая от 5 °С до 10 °С ниже температуры поверхностной рапы [2].

В опытах навеска искусственно полученного мирабилита промывалась этанолом для удаления сорбированной влаги, помещалась в стакан и заливалась раствором состава (% масс.): Mg^{2+} -1,16; SO_4^{2-} -7,00; Cl^- -11,96. Стакан термостатировался в течение 5 часов, затем суспензия разделялась на фильтре. Твердая фаза промывалась этанолом, для удаления влаги, а затем анализировалась по методике принятой во ВНИИГ [1]. Оставшаяся в твердой фазе влага (кристаллизационная вода) свидетельствовала об изменении массы мирабилита, т.е. о его плавлении. В результате получили, что процесс плавления мирабилита в рапе выше приведенного состава начинается при температуре 16,8 °С.

Следовательно, восстановление иона SO_4^{2-} в рапе озера Кучук происходит не только за счет растворения линзы мирабилита-стеклеца, но и его инконгруэнтного плавления начиная с прогрева линзы до температуры 16,8 °С.

Список литературы:

1. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / под ред. Фроловского Е.Е.- СПб.: Изд – во С – Петерб. ун– та, 2001. – 444 с.
2. Сельвинский С.Н., Новик В.Ф. Исследование процесса растворения мирабилита в рапе озера Кучук. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1968. -179с.

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ВСПУЧЕННОГО ГРАФИТА НА СОРБЦИЮ
ЗОЛОТА ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Машкина Т.В. – студентка, А.В. Домин – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В ряде химических процессов золото используется как катализатор.

В настоящей работе сделана попытка нанести металлическое золото на пористый носитель из коллоидного раствора.

Порошок тигельного графита смешивают в соотношении 1:2 с 2 % - м раствором бихромата калия в концентрированной кислоте и перемешивали суспензию в течении 20 минут. Затем в реакционную массу добавляли пятикратный объем дистиллированной воды и отфильтровывали жидкую фазу. Порошок промывался на фильтре до рН фильтрата равного трем. Фильтр с осадком сушился до постоянной массы при температуре 105 °С. Графит собирался в тигель, который помещался в муфельную печь. Расширение графита проводилось при 1000 °С. Полученный расширенный графит имел удельную поверхность ~50 м²/г.

Коллоидный раствор золота готовился последовательным добавлением к 95 мл кипящей дистиллированной воды, 0,2 мл раствора хлорида золота (+3) содержащего 0,008 г золота и 4 мл 1 % раствора формальдегида. Полученный коллоидный раствор имел интенсивную вишневою окраску. В течение суток коагуляция раствора не наблюдалась и он оставался прозрачным.

Навески расширенного графита массой 0,2 г помещались в химические стаканы, в которые наливалось соответственно по 100 мл дистиллированной воды, 0,1 нормального раствора соляной кислоты и 0,1 нормального раствора гидроксида калия. В этих растворах графит выдерживался в течение суток, после чего отфильтровывался и промывался на фильтре 100 мл воды. Графит помещался в закрываемые химические стаканы и к нему добавлялось по 30 мл коллоидного раствора золота. Обработка велась в течение суток при температуре 20 °С. Затем коллоидный раствор золота отфильтровывался, а графит еще промывался 50 мл воды на беззольном фильтре. Фильтры сжигались вместе с графитом в тиглях при температуре 900 °С.

Остаток в тиглях растворялся в соляной кислоте с небольшой добавкой азотной кислоты. Полученные растворы отфильтровывались, собирались мерные колбы объемом 50 мл и фотометрировались.

Результаты эксперимента показали, что адсорбция золота из коллоидного раствора в расширенный графит в наибольшей степени происходит в препарат, обработанный дистиллированной водой - 0,01 грамм на грамм графита. При обработке графита соляной кислотой этот показатель снижается до 0,006, а при обработке раствором КОН до 0,0015.

Наблюдаемые результаты связаны с адсорбцией на поверхности графита соответствующих ионов, которые определенным образом заряжают его поверхность.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Мартыненко И.С. – студент, Потапов Д.В. – студент, Шелковенко Н.О. – аспирантка,
Чернов М.П. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Гидроксиды железа – широко используемые соединения (в качестве сорбентов, наполнительных материалов и т.д.). При нагревании этих соединений получают другие важные соединения – оксиды железа, в частности различные модификации Fe₂O₃, который широко используют как катализатор различных процессов (синтез аммиака, окисление аммиака, дегидрирование и др.).

Процессы получения гидрата окиси (гидроксида) железа при осаждении из железа серноокислого закисного карбонатами щелочных металлов и аммония известны давно.

Зачастую механизм его образования представляют просто: на первой стадии образуется углекислое железо, второй стадией является окислительный гидролиз, которая является лимитирующей. Однако в аналогичных условиях могут образовываться другие окисные соединения железа.

В настоящей работе с использованием химического, термогравиметрического, рентгеноструктурного и ИК- спектроскопического методов изучено получение гидроксидов

железа при взаимодействии железа сернокислого закисного и карбонатов щелочных металлов и аммония.

Установлено, что в зависимости от порядка и скорости сливания растворов, температуры и рН среды процесс может идти через образования промежуточного соединения, содержащего одновременно двух и трехвалентное железо. Соединения подобного типа в литературе называют "Green Rust" (зеленая ржавчина) [1]. Эти соединения являются метастабильными. Поэтому во время реакции вводят стабилизаторы [2,3,4], которые позволяют выделить эти соединения и провести ряд анализов для их идентификации. С применением ИК- спектроскопического, рентгеноструктурного и термогравиметрического методов анализа установлено, что промежуточным соединением может быть гидроксокарбонат железа II и III.

На основании полученных экспериментальных данных представлен механизм образования гидроксидов железа через образование промежуточного соединения - гидроксокарбоната железа II и III. Важным следствием из предложенного механизма, следует считать возможность разработки новых эффективных процессов получения различных гидроксидов и оксидов железа с заданными свойствами из сульфата железа II и карбонатов щелочных металлов и аммония.

Список литературы:

1 Gelhin, J. M. R., C. Ruby, et al. (2006). "Synthesis of green rusts by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams." *Comptes Rendus - Geoscience* 338(6-7): 433-446.

2 Benali, O., M. Abdelmoula, et al. (2001). "Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(11): 1715-1726.

3 Benalli, O., M. Abdelmoula, et al. (2002). "The behaviour of phosphate ions as corrosion inhibitor for Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate green rust." *Hyperfine Interactions* 139-140(1-4): 223-230.

4 Bocher, F., A. Gelhin, et al. (2004). "Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption." *Solid State Sciences* 6(1): 117-124.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА МАГНЕТИТА

Потапов Д.В. – студент, Мартыненко И.С. – студент, Чернов М.П. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время актуальными становятся исследования, связанные с получением магнитных частиц оксидов железа для лечения раковых заболеваний, для управляемой доставки лекарств и магнитной сепарации. Одним из эффективных методов очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов, является использование магнитных жидкостей.

Основным компонентом магнитной жидкости является высокодисперсный магнетит. Распространенным методом получения магнетита является осаждение оксидов из солей двух и трех валентного железа.

Известные способы получения не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к размерам частиц. Поэтому вопросы синтеза магнетита остаются актуальными и делает поиск новых способов синтеза обоснованным.

Целью настоящей работы является изучение влияния условий получения на свойства магнетита.

Нами за основу взят метод получения магнетита путем воздействия карбоната натрия на сульфат железа (II), выпавший осадок под действием кислорода и температуры переходит в магнитоактивное состояние [1].

За ходом процесса синтеза наблюдали с помощью химического, ИК-спектроскопического и рентгеноструктурного анализов.

Как показали наши исследования, в условиях конкретного способа получения магнетита всегда фиксируется немагнитная фаза. Многофазность структуры магнетита определяется температурой высаживания и окисления, скоростью и последовательностью смешения реагентов.

На основе экспериментальных данных сделали вывод о влиянии условий синтеза на физико-химические свойства и текстурные характеристики магнетита. Предложены способы усовершенствования метода синтеза магнетита

Список литературы:

1 Патент РФ 2230705. Способ получения магнитоактивного соединения. Беликов В. Г. Коремян А. Г., Шахшаев Ш. О., Зилфикаров И. И., заявлен 2000.04.19, опубл. 2004.06.20

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ИЗВЕСТЬЮ

Бояркова А.В. – студентка, Ковальчук О.В. – студентка, Свит Т.Ф. – к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

На территории Алтайского края сосредоточены уникальные по составу и разнообразию месторождения минеральных солей в виде твердых отложений природной соды, мирабилита и галита, а также поверхностных и подземных рассолов, содержащих хлориды, сульфаты и карбонаты натрия и магния. Наиболее значительные из них – Кучук – Кулундинское, Михайловское и Бурлинско – Яровское.

Исследованиями этих месторождений доказана целесообразность комплексного извлечения солей путем сочетания бассейнового метода с заводской переработкой концентрированных полупродуктов. В результате последовательного выделения галита и мирабилита в системе испарительных и садочных бассейнов образуется сгущенный хлормagneиный рассол, содержащий 18 % - 24 % $MgCl_2$, который может служить сырьем для производства различных магниевого соединений (бишофита, оксида, гидроксида, карбоната магния, магнезиальных вяжущих веществ и др.). В настоящем сообщении приводятся результаты исследования процесса осаждения из хлормagneиных растворов гидроксида магния известковым способом.

Осаждение гидроксида магния $Mg(OH)_2$ из растворов, содержащих хлорид магния, известковым молоком $Ca(OH)_2$, происходит вследствие того, что растворимость его, равная при 25 °С 0,019 г/л, значительно меньше растворимости $Ca(OH)_2$ (1,6 г/л). Поэтому реакция $MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$, идет в сторону образования $Mg(OH)_2$.

Гидроксид магния имеет кристаллическое строение, но по форме является псевдоаморфным. Изучение отечественными и зарубежными исследователями свойств осажденного $Mg(OH)_2$ в зависимости от порядка смешения реагентов, с которым связано наличие избытка того или другого иона в растворе, показало, что при прямом порядке осаждения ($OH^- - Mg^{+2}$) образуется гидрофобный осадок гидроксида магния. Его рекомендуют получать из разбавленных растворов, медленно приливая $Ca(OH)_2$ и хорошо перемешивая суспензию.

При обратном порядке осаждения ($Mg^{+2} - OH^-$) осадок гидроксида магния является гидрофильным, и его желательно получать быстрым осаждением из концентрированных растворов. Осадки $Mg(OH)_2$, полученные разными способами, различаются не размером частиц, а их различным строением и плотностью.

Вследствие того, что осадок $Mg(OH)_2$ выделяется в коллоидной форме, его фильтрование, промывка и отстаивание очень затруднены. Для получения легко фильтрующего осадка необходимо создать условия для медленной кристаллизации при малом пересыщении раствора и при относительно небольшом количестве центров кристаллизации.

Анализ литературных данных по теории и практике осаждения $Mg(OH)_2$ показал, что к факторам, влияющим на структуру и свойства осаждаемого $Mg(OH)_2$, относятся температура среды, концентрация хлормagneиевого раствора и известкового молока, скорость осаждения и интенсивность перемешивания суспензии.

На кафедре технологии неорганических веществ АлтГТУ в течение ряда лет проводились исследования процесса осаждения $Mg(OH)_2$ с применением метода планирования эксперимента Бокса и Уилсона, позволяющего при сравнительно малом количестве экспериментов получить формальное описание процесса в виде полиномиального уравнения регрессии, адекватно интерпретирующего процесс в интервале заданных значений параметров осаждения. Проведено несколько серий опытов по осаждению $Mg(OH)_2$ из хлормagneиевых растворов, содержащих от 5 % до 24 % $MgCl_2$, при изменении температуры среды от 20 °С до 80 °С, времени смешения реагентов от 20 до 60 мин., с коэффициентом избытка $Ca(OH)_2$ в пределах от 0 % до 112 %.

Исследуемые свойства осадка – коэффициент фильтрации K_f и объем отстоявшегося осадка V_k .

Осаждение $Mg(OH)_2$ проводили, приливая из бюретки суспензию известкового молока к раствору хлорида магния, помещенному в термостат с автоматическим регулированием температуры, непрерывно перемешивая в течение заданного времени. По окончании смешения реагентов суспензия гидроксида магния выдерживалась в термостате еще 15 минут. Часть образовавшейся суспензии (100 мл) наливали в мерный цилиндр, где осадок отстаивался в течение суток, и измеряли объем сгущенного осадка.

Определение коэффициента фильтрации проводили на установке, состоящей из стеклянного фильтра Шота с известной поверхностью фильтрации, соединенного с колбой Бунзена. С помощью водоструйного насоса под фильтром создавалось разрежение, которое измерялось U-образным манометром. Коэффициент фильтрации осадка определяется по формуле:

$$K_f = \frac{Q \cdot l}{S \cdot H \cdot \tau}$$

где Q – объем фильтрата, $см^3$; l и S – толщина слоя осадка и его поверхность, $см$ и $см^2$, соответственно; H – разрежение под фильтром, $мм$ вод.ст.; τ – время фильтрации, $с$.

По полученным экспериментальным данным на ЭВМ рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии, которые позволили вычислить исследуемые свойства осадка при различных условиях осаждения.

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении концентрации хлорида магния в растворе и времени осаждения осадка коэффициент фильтрации сначала увеличивается, достигая максимального значения при содержании 12 % $MgCl_2$ и времени 35 мин., а затем уменьшается. Зависимости K_f от температуры среды (для разных условий осаждения) имеют минимум при 40 °С. Исследования показали, что K_f принимает одинаковые значения как при относительно низких (20 °С – 30 °С), так и сравнительно высоких температурах (60 °С – 80 °С).

Аналогичный анализ выполнен и для конечного объема отстоя осадка: относительно быстро отстаивающийся осадок $Mg(OH)_2$ образуется из разбавленных растворов (5 % - 7 %), при быстром осаждении с небольшим (25 %) избытком известкового молока.

На основании полученных результатов нами предложен простой и эффективный способ осаждения $Mg(OH)_2$ в виде довольно крупных частиц, образующихся на стадии синтеза. Способ осуществляется следующим способом: смешивают хлормagneиевый раствор с известковым молоком с эквимольными концентрациями, равными 0,75 – 1,5 моль/л, и кристаллизацией продукта в неподвижном слое. Выход $Mg(OH)_2$ составляет 65 % - 90 % в зависимости от концентрации реагентов. Важным условием для получения хорошо фильтрующего осадка является кристаллизация его в состоянии покоя. Имеет значение и время формирования осадка, которое составляло от 24 часов (при концентрации 0,41 моль/л) до 48 часов (1,03 моль/л).

Коэффициент образующейся суспензии гидроксида магния в условиях эксперимента составил $3,1 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4}$, это примерно на 1 – 2 порядка выше K_f осадка, получаемого по существующей технологии.

Таким образом, при соблюдении предлагаемого режима осаждения: равенство объемов реагентов, эквимоллярность их состава, отсутствие перемешивания образующейся суспензии и определенное время выдержки ее создаются условия для образования центров кристаллизации и их роста в состоянии покоя.

Разработанный способ получения в виде хорошо фильтрующего и легко отстаивающегося осадка гидроксида магния характеризуется менее высокими энергозатратами на производство $Mg(OH)_2$ и оксида магния на его основе.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА МАГНИЯ СОДОВЫМ СПОСОБОМ

Ковальчук О.В. – студентка, Бояркова А.В. – студентка, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Существующие способы получения карбоната (основного карбоната) магния основаны на осаждении магния из водных растворов его солей карбонатом натрия (содовый способ получения легких магнезий).

По существующей в настоящее время технологии карбоната магния состава $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4 H_2O$, получают, смешивая растворы хлористого магния с концентрацией 150-160 г/л с содовыми растворами, содержащими 130-140 г/л Na_2CO_3 , непрерывно перемешивая образующуюся суспензию, при температуры среды выше $90^\circ C$ [1].

Отфильтрованный и промытый горячей водой ($50^\circ C - 60^\circ C$) осадок основного карбоната магния содержит примерно 30 % $MgCO_3$. Выход готового продукта по $MgCl_2$ составляет от 60 % до 70 % от теоретического, а содержание в нем основного вещества в пересчете на $MgCO_3$ превышает 50 %.

Существенным недостатком этого способа является получения основного карбоната магния в форме трудно фильтрующего и плохо отстаивающегося осадка, который выделяется в виде частиц размером 5-10 мм, скорость осаждения которых очень мала и составляет в среднем 200 мм/ч.

С целью улучшения фильтрационных и седиментационных свойств осадка нами выполнено исследование процесса осаждения карбоната магния по методу, предложенному авторами работы [2], которые изучали процесс осаждения карбоната магния с целью получения гранулированного продукта, используемого в качестве сорбента для очистки растворов от примесей.

Суть метода, обеспечивающего выделение карбоната магния в виде сферических гранул с диаметром 2-5 мм и высокими прочностными характеристиками заключается в смешении равных объемов эквимоллярных растворов хлорида магния и карбоната натрия, имеющих концентрацию в пределах 0,25-1,75 моль/л, при обычных температурах (без подогрева смеси). Одним из необходимых условий получения гранулированного продукта $MgCO_3$ является кристаллизация его в неподвижном слое (без перемешивания) и времени выдержки суспензии 24-48 ч.

В процессе исследования мы определяли значения коэффициентов фильтрации суспензии карбоната магния и объем конечного отстоя осадка.

Определение коэффициента фильтрации проводили на установке, состоящей из стеклянного фильтра Шотта с известной поверхностью фильтрации, соединенного с колбой Бунзена. С помощью водоструйного насоса под фильтром создавалось разрежение, которое замерялось U-образным манометром. Коэффициент фильтрации осадка определяется по формуле:

$$K_f = \frac{Q \cdot l}{S \cdot H \cdot \tau}$$

где Q – объем фильтрата, см^3 ; l и S – толщина слоя осадка и его поверхность, см и см^2 , соответственно; H – разряжение под фильтром, мм вод.ст. ; τ – время фильтрации, с .

В таблице 1 приведены некоторые результаты эксперимента.

Таблица 1 – Значения коэффициента фильтрации суспензии карбоната магния, полученной из растворов MgCl_2 и Na_2CO_3 различной концентрации

Концентрация смешиваемых растворов, моль/л	Значения $K_f \cdot 10^6$		
	Сразу после осаждения осадка	Через 24 ч	Через 48 ч
1	2	3	4
0,21	1,51	2,90	1,40
0,44	9,50	4,93	2,47
0,75	11,70	5,05	4,85
1,00	13,00	15,60	21,10
1,44	19,70	46,80	43,20

Результаты исследования показали, что коэффициенты фильтрации (а следовательно, и скорость фильтрации) имеют наибольшие значения при применении растворов хлорида магния и карбоната натрия с концентрацией 1,44 моль/л (12,42 % масс.). Таким образом, с целью получения осадка карбоната магния с хорошими фильтрующими и седиментационными свойствами предлагается новый технологический режим процесса осаждения его из хлормagneйевых растворов растворами карбоната натрия, который характеризуется следующими условиями: равенством объемов реагентов, эквимолярность их состава (1,44 моль/л), отсутствие перемешивания смеси, время выдержки суспензии в состоянии покоя в течении 24-48 ч и обычной температуре ($20\text{ }^\circ\text{C}$ - $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Проведение процесса осаждения при обычных температурах, без перемешивания суспензии приводит к снижению энергетических затрат на производство карбоната магния и жженной магнезии на его основе.

Список литературы:

- 1 Позин М.Е. Технология минеральных солей . ч.1.-Л.: Химия. -1970.-792 с.
- 2 Гудзь Н.Я., Максин В.И., Стандритчук О.З. Получение гранулированного карбоната магния в процессе химического осаждения и его свойства // Ж. прикл.химии, № 6, 1991 г. – с. 1157-1163.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Лобынцева Е.Н. – студентка, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

На территории Алтайского края и города Барнаула в частности расположены радиотехнические предприятия, при работе которых образуются растворы, содержащие ионы меди. Экономическая целесообразность переработки таких растворов определяется концентрацией присутствующих ионов. Часть растворов имеет относительно низкую концентрацию ионов, поэтому подобные растворы выгодно перерабатывать с помощью сорбции.

В настоящее время химическая промышленность выпускает большой ассортимент сорбентов. Широкое применение сорбентов сдерживается их высокой стоимостью. Из литературных источников известно, что терморасширенный графит рассматривают в качестве перспективного сорбента, как для органических, так и неорганических веществ. Дороговизна терморасширенного графита компенсируется высокой сорбционной ёмкостью. На основании выше изложенного целесообразно изучить сорбционную способность терморасширенного графита на примере растворов содержащих ионы меди.

В работе получали интеркалированный графит в системе $C - H_2SO_4 - (NH_4)_2S_2O_8$. Продукт синтеза промывали водой и сушили при температуре $110^{\circ}C$. Высушенный графит расширяли в печи при температуре $650^{\circ}C$. С целью активации поверхности расширенного графита использовали водяной пар. При этом получался материал с насыпной плотностью $0,0027 \text{ г/см}^3$.

Адсорбционную способность изучали на водном растворе сульфата меди ($0,063 \text{ моль/л}$) в статических условиях.

По результатам проведенных экспериментов рассчитана статическая обменная ёмкость (СОЕ) расширенного модифицированного графита, которая равна $1,1 \text{ мг-экв/г}$. Полученные результаты согласуются с величиной СОЕ сульфогля. По полученным результатам рассчитаны основные характеристики сорбционных фильтров для поглощения ионов меди.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ МЕДНОАММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Голикова Л. Б. – студентка, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Травление меди является одной из основных операций в производстве печатных плат. Травильные растворы, с помощью которых осуществляется эта операция, должны удовлетворять следующим требованиям: в раствор должны входить дешевые и доступные материалы; раствор должен допускать возможность его регенерации и утилизацию меди из отработавшего раствора.

На кинетику травления, т.е. растворения меди, оказывает влияние $CuCl_2$ отношение концентраций ионов Cu^{2+} и $CuCl^+$. Скорость растворения меди растет с концентрацией HCl лишь до $1,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, она также увеличивается в присутствии ионов хлора (добавка $NaCl$). Известно, что на поверхности формируется диффузионный слой $CuCl$. Введение $CuCl_2$ ликвидирует индукционный период в процессе растворения.

Процесс растворения меди в концентрированных растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$ протекает по электрохимическому механизму и состоит из сопряженных стадий: анодной – окисления меди с конечным образованием комплексных ионов $CuCl_3^{2-}$ и катодной – восстановления ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} до соответственно, Fe^{2+} , либо Cu^+ в виде $CuCl_3^{2-}$.

Для регенерации травильных растворов разработано несколько технологий основывающихся на ионном обмене, химическом осаждении и электролизе.

Процесс ионного обмена по затратам превосходит химическое осаждение и электролиз, поэтому применяется редко.

Химическое осаждение заключается в обработке травильных растворов реагентами (щелочью, кислотой, органическими веществами), которые образуют с ионами меди малорастворимые соединения. Недостатками этого метода является неполное извлечения меди из раствора, образование осадка и отсутствие рецикла.

Электролиз наиболее перспективное направление переработки травильных растворов. Метод позволяет провести полную регенерацию меди и раствора.

На катоде протекает реакция восстановления меди. Впоследствии металлическая медь удаляется с электродов механическим путем. Одновременно на аноде идет процесс образования газообразного хлора, который необходимо поглощать. Организация процесса поглощения хлора неизбежно вызывает дополнительные расходы, что увеличивает стоимость переработки растворов в целом.

Существует также запатентованная немецкая технология регенерации травильного раствора, основанная на электролизе. Ее отличие заключается в том, что хлорид - ионы заменены на сульфат – ионы. Это позволяет избежать выделения молекулярного газообразного хлора, но в таких растворах процесс травления меди протекает значительно медленнее, что нем всегда приемлемо.

В настоящее время проводится работа по подбору условий электролиза травильных хлоридных медноаммиачных растворов без образования газообразного хлора.

ФОТО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА

Цыгановский Д. В. – студент, Шечков Г. Т. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Для объяснения механизма окисления красного фосфора (α -Р_к), а также для понимания механизма влияния гетерофазных добавок на процесс окисления α -Р_к с позиции электронной теории катализа необходимо знание электрофизических свойств, которые не исследованы.

В работе изучена электропроводность α -Р_к в темноте, в вакууме, в атмосфере водорода и кислорода на постоянном токе. Чувствительность измерения 10^{-14} Ом⁻¹·см⁻¹.

Впервые изучена фотопроводимость при 690, (610-620), (550-560) нм и при облучении полным спектром лампы ПРК – 4.

При линейном нагреве с $V=1$ град./мин. До 290 °С на графитовых электродах на температурной зависимости электропроводности, описываемой выражением (1)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

выделены 2 участка. Первый – от 10 до 40-60 °С с термической шириной запрещенной зоны $E = 0,01$ эВ, второй – выше 60 °С вплоть до 220 °С с $E = 1,05$ эВ, как для технического, так и для α -Р_к осч. Оптическая ширина запрещенной зоны изменяется от 1,8 и 2,2 эВ по данным спектров отражения.

Величина σ при 20 °С равна 10^{-14} Ом⁻¹·см⁻¹, что свидетельствует о том, что α -Р_к – диэлектрик. При окислении α -Р_к до 0,5 % σ возрастает, однако, E снижается с 1,05 эВ до 0,1-0,25 эВ.

При напуске воздуха в ячейку с α -Р_к осч при $T = 20$ °С возрастает на 4 порядка.

Оценочная величина подвижности носителей тока (μ) в α -Р_к составляет $10^{-9} \div 10^{-7}$ см²/Вс.

Из 3 – х механизмов σ в аморфных веществах [1] 1 – проводимость по локализованным состояниям (дрейфовая подвижность); 2 – прыжковый механизм за счет туннелирования носителей по ловушкам; 3 – прыжковый механизм по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми отдано предпочтение первому (низкие $E_{акт.}$, μ и другие признаки).

Ловушками носителей в α -Р_к служат пары заряженных дефектов образующихся при обрыве связей в ходе полимеризации.

Природа дефектов при полимеризации α -Р_к вытекает из его строения. Нормальная координация атомов в фосфоре имеет тройную Р – конфигурацию Р⁰₃ и соответствует валентным углам 90⁰; по данным Ван – Везера [2] среднее значение валентных углов в красном фосфоре 102⁰ и свидетельствует о существенной доле SP³ связей. Образующиеся оборванные связи (возникают при недополимеризации фосфора) соответствуют дефектам рР⁰₂. Под действием тепловой или световой энергии взаимодействие 2 – х таких дефектов может привести к образованию новых дефектов по схеме (2).



Иначе такие дефекты могут образовываться по схеме (3) при взаимодействии нейтральных тетракоординированных дефектов



В атмосфере Н₂ и О₂ σ возрастает соответственно на 1,5 и 2 порядка, однако, релаксация σ в атмосфере О₂ протекает в 2 раза быстрее. Таким образом σ в α -Р_к биполярна, что обусловлено различием природы дефектов в α -Р_к.

Фосфор обладает заметной фотопроводимостью. При переходе длины волны (λ) излучения от (550-560) к (610-620) и далее к $\lambda = 690$ нм возрастание фототока снижается с 5,5 до 2-3 порядков. Увеличение σ при $\lambda = (550-560)$ нм в 5000 раз связано скорее всего с межзонными переходами, т. к. $E_0 \approx 2$ эВ и соответствует длине волны излучения.

Наличие дефектов и фотопроводимости свидетельствует о сложном характере процесса окисления α -Р_к парами Н₂О и О₂.

С другой стороны влияние оксидов металлов на окисление α -Р_к обусловлено именно электронно-дырочными процессами, протекающими с участием отмеченных дефектов, и хорошо согласуется с работой выхода электронов из фосфора и добавок.

Список литературы:

1. Аморфные и поликристаллические полупроводники: Пер. с нем. / Хайванг В., Биркхольц У., Динцингер Р. и др.; Под ред. Хейванга. – М.: Мир, 1987. – 160 с.
2. Ван. Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения. – М.:ил.1962. – 690 с.