

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Авдеенко А.О. – студент гр. ТНВ-81, Скорых О.Ю. – студент гр. ТНВ-81, Чернов М.П. – к.т.н., доцент, Пахомов Н.А. –к.х.н., с.н.с.

Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)

В настоящее время на всех предприятиях химической и нефтехимической отраслей востребованы мероприятия, направленные на минимизацию потребления ресурсов, энергии при сохранении качества окружающей среды. Особое место в этих мероприятиях занимают катализаторы и каталитические системы.

Для дегидрирования низших парафинов в псевдооживленном слое применяют микросферические алюмохромовые катализаторы. Производство микросферических катализаторов до недавнего времени являлось крупнотоннажным, так выпуск катализатора ИМ-2201, получаемого по технологии распыления-сушки катализаторной суспензии, достигал приблизительно 12 тысяч тонн в год. Производимый катализатор относительно дешёв, но не достаточно активен и селективен в реакции дегидрирования изобутана. Основным недостатком данного катализатора является низкая механическая прочность, вследствие чего расход его на тонну получаемого изобутилена доходит до 25 кг. При этом возникают проблемы, связанные с утилизацией отработанных катализаторов. Выше приведённых недостатков лишены катализаторы, производство которых основано на пропитке активными компонентами продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита (продукт термохимической активации – ТХА). Продукт ТХА, промышленное название флаш-продукт, получают в потоке дымовых газов и последующим охлаждением. Институтом катализа СО РАН совместно с ООО НПК «Синтез» (г.Барнаул) в 2006 году был разработан алюмохромовый микросферический катализатор для дегидрирования изобутана в кипящем слое /1/. В этом катализаторе в качестве предшественника носителя использовался аморфный наноструктурированный алюмооксидный продукт, полученный методом центробежной термической активации гидраргиллита (продукт ЦТА). Продукт ЦТА получают путём контакта частиц гидраргиллита с вращающейся нагретой металлической поверхностью с последующим охлаждением. Проведено сопоставление основных характеристик исходных флаш-продукта и ЦТА – продукта: они существенно отличаются друг от друга. Для катализаторов, производство которых основано на пропитке продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита, характерна повышенная устойчивость к истиранию – расход катализатора 8 – 10 килограммов на тонну изобутилена при повышенных каталитических характеристиках. В настоящее время требования к катализаторам дегидрирования со стороны нефтехимиков повысились. Необходимо улучшить эксплуатационные характеристики катализаторов в том числе и по ресурсосбережению.

Эксплуатационные характеристики катализаторов зависят от свойств носителя и активной фазы катализатора, которые напрямую связаны с технологическими условиями их производства.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния производственных режимов получения носителя и алюмохромового катализатора на эксплуатационные характеристики последнего с целью снижения их расходных норм по катализатору при производстве изобутилена.

В работе были использованы промышленные носители с различными морфологическими и фазовыми составами, в качестве предшественников которых использовался наноструктурированный алюмооксидный продукт, приготовленный методом центробежной термической активации гидраргиллита (продукт ЦТА) на промышленном термоактиваторе на ЗАО «Фор-Алюмина», а так же алюмохромовые катализаторы, полученные в различных технологических условиях на том же предприятии.

Носители и катализаторы исследовали методом термического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией, низкотемпературной адсорбции азота, химическими методами анализа.

На основании проведённых исследований выбраны оптимальные условия приготовления носителя и катализатора. Предложены изменения в существующую технологическую схему. Производительность технологической линии катализатора может увеличиться в 1,25 раза за счёт снижения времени вспомогательных операций. Проведены ресурсные испытания катализатора. Расходные нормы в 5-6 раз ниже по сравнению с катализатором ИМ-2201.

Список литературы

1. Пат. №2322290, РФ. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования C_3-C_5 парафиновых углеводородов в олефины // В.В. Молчанов, Н.А. Пахомов, Л.А. Юсупова, В.А. Балашов, И.А. Харина, В.Н. Кашкин, О.А. Парахин, М.П. Чернов, В.А. Печериченко, А.В. Александров, В.В. Пестов. 18.12.06.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЖЕНОЙ МАГНЕЗИИ ИЗ РАПЫ ОЗЕРА БУРЛИНСКОГО

Гончарова Т.В. – студент гр. ТНВ-81, Свит Т.Ф. – к.т.н., профессор,

Зацепин В.В. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Бурлинское соляное озеро в Алтайском крае является крупной сырьевой базой для производства пищевой соли (галита). Соль находится в виде пластовой залежи на дне озера и в его рапе. Кроме галита (хлорида натрия), рапа содержит также сульфат натрия, хлорид магния, соли кальция и брома. Пищевая соль добывается из озера более 240 лет. В результате интенсивной эксплуатации озера запасы соли в донных отложениях к настоящему времени значительно сократились, ухудшилось качество пласта соли, дальнейшая разработка его по существующей технологии становится всё более затруднительной.

Анализ современного состояния производства соли показал [1], что проблемы Бурлинского солепромысла могут быть решены путём замены действующей технологии добычи соли более эффективной комплексной переработкой рапы озера, осуществляемой методом динамического сгущения её в системе садочных и испарительных бассейнов. В течение летнего испарительного сезона из рапы в бассейнах последовательно кристаллизуются соли кальция и галит (в подготовительном и галитовом бассейнах), а при понижении температуры в осенне-зимний период – мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (в мирабилитовом бассейне). Сгущение обесульфаченной рапы в течение следующего испарительного сезона во втором галитовом бассейне обеспечивает дополнительное выделение из рапы галита и получение концентрированных рассолов, содержащих до 20 % - 25 % $MgCl_2$, которые могут быть использованы в качестве сырья для производства различных магниевых соединений.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования процесса получения из сгущенных рассолов озера Бурлинского оксида магния (жжёной магнезии) содовым способом.

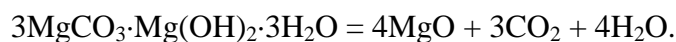
В основе содового способа получения магнезий (оксида магния) лежит процесс осаждения содовыми растворами из растворимых солей магния основного карбоната магния (ОКМ) с последующей сушкой его и прокалкой [2]. Осаждение ОКМ из растворов хлористого магния осуществляется в реакторе с мешалкой, снабженном паровой рубашкой. В реактор загружают раствор кальцинированной соды, содержащий 130-140 г/л Na_2CO_3 , нагревают до кипения и медленно приливают к нему при непрерывно работающей мешалке горячий хлор-магниевый раствор, содержащий 150-160 г/л $MgCl_2$. Температуру в реакторе поддерживают выше $90^{\circ}C$ во избежание образования плохо фильтрующего осадка. Подачу раствора $MgCl_2$ прекращают, когда в реакционной массе содержание Na_2CO_3 не превышает 5 г/л при отсутствии в жидкой фазе иона магния.

В реакторе протекает реакция:



Готовую суспензию основного карбоната магния кипятят в течение 15 мин для разрушения гидрокарбонатов, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре подогретой водой, содержащей не более 25 мг/л Cl^- и 30 мг/л SO_4^{2-} .

При сушке и прокалке из основной углекислой магнезии удаляются диоксид углерода и вода:



Так образуются лёгкие сорта жжёной магнезии (магнезия уста). С наибольшей активностью (удельная поверхность продукта составляет примерно $100 \text{ м}^2/\text{г}$) оксид магния получается при прокаливании ОКМ при температуре $500^\circ \text{C} - 600^\circ \text{C}$. В производственных условиях температуру в печах повышают до $700^\circ \text{C} - 800^\circ \text{C}$.

Для производства 1 т жжёной магнезии из хлормagneиевого раствора расходуют 2,55 т MgCl_2 (100 %), 3,05 т кальцинированной соды (95 %), 2 т условного топлива, 6,4 мккал пара, 355 кВт·ч электроэнергии, 65 м³ воды.

В работе использовали концентрированные хлормagneиевые рассолы, полученные в процессе последовательного двухгодичного динамического сгущения рапы озера Бурлинского в первом галитовом и мирабилитовом бассейнах (проба №1) и дополнительно во втором галитовом бассейне (проба №2), сооруженных в 2011 – 2012 г.г. в озере Бурлинском. Проба №2 отличается от первой более высокой кратностью сгущения. Ниже приведён химический состав используемых для исследования проб сгущённой рапы озера Бурлинского (масс.%):

– 3,388 Na^+ , 1,528 Mg^{2+} , 0,017 Ca^{2+} , 0,071 HCO_3^- , 8,429 Cl^- , 1,753 SO_4^{2-} (проба №1);

– 1,126 Na^+ , 5,648 Mg^{2+} , 0,072 Ca^{2+} , 0,071 HCO_3^- , 16,658 Cl^- , 2,218 SO_4^{2-} (проба №2).

Осадителем ионов магния служила кальцинированная сода реактивной квалификации (марки чда), из которой готовили 10 %-ный раствор.

Исследование процесса получения оксида магния проводили на лабораторной установке, состоящей из реактора с мешалкой, помещенного в термостат, двух перистальтических насосов, обеспечивающих постоянную скорость подачи в реактор смешиваемых растворов (содового и сгущенного хлормagneиевого) из соответствующих ёмкостей (стаканов или конических колб). Изучали два режима осаждения осадка ОКМ: 1) с предварительным получением затравочных кристаллов и 2) осаждение ОКМ без затравки. В первом случае 50 мл содового раствора (плотность его 1100 кг/м^3) нагревали в реакторе до заданной температуры процесса осаждения и к нему медленно, при непрерывно работающей мешалке, с помощью насоса приливали рассчитанное количество сгущенного хлормagneиевого рассола. Образовавшуюся суспензию выдерживали в термостате при включённой мешалке ещё 15 - 20 минут и к ней одновременно приливали исходные растворы соды (в количестве 60 мл) и необходимое количество сгущённой рапы (в зависимости от состава пробы). Время смешения растворов определялось заданной скоростью подачи их в реактор.

По окончании смешения содержимое реактора выдерживали при работающей мешалке 15 - 20 минут, после чего суспензию фильтровали, осадок промывали подогретой до $50 - 60^\circ \text{C}$ водой до отрицательной реакции на ионы сульфата и хлорида, подсушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянного веса (для определения влажности осадка) и прокаливали в муфеле при 600°C .

Осаждение ОКМ без затравки проводили аналогично получению затравки в первой серии опытов, т.е. сразу приливали всё заданное количество сгущённого хлормagneиевого рассола к 110 мл содового раствора.

В ходе эксперимента меняли температуру осаждения ОКМ (t) в пределах от 15°C до 90°C и скорость подачи реагентов от 0,3 до 16,67 мл/мин. Измеряемые параметры: время фильтрации ($\tau_{\text{ф}}$) и промывки осадка ($\tau_{\text{пр}}$), скорость осаждения свежеприготовленного осадка ОКМ ($v_{\text{ос}}$), высота слоя осадка на фильтре (h), его влажность после промывки (w), объём воды (V), необходимой для промывки осадка до полного удаления ионов Cl^- и SO_4^{2-} , масса осадка ОКМ ($m_{\text{ос}}$) и масса конечного продукта ($m_{\text{п}}$), а также состав получаемой жжёной магнезии по ГОСТ 844-79.

Для определения скорости осаждения получаемой суспензии ОКМ, часть её (в количестве 100 мл) заливали в мерный цилиндр, с помощью секундомера через равномерные промежутки времени измеряли высоту уплотнённой части осадка на дне цилиндра и вычисляли среднее значение скорости, выраженное в *см/мин*.

Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

На рисунке 1 приведены фотографии кристаллов ОКМ и готового продукта, снятые под микроскопом при увеличении их в 70 раз.

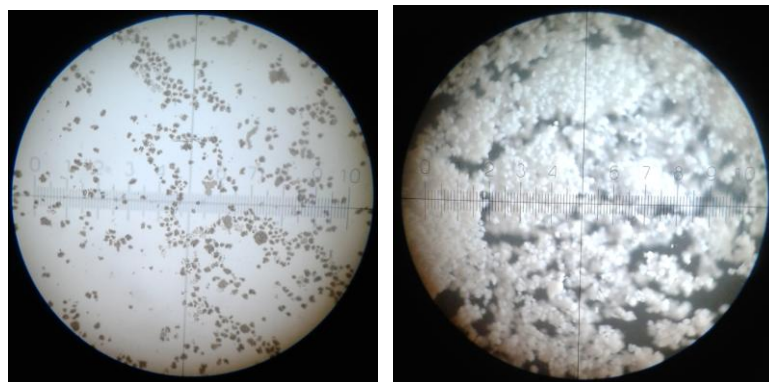


Рисунок 1 – Фотографии основного карбоната и оксида магния

Таблица 1 – Результаты исследования процесса получения оксида магния

t синтеза, °C	Характеристика осадка ОКМ				Характеристика продукта			
	V _{ос} , <i>см/мин</i>	τ _ф , <i>мин</i>	m _{ос} , <i>г</i>	w, %	Состав, %		m _п , <i>г</i>	Выход MgO, %
					MgO	CaO		
Синтез основного карбоната магния с заправкой								
90	-	1,83	45,03	9,55	91,83	0,53	4,47	89,23
70	0,1	1,95	33,10	4,89	94,81	0,46	4,28	88,21
60	-	3,04	43,13	12,87	90,62	0,43	3,59	71,88
50	0,07	1,57	54,98	4,99	92,10	0,50	3,52	70,72
40	0,32	0,70	55,92	5,32	92,93	0,51	3,76	75,21
35	0,40	2,0	37,11	2,14	93,95	0,41	3,59	73,32
25	0,55	1,90	49,45	3,68	90,96	0,50	3,74	73,95
15	0,49	4,05	56,61	5,18	91,38	0,39	3,31	65,75
Синтез основного карбоната магния без заправки								
25 ¹	1,05	11,07	61,90	6,61	81,53	0,40	3,25	57,60
25 ²	1,25	4,36	52,73	4,21	90,25	0,54	3,23	63,37
25 ³	3,4	128,0	78,96	9,40	46,70	0,46	5,91	60,00
70 ²	0,76	0,98	33,92	4,26	90,73	0,29	2,61	51,48

Примечание – скорость смешения реагентов, *мл/мин*:

¹ 0,3; ² 0,9; ³ 16,67.

Результаты исследования показали, что оксид магния, получаемый из сгущённых хлор-магниевых рассолов озера Бурлинского путём осаждения основного карбоната магния в интервале температур 15 °C - 90 °C с последующей сушкой и прокалкой его по своим свойствам соответствует требованиям ГОСТа 844-79 на жжёную магнезию. Однако, анализируя другие показатели процесса осаждения ОКМ, в частности, выход продукта, время фильтрации и промывки, а также расход воды на промывку осадка, следует подчеркнуть, что наиболее эффективно процесс идёт при температуре 70 °C.

Показана возможность получения оксида магния содовым способом (магнезии уста), отвечающего требованиям ГОСТ 844-79 на жжёную магнезию, используемую в резинотехнической промышленности, из рапы озера Бурлинского, прошедшей комплексную переработку

методом динамического сгущения в системе садочных и испарительных бассейнов. Продуктами переработки рапы являются галит (пищевая соль), мирабилит и сгущённые хлормagneзиевые рассолы, которые, в свою очередь, и являются сырьём для производства жжёной магнезии.

Список литературы

- 1 Зацепин В. В., Свит Т. В. Современное состояние и пути развития Бурлинского солепромысла. Ползуновский вестник. – 2013 – № 1 – с. 265 – 267.
- 2 Позин М. Е. Технология минеральных солей. Часть 1. — М.: Химия, 1972. – 792 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИКАРБЕНАМИ

Затонская Л.В. – аспирант каф. ХиХТ, Потапов А.С. – д.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Химия устойчивых N-гетероциклических карбенов, методы синтеза которых были разработаны сравнительно недавно, в настоящее время находится в стадии быстрого развития, связанного с весьма высокой каталитической активностью комплексов карбенов с металлами [1]. Наибольшее распространение получили гетероциклические карбены на основе производных имидазола – имидазолилидены, среди комплексов таких карбенов наиболее широко применяется рутений-содержащий катализатор Граббса, применяемый для метатезиса олефинов [2]. Гораздо менее изучены карбены, получаемые на основе других азотсодержащих гетероциклов, в частности пиразолов и триазолов [3], в особенности – содержащие два и более карбеновых центра [4].

Целью нашей работы является разработка методов синтеза N-гетероциклических дикарбенов на основе полидентатных лигандов – производных пиразола и комплексных соединений этих карбенов с переходными металлами.

Прекурсорами для генерации карбенов являются соли пиразолия:

При их взаимодействии с трис(дибензилидендацетон)дипалладием $[Pd_2(dba)_3]$ и трифенилфосфином в дихлорметане были получены кристаллические продукты включения палладия в связь углерод-галоген – новые N-гетероциклические дикарбены – производные бис(пиразол-1-ил)алканов.

R

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-03-98006 p_сибирь_a и № 12-03-31197 мол_a.

Список литературы

1. Diez-Gonzalez S., Marion N., Nolan S. P. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. p. 3612.
2. Scholl M., Trnka T.M., Morgan J.P., Grubbs R.H. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. p. 2247.

3. Schuster O., Yang L., Raubenheimer H. G., Albrecht M. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. p. 3445.
4. Han Y., Lee L.J., Huynh H.V. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. p. 771.

СИНТЕЗ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИМИДАЗОЛА, ТРИАЗОЛА И ТЕТРАЗОЛА К ГЛИОКСАЛЮ

Мицкий А.С. – студент гр. ЭРПХ-11, Потапов А.С. – д.х.н., доцент
 Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Производные азолов находят широкое применение в различных областях. Имидазол широко используется как ингибитор коррозии некоторых переходных металлов, как катализатор химических реакций, на основе замещенных имидазола производят большое количество различных ионных жидкостей. Наибольшее применение имидазол и его производные нашли в фармацевтической промышленности. Имидазолы принадлежат к классу противогрибковых препаратов, например, кетоконазол и др. Ряд производных бензимидазола являются биологически активными соединениями - N-рибозил-гликозид бензимидазола является аксиальным лигандом координирующим кобальт в витамине В12, также производные бензимидазола применяются в качестве фармацевтических препаратов (дибазол, омепразол, мебендазол и др.). Производные триазолов применяются, как биологически активные вещества различного действия, обладают противобактериальной, нейролептической, гипотензивной и спазмолитической активностью, стимулируют сердечную деятельность. Используются как лиганды в металлорганических комплексах, как оптические отбеливатели, полупродукты для получения пластификаторов, ингибиторы коррозии, гербициды, катализаторы. Производные тетразола используются как взрывчатые вещества (напр. комплексы 5-нитротетразола), лекарственные препараты (коразол).

В данной работе была исследована реакционная способность азолов при взаимодействии с глиоксалем с целью получения неизвестных ранее двухатомных спиртов.

По реакции имидазола с глиоксалем (с 40% водным раствором глиоксаля) мы получили двухатомный спирт. Реакцию проводили в 96% растворе этанола. Также были получены диолы - производные 2-метилимидазола ($C_3H_6N_2$), бензимидазола ($C_7H_6N_2$), 2-метилбензимидазола ($C_8H_8N_2$), 1,2,4-триазола ($C_2H_3N_3$), 3-амино-1,2,4-триазола ($C_2H_4N_4$) и 5-аминотетразола (CH_3N_5).

Таблица 1. Условия проведения реакций.

Соединение	Исходный азол	Масса азола, г	Масса глиоксаля, г	Объем этанола, мл	Выход %
1	Имидазол	1	0,43	2	79
2	2-метил-имидазол	1	0,34	2	49
3	Бензимидазол	1	0,25	5	57
4	1,2,4-триазол	1	0,43	10	60
5	3-амино-1,2,4-триазол	1	0,4	10	81
6	5-аминотетразол	1	0,24	20	39

Схемы реакций:

Мы получили ИК-спектры получившихся первых трех веществ. Исследовав их, мы выяснили, что они содержат полосы, соответствующие валентным колебаниям С-Н – групп, О-Н – групп, С-N – групп, С-О – групп и диффузионным колебаниям О-Н – групп. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция прошла так, как мы и предполагали, т.е. мы получили двухатомные спирты. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах продуктов реакции азолов с глиоксалем

Соединение	$\nu_{\text{C-H}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{O-H}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{C=N}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{C-O}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{C-N}}$, см^{-1}	$\bar{\nu}_{\text{O-H}}$, см^{-1}
1	3119(аром.) 3026(алиф.)	2675	1607	1101	1136	1414
2	3129(аром.) 2994(алиф.)	2684	1599	1113	1156	1419
3	3109(аром.) 3014(алиф.)	2684	1614	1065	1100	1293

Следующим шагом нашей работы будет замещение ОН-групп(ы) на галоген с целью проведения дальнейших превращений (реакций замещения и отщепления).

ВЛИЯНИЕ КАРБИМАЗОЛА НА ЯИЧКИ И ПРИДАТКИ ЯИЧКА БЕЛЫХ КРЫС

Нофаль А.Е. – студентка Факультета иностранных студентов

Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова (г. Барнаул)

Щитовидная железа является одной из важных эндокринных желез в организме человека. Она освобождает гормоны щитовидной железы (Т3 и Т4) для поддержания нормального роста и развития. Гипотиреоз, является синдромом дефицита гормонов щитовидной железы. Гипертиреоз (увеличение щитовидной железы) является синдромом, когда ткани подвергаются воздействию высоких уровней гормонов щитовидной железы (1).

Карбимазол является антитиреоидным препаратом, используемым при лечении гипертиреоза в Египте. Карбимазол преобразуется в человеческом организме, в активный агент метимазола, который воздействует на щитовидную железу с целью сокращения производства гормонов щитовидной железы. Метимазол быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта и достигает пика уровня в плазме примерно через час после приема.

Карбимазол был полезен в лечении гипертиреоза, но его применение сопровождалось многими побочными эффектами (2). Карбимазол влияет на деятельность яичек крыс альбиносов. Ежедневное лечение крыс карбимазолом в течение 8 недель вызвало снижение веса организма и яичек. Кроме того, наблюдались снижение веса придатков яичка и многие гистологические различия по сравнению с контрольной группой. Диаметры семенных канальцев и высота их зародышевого эпителия были значительно снижены. Исследования показали гистологические изменения, включая скопление кровеносных сосудов, кровоизлияния, дегенерацию интерстициальной ткани и дегенерацию клеток сперматогенеза с апоптозом и некрозом.

В некоторых из протоков придатка яичка обнаружены гиперплазии, скопление кровеносных сосудов, отмечены вакуолизация и снижение характерных стереоцилий. Кроме того, были отмечены воспалительные инфильтраты в строме, а большинство межтрубных кровеносных сосудов было перегружено.

Гистохимические результаты показали сокращение содержания полисахаридов, общего белка и нуклеиновых кислот в содержимом яичка и придатка.

Кроме того, уровень тестостерона, лютеинизирующего гормона (ЛГ), Т3, Т4 и тиреотропного гормона были значительно снижены в сыворотке крови подопытных животных.

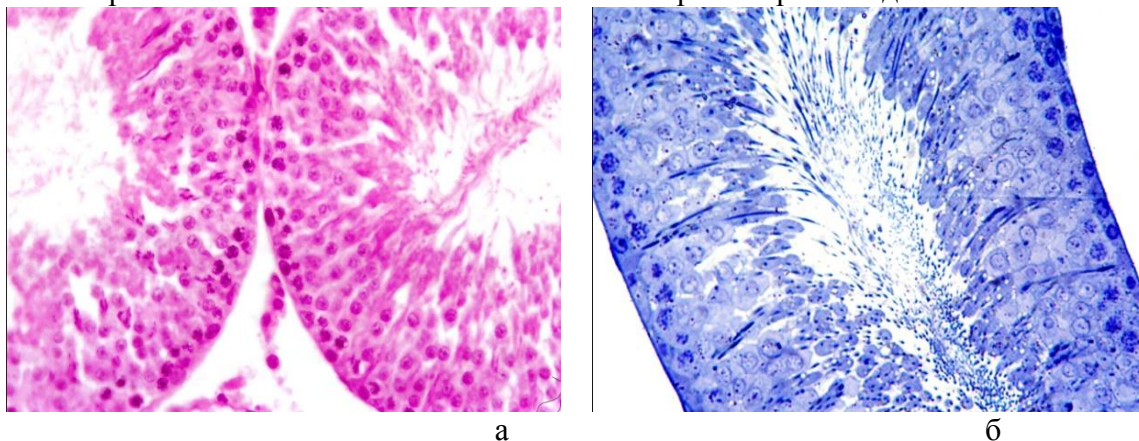


Рис. 1: Максимальное увеличение нормальных семенных канальцев, показывающее различные типы клеток сперматогенеза (H & E (a) и Toluidine синие пятна (б), X 400).

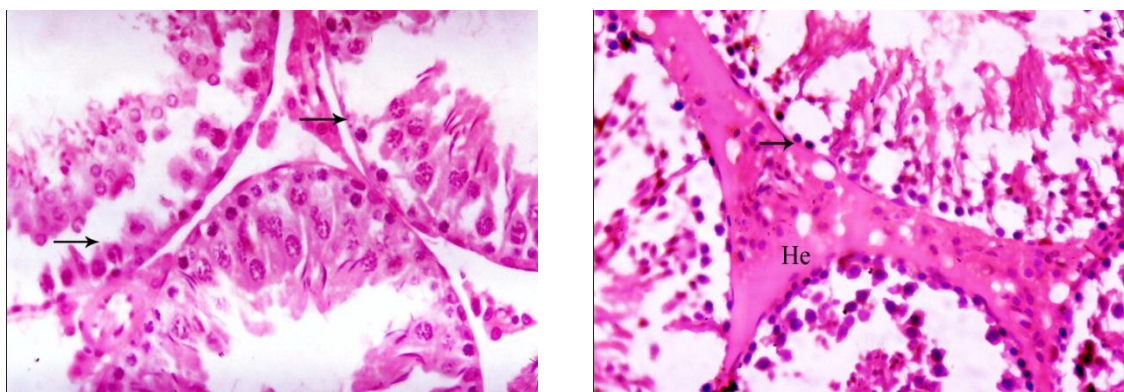


Рис. 2: Расширенное увеличение аномальных семенных канальцев у крыс, ежедневно обрабатываемых карбимазолом в течение 8 недель, показывает заметную дегенерацию клеток сперматогенеза, межтрубное кровотечение (Он) и пикнотические ядра (стрелка), (H & E., X400).

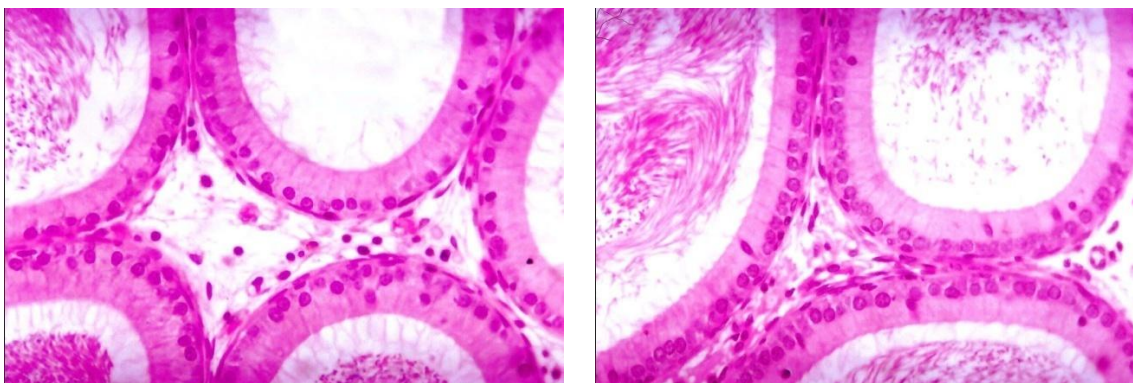


Рис. 3: Расширенная часть протока придатка исследуемой крысы показывает нормальную структуру протока.

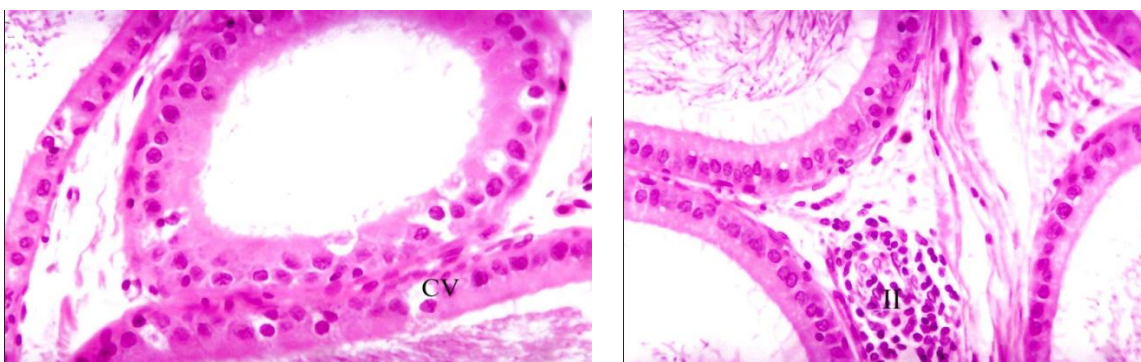


Рис. 4: Отделы придатке яичка крысы, получавших карбимазол в течение 8 недель, показывают воспалительную инфильтрацию (II), отмечены цитоплазматическая вакуолизация (CV) и снижение стереоцилий (H & E., X400).

Отмечен защитный эффект витамина E и селена к токсичности карбимазола. Экологические ксенобиотики вызывают образование свободных радикалов опосредованной цитотоксичности и репродуктивной токсичности на семенниках крысы.

Список литературы

1. Francis, S.; Greenspan, M. D. and Betty, J. (1983): Thyroid and Antithyroid Drugs. In: Basic and Clinical Pharmacology. Katzung, B. G. Ed. Middle East Edition, Lange Medical Publications, California, Ch. 36, p. 408-418.
2. Lunzer, M.; Huang, S. N.; Ginsburg, J.; Ahmed, M. and Sherlock, S. (1975): Jaundice due to carbimazole. BMJ. Publishing Group Ltd. and Br. Soc. Gastroenterol., 16(11): 913-917.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ

Онищенко С. В. – студентка, Козлова В.К. – д.т.н., профессор,
Свит Т.Ф. – к.т.н., профессор

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

В работе исследовалась активность минеральных добавок. Активными минеральными или гидравлическими добавками называют природные и искусственные материалы, которые при смешении в тонкоизмельченном виде с воздушной известью придают ей свойства гидравлического вяжущего вещества, а в смеси с портландцементом повышают его водо- и сульфатостойкость[2].

Взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что содержащийся в последних аморфный мелкодисперсный кремнезем связывает известь в при-

сутствии воды в гидросиликаты кальция, что обуславливает ее гидравлическое твердение, т.е. нарастание прочности под водой после предварительного затвердевания на воздухе. Кроме кремнезема в состав активной минеральной добавки может входить глинозем, который в присутствии влаги также взаимодействует с известью, образуя гидроалюминаты кальция, обладающие гидравлическими свойствами[3].

Активные минеральные добавки бывают природного и искусственного происхождения. К первым относятся осадочные породы: диатомиты, трепелы, опоки, глиежи, а также вулканические породы – пеплы, туфы, пемзы, трассы и т.д. Ко вторым – доменные гранулированные шлаки, белитовый (нефелиновый) шлак, тонкоизмельченный бой керамического кирпича, золы-унос от сжигания твердого топлива.

Все эти добавки в порошкообразном состоянии при затворении водой самостоятельно не затвердевают. В качестве добавок осадочного происхождения в цементном производстве применяются: диатомиты - горные породы, состоящие преимущественно из скопления микроскопических панцирей диатомовых микроорганизмов и содержащие главным образом кремнезем в аморфном состоянии; трепелы - горные породы, состоящие из микроскопических округлых зерен и содержащие, главным образом, аморфный кремнезем. Трепелы и диатомиты по своим физическим свойствам сходны с глинами: они пластичны, вязки и легко распускаются в воде; опоки - уплотненные диатомиты и трепелы; глиежи - горные породы, образовавшиеся в результате природного обжига глины при подземных пожарах в угольных пластах.

Добавками вулканического происхождения являются: пеплы вулканические - представляющие собой рыхлые продукты извержения вулканов и содержащие в основном алюмосиликаты; туфы вулканические - уплотненные и сцементированные (склеенные) застывшей магмой вулканические пеплы; трассы - видоизмененные разновидности вулканических туфов; пемза - камневидные породы, характеризующиеся пористым губчатым строением. В качестве искусственных активных минеральных добавок используют: доменные гранулированные шлаки, которые состоят в основном из CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и MgO ; кремнеземистые отходы - вещества, богатые активным кремнеземом, получаемые при извлечении глинозема, из глины при производстве алюминия; топливные золы и шлаки - остаточный продукт, образующийся при определенном температурном режиме сжигания некоторых видов топлива; он состоит из кислотных оксидов (кремнезема, глинозема); обожженные глины.

Назначение активных минеральных добавок в портландцементе состоит в том, чтобы связать в нерастворимые в воде соединения свободный гидрат окиси кальция, выделяющийся при твердении цемента. Основным показателем качества гидравлической добавки является способность ее связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$, по количеству связываемого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ оценивают ее активность.

Определение активности добавок осуществляется методом поглощения добавкой извести из известкового раствора[1]. Активная минеральная добавка считается тем активнее, чем больше она поглощает извести из ее водного раствора за определенный промежуток времени. При одинаковом поглощении извести различными добавками за одно и то же время более активной считается такая добавка, для которой наиболее интенсивное поглощение извести происходит в начале испытания. Для определения активности добавки по методу поглощения извести необходимо приготовить два титрованных раствора: насыщенный раствор извести и 0,05 н. раствор соляной кислоты.[1] Для приготовления раствора извести в бутылку емкостью 20—25 л помещают 50 г негашеной извести, заливают дистиллированной водой и плотно закрывают резиновой пробкой. Раствор взбалтывают 2—3 раза в сутки. Через 3 сут. бутылку вскрывают, отфильтровывают небольшое количество раствора, отбирают пипеткой 50 мл в коническую колбу и титруют 0,05 н. раствором соляной кислоты. Если результат титрования покажет, что раствор имеет концентрацию 1,05—1,15 г CaO на 1 л, то приступают к его фильтрованию, в противном случае раствор подвергают дальнейшему насыщению. Навеску в 2 г, отвешенную на аналитических весах, осторожно переносят на кусок глянцевой

бумаги размером 15x15 см, а оттуда— в предварительно вымытый и высушенный градуированный цилиндр (емкостью 100 мл) с притертой пробкой[1].

При перенесении навески в обоих случаях следует пользоваться небольшой жесткой кисточкой. Этой же кисточкой смахивают внутрь цилиндра частицы добавки, приставшие к шлифованной поверхности его горлышка. Затем при помощи бюретки наливают в цилиндр 100 мл раствора извести (уровень жидкости в цилиндре будет несколько выше сотого деления), быстро закрывают пробкой и содержимое энергично взбалтывают.

При этом надо следить за тем, чтобы ко дну цилиндра не пристала часть добавки. После этого осторожно, без встряхиваний, открывают цилиндр и при помощи пипетки отбирают для титрования 50 мл раствора в колбу емкостью 250 мл. При этом нужно следить за тем, чтобы конец пипетки доходил до 45-го деления цилиндра и пипетка наполнялась непрерывно во избежание взмучивания осадка. Цилиндр сразу же закрывают пробкой, и содержимое колбы титруют после добавления 2-3 капель метилового оранжевого раствором соляной кислоты. Окончив титрование растворов из всех цилиндров данные сводим в таблицу 1. В дальнейшем содержимое цилиндров раз в сутки взбалтывают, а раз в 2 сут. - измеряют его объем и титруют. Цилиндры в лаборатории должны располагаться так, чтобы они не подвергались нагреванию и воздействию солнечных лучей. Продолжительность опыта длится 28 суток[1].

Таблица 1

Время	Вид добавок				
	ВГЦ	ДГш	КВЦ 70 Б	Мелочь	ПГ 75
1 сут.	23,1	23,0	20,1	20,1	22,8
2 сут.	23,0	21,7	19,6	19,6	22,8
3 сут.	22,7	20,3	17,3	19,2	22,7
4 сут.	22,5	20,1	17,1	19,0	22,6
5 сут.	21,0	19,9	16,5	18,7	22,5
6 сут.	20,6	19,5	14,6	18,5	22,5
7 сут.	20,1	19,2	14,2	18,4	22,3
8 сут.	20,0	19,1	14,3	18,1	22,2
9 сут.	19,7	18,7	14,0	17,7	21,2
10 сут.	19,1	18,6	13,9	17,3	21,1
11 сут.	18,7	18,1	13,4	17,1	21,0
12 сут.	18,4	17,9	13,0	16,7	21,0
13 сут.	20,4	17,8	12,6	16,5	20,9
14 сут.	21,1	17,5	12,5	16,1	20,8
Итого	290,4	271,4	213,1	253,0	306,4

На основе полученных данных видно, что каждая из добавок является активной, так как активными считаются те, которые поглощают ≥ 50 мг СаО /г. Далее все результаты сводим в таблицу 2.

Таблица 2

Добавки	Активность, мг СаО /г
ВГЦ	123,76
ДГш	176,96
КВЦ 70Б	340,2
Мелочь	228,48
ПГ 75	78,96

Примечание: ВГЦ- высокоглиноземистый цемент; ДГш- доменный гранулированный шлак; КВЦ 70 Б- клинкер высокоглиноземистого цемента; Мелочь- отход; ПГ75-шлак

Полученные данные свидетельствуют о том, что, наиболее активными являются добавки КВЦ 70 Б и Мелочь, менее активные ПГ 75 и ВГЦ. С применением двухкомпонентных или трехкомпонентных минеральных добавок могут быть получены композиционные цементы для гидротехнического строительства, характеризующиеся повышенной коррозионной стойкостью.

Список литературы

1. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов /Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М., 1980. – 472 с.
2. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е. И. Шмитько, А.В. Крылова, В. В. Шаталова. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЛАВОВ СЕРЕБРА

Радкин И.А. – студент, Сироткина Н.А. – студентка, Винокуров В.М. к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Электрохимическая обработка поверхности металлов и сплавов позволяет заменить трудоемкие механические операции полирования изделий на менее затратные методы анодной обработки с использованием растворов электролитов. Немало важным преимуществом электрохимической полировки перед механической является возможность полирования изделий сложной геометрической формы. В настоящее время в технологии обработки отливок сплавов активно применяют электрохимическую обработку с использованием постоянного, реверсивного и импульсного тока [1].

Особенностью электрохимической полировки является сглаживание поверхности металла за счет интенсивного растворения мельчайших выступов шероховатостей при этом в микроуглублениях, канавках и впадинах сохраняется пассивность и относительно низкая скорость растворения металла. Поверхность изделий после электрохимического полирования приобретает яркий блеск, но глубокие риски не сглаживаются.

Для того чтобы поверхность полируемых изделий при прохождении электрического тока находилась в активном состоянии на одних участках и одновременно в пассивном состоянии на других, необходимо, прежде всего, экспериментально подобрать подходящий состав электролита. Электролит должен обеспечить образование на полируемых изделиях вязкой пленки с большим сопротивлением. Такая пленка хорошо удерживается на шероховатой поверхности, тем самым способствует электрохимическому растворению выступов.

Эффективность сглаживания микрорельефа при электрохимическом полировании зависит от режима электролиза: плотности тока, напряжения, температуры и продолжительности обработки.

В работе проведены исследования с целью разработки состава и подбор режима электрохимической полирования сплавов серебра (92,5 %).

Процесс электрохимической полирования образцов серебряных сплавов проводили в термостатируемой ёмкости с использованием титанового катода.

В качестве электролитов применяли несколько состав растворов описанных в литературе [2,3,4]:

Состав первого электролита в г/л: Тиосульфат натрия – 320; Уксусная кислота – 60; Уксуснокислый натрий – 136; Вода – до 1 литра.

Состав второго электролита: Роданид калия – 300; Вода – до 1 литра.

Состав третьего электролита: Тиокарбамид – 100; Серная кислота – 30; Вода – до 1 литра.

Состав четвертого электролита: Роданид калия – 300; Глицерин – 20; Спирт – 1,7; Вода – до 1 литра.

Для приготовления растворов применяли реактивы марки х.ч. и дистиллированную воду.

Для сравнения некоторых физико-химических свойств электролитов проведены измерения: электропроводности (кондуктометр “Импульс”), вязкости (вискозиметр ВПЖ-3), плотности. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства растворов электролитов

Номер раствора электролита	Электропроводность, См/м	Вязкость, мПа·с	Плотность, кг/м ³
1	9,415	-	1150
2	33,367	0,99	1177
3	19,336	1,10	1065
4	-	0,92	1151

В процессе электрохимического полирования наблюдается активное взаимодействие образцов и электролитов. Интенсивность протекания электрохимического взаимодействия оценивали по уменьшению массы обрабатываемых образцов. Качество обработанной поверхности оценивали по отражающей способности, а также с помощью микроскопа.

Эксперименты по электрохимическому полированию проводили при различном напряжении от 0,8 В до 1,8 В и температуре от 25⁰С до 40⁰С. Анализ результатов показал, что хорошим полирующим действием обладает раствор, состоящий из тиокарбамида и серной кислоты при напряжении на электродах от 1,2 В до 1,4 В.

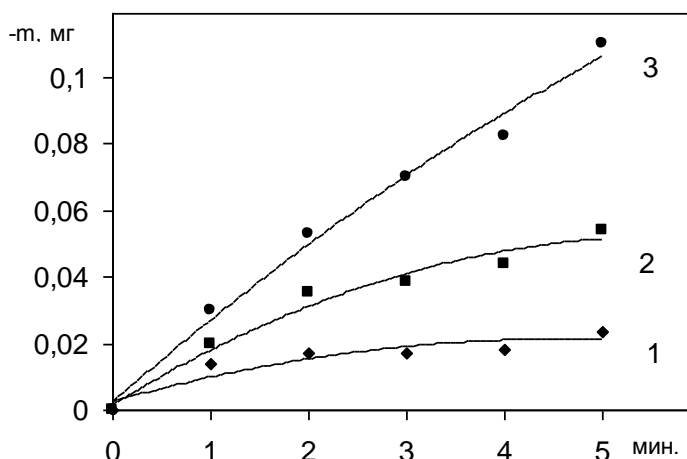


Рисунок 1 – Влияние температуры на процесс электрохимического полирования сплавов серебра с использованием постоянного тока для электролита тиокарбамид – серная кислота – вода (1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40 °С).

Повышение температуры раствора при полировании прямо пропорционально влияет на процесс электролитического растворения образцов (см. рис. 1). Избыточное повышение скорости полирования ведёт к нежелательным последствиям в виде появления на поверхности образцов глубоких каналов травления, что приводит к снижению отражающей способности поверхности, поэтому подогрев исследуемого раствора для полирования серебряных сплавов необязателен. Продолжительность обработки образцов для исследуемого раствора зависит от качества исходной поверхности и требований к шероховатости обработанной поверхности, поэтому точно установить продолжительности обработки изделий устанавливается экспериментально.

Список литературы

1. Энциклопедический словарь// <http://www.bibliotekar.ru/brokgauz-efron-ch/137.htm>
2. Галанин С.И., Галамий Ю.В. Исследование процесса электрохимического фактурирования поверхности сплавов серебра 925 пробы / С.И. Галанин, Ю.В. Галамий – Кострома: Вестник КГТУ, 2007. - 15 с.
3. Пеганова Н.В. Электроосаждение никеля из разбавленных по металлу ацетатно-хлоридных электролитов никелирования в условиях стационарного и импульсного режимов электролиза / Н.В. Пеганова – М: Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, 2008. – 17 с.
4. Пат. 2233353 РФ, Способ электрохимического полирования поверхности серебра. Галанин С.И., Гришина Е.П., Иванова О.А. опубл. 27.07.2004 г.

ОБОГАЩЕНИЕ СТАРОСАДКИ ГАЛИТА БУРЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Чернышова А.А. – студентка, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Из озера Бурлинского продолжительное время добывают поваренную соль. Запасы хлорида натрия сосредоточены в рапе и донных отложениях. Механизированная добыча соли в озере началась в 1946 году. Добывалась новосадка и старосадка. В результате значительного обводнения озера в 1947 – 1950 годы произошло растворение пласта соли, и возникла необходимость добычи каратуза [1], который сильно загрязнен илом (до 18 %) [2]. Для этих целей был сконструирован комбайн, который осуществлял добычу и предварительное обогащение соли. Далее соль доставлялась на береговую обогатительную установку, где промывалась рапой озера. Качество полученной соли соответствовало кондициям стандарта на пищевую поваренную соль. По мере отработки запасов каратуза условия добычи его стали ухудшаться. Этому способствовала интенсивная эксплуатация месторождения (300 – 350 тыс. в год) [2], которая не давала времени на восстановление пласта соли.

В последнее несколько лет солепромысел не работал. За этот период в озере сформировался пласт соли старосадки, которая может быть добыта по существующей технологии.

Целью данной работы явилось исследование возможности обогащения старосадки галита до кондиции ГОСТ 51574 – 2000. Анализ химического состава исходной соли (по ГОСТ 13685 - 84) таблица 1 показал, что она не соответствует кондициям на пищевую соль.

Таблица 1 – Ионный состав исходной соли старосадки

Ионный состав, % масс.				
NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
72,44	0,13	1,17	13,72	0,26

Для изучения возможности получения качественной соли (по ГОСТ 51574 – 2000) нами были проведены опыты по обогащению ее методом промывки раствором насыщенным относительно хлорида натрия. Обогащению подвергалась соль разного гранулометрического состава.

В таблицах 2 – 7 приведены данные по составу соли разных фракций до обогащения и после.

Таблица 2 – Ионный состав, фракция + 7 мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	76,33	0,12	1,08	12,20	0,26
После промывания	98,10	0,09	0,15	0,39	0,10

Таблица 3 – Ионный состав, фракция 5 -7 мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	76,66	0,11	1,09	13,62	0,22
После промывания	97,43	0,09	0,12	0,28	0,08

Таблица 4 – Ионный состав, фракция 2 - 5 мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	71,96	0,15	1,11	15,11	0,22
После промывания	98,99	0,08	0,09	0,27	0,08

Таблица 5 – Ионный состав, фракция 1 – 2 мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	68,12	0,08	1,22	17,51	0,31
После промывания	98,50	0,08	0,09	0,25	0,06

Таблица 6 – Ионный состав, фракция 0,5 - 1 мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	51,09	0,09	1,46	27,21	0,40
После промывания	98,83	0,06	0,06	0,22	0,05

Таблица 7 – Ионный состав, фракция 0,16 – 0,5мм

Ионный состав, % масс.	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Исходная соль	37,44	0,06	1,80	35,67	0,48
После промывания	99,67	0,05	0,03	0,20	0,20

Таблица 8 – Физико-химические показатели пищевой поваренной соли

Кондиции ГОСТ 51574 – 2000	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Высший сорт	98,40	0,35	0,05	0,80	0,16
Первый сорт	97,70	0,50	0,10	1,20	0,45
Второй сорт	97,00	0,65	0,25	1,50	0,85

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что соль необогащенная всех фракций не соответствует кондициям пищевой поваренной соли, а обогащенная соответствует (таблица 8). Эти факты позволяют нам прогнозировать возможности обогатительного процесса за счет изменения крупности дробления до размера при котором получается соль, соответствующая априори заданному стандарту.

Список литературы

1. Соляные ресурсы Западной Сибири//Тр.ин-та/ ВНИИсоль. – 1967. –Вып. 11 (19). – с. 120
2. Никольская Ю.П., Новик В.Ф., Новик Н.В. Режим Бурлинского озера и пути его промышленного исследования // Тр. ин-та/Алт. политехн. институт им. И.И. Ползунова. – 1972. – Вып. 17. – с. 67 - 79