

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА МАГНЕТИТА РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Бойченко Е.В., Ишкова А.А. – студенты гр. ТНВ-71, Пачковский А.И. – магистрант гр. 8ХТ-01, Куликов А.С. – аспирант, Чернов М.П. – руководитель, к.т.н, доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Потребность в магнетите в последнее время наблюдается как в крупных, так и в мелких отраслях народного хозяйства [1]. В литературе описано много способов получения синтетического магнетита. Результаты исследований, приведённые в различных источниках носят противоречивый характер. Однако, как показывают практически все исследования, наличие немагнитной фазы неизбежно во всех способах получения синтетического магнетита [2].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза на свойства магнетита и его выход. Синтез магнетита осуществляли методом химического осаждения оксидов двух и трёхвалентного железа из смеси водных растворов хлоридов или сульфатов двухвалентного и хлоридов трёхвалентного железа с добавлением к полученной смеси растворов избытка NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, NH₄OH. Для синтеза магнетита использовали так же растворы двухвалентного железа, к которым добавляли карбонаты щелочных металлов и аммиака или аммиачную воду и окисляли кислородом воздуха. Полученные продукты и полупродукты взаимодействия в указанных системах исследовали с использованием рентгенофазового, ИК- спектроскопического, термогравиметрического и химического методов анализа.

В результате исследований было высказано предположение, что образование магнетита при обработке раствора солей двухвалентного железа осадителями проходит через образование сложных и неустойчивых комплексных соединений – аммиакатов, аквагидроксо и гидроксокарбонатных комплексов, которые при нагревании и под действием кислорода воздуха разрушаются с образованием различных продуктов: магнетита, гетита, гематита.

Установлено, что фазовый состав осадков зависит от типа осадителя. Наилучшие результаты были получены при использовании аммиака и карбоната аммония. Выделение аммиака или разложение карбоната аммония изолируют раствор от кислорода воздуха, в результате получается магнетит с минимальными примесями немагнитных фаз. Изучено влияние температуры синтеза на выход магнетита.

На основании проведённых исследований был синтезирован монофазный магнетит с ОКР 20 нм. Предложена технологическая схема синтеза магнетита, отличающаяся простотой, хорошей фильтрацией продукта, низким расходом промывных вод. Предложена технологическая схема.

Литература

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Красков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия. 1989. 240 с.
2. Uheida A., Iglesias M., Fntas C., Hidalgo M., Salvado V., Zhang Y., Muhammed M., "Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles", J. Colloid and Interface Sci., 2006, 301, 402-408.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГЕМАТИТА

Ишкова А.А., Бойченко Е.В. – студенты гр. ТНВ-71, Куликов А.С. - аспирант,
Чернов М.П. – руководитель, к.т.н., доцент

Наночастицы гематита привлекают внимание многих исследователей и практиков благодаря своим применением в каталитических реакциях (каталитически активные ферриты в реакциях дегидрирования), в электронных устройствах (полупроводники и газовые сенсоры), в лакокрасочной промышленности и в перезаряжаемых литий ионных аккумуляторах.

Ранее [1] нами был синтезирован аммиачный комплекс гидроксокарбоната трёхвалентного железа из сульфата железа (II) и углеаммонийных солей, при термическом разложении которого образуется наноструктурированный гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с повышенной адсорбционной и химической активностью [2].

Целью настоящего исследования является разработка технологии наноструктурированного гематита. Для достижения поставленной цели были определены оптимальные условия синтеза аммиачного комплекса гидроксокарбоната трёхвалентного железа с максимально возможным соотношением твёрдой и жидкой фаз на выходе из реактора, исследован процесс сушки полученного комплекса в интервале температур 25- 100 °С, определена его термическая устойчивость, разработана система рекуперации отдувочных газов и газов термического разложения. Отдувочные газы и газы терморазложения представляют собой смесь аммиака, углекислого газа и паров воды. В работе предложено решение, позволяющее получать ненасыщенный раствор углеаммонийных солей при абсорбции смеси выделяющихся газов.

Полученные образцы гематита и промежуточного продукта были исследованы с привлечением рентгенофазового, термического, ИК-спектроскопического, волнометрического и химического методов анализа.

На основании проведённых исследований предложена энерго- и ресурсосберегающая технология наноструктурированного оксида железа (гематита).

Литература:

1. И. С. Мартыненко, М. П. Чернов, В.В. Молчанов// Ползуновский вестник. – 2010 - № 3 – С 24 – 27.
2. И. С. Мартыненко, А. С. Куликов, М. П. Чернов, В.В. Молчанов // Ползуновский вестник. – 2011- № 4-1 – С 151 – 154.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ СГУЩЁННЫХ МАГНИЙХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ

Меремьянина А.Б. – студент гр. ТНВ-71, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

На основе многолетних наблюдений за изменением гидрохимического режима Кулундинской низменности, результатов лабораторных и опытно-промышленных исследований кафедрой технологии неорганических веществ разработана технологическая схема комплексной переработки природного минерального сырья Алтайского края. В основе её лежит метод направленного многократного сгущения рассолов в промышленных бассейнах для кристаллизации солей и заводская переработка сгущённых магнийхлоридных рассолов.

Производство солей основано на различии их физико-химических свойств и условий кристаллизации. В процессе политермической кристаллизации в осенне-зимний период предусматривается извлечение из рапы озёр мирабилита. В течении летнего испарительного сезона из рапы кристаллизуется галит. Вследствие испарения воды и выделения в твердую фазу десятиводного кристаллогидрата сульфата натрия концентрация ионов магния в рассолах возрастает приблизительно в 8 раз. Соответственно уменьшается более чем в 10 раз объём рассолов, что существенно сокращает затраты на заводскую переработку их. Сгущенные таким образом рассолы содержат 20–25 % MgCl_2 и могут быть использованы для производства различных магниевых соединений, в частности, бишофита, оксида магния или получаемых на его основе магнезиальных вяжущих.

Существует много способов производства оксида магния. Тяжелые формы магнезии получают при обжиге магнезита и доломита, термическом разложении сульфата магния и гидролизом хлорида магния. Магнезии с различной степенью активности получают осаждением из растворов гидроксида магния и основных карбонатов магния с последующей их термической переработкой. Путём химической обработки продуктов обжига магнезита

или доломита можно получить из них лёгкие формы магнезий, применяя бикарбонатный. Аммиачный. известковый или содовый способы производства оксида магния.

Основой для получения оксида магния в настоящей работе служит известный, так называемый термогидролизный способ, основными стадиями которого являются получение магниихлоридного раствора, очистка его от примесей, кристаллизация из раствора бишофита, термический гидролиз хлористого магния с получением оксида магния и соляной кислоты.

Существующие варианты способов получения MgO термогидролизом MgCl_2 отличаются друг от друга температурным режимом, способами выделения примесей, аппаратным оформлением и способами утилизации выделяющегося хлористого водорода (соляной кислоты). Анализ существующих способов получения MgO термическим гидролизом MgCl_2 позволяет сделать вывод, что производство оксида магния технически решено, и получаемый продукт обладает достаточно высокой чистотой.

Целью настоящей работы является изучение механизма и кинетики гидролиза MgCl_2 в процессе обезвоживания бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), полученного из природного минерального сырья (природного бишофита), в интервале температур 350-500 °C.

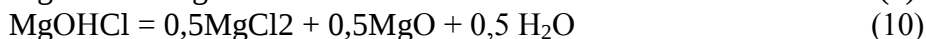
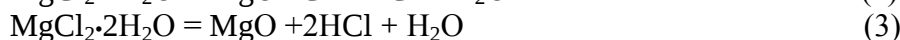
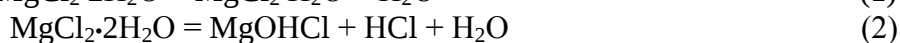
Химически чистый бишофит существует в области температур от минус 3,4 °C до 116,7 °C; от 181,5 °C до 240 °C стабильным является $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при 240 °C он переходит в моногидрат $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при нагревании которого выше 285 °C образуется основной хлорид магния MgOHCl (гидроксихлорид). Выше 500 °C последний разлагается на MgO и HCl .

Природный бишофит отличается от химически чистого наличием в нём примесей, хлорида натрия и сульфата магния, вследствие чего температуры дегидратации кристаллических гидратов и гидролиза снижаются.

Исследования системы $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 200–600 °C показали, что обезвоживание бишофита до 2-х водного гидрата может быть осуществлено без заметного гидролиза. При обезвоживании ди- и моногидрата происходит значительный гидролиз хлорида магния. При этом в интервале 350–515 °C образуется гидроксихлорид магния. Выше этой температуры гидролиз хлорида магния идёт с образованием MgO и HCl .

Гидролиз природного бишофита протекает значительно медленнее и не заканчивается даже при повышении температуры до 900 °C, в то время, как чистый бишофит полностью превращается в оксид магния при 750-800 °C.

С целью определения термодинамических характеристик процессов обезвоживания и гидролиза хлорида магния нами рассчитаны теплоты $\Delta H^\circ(T)$ и изменения энергии Гиббса $\Delta G^\circ(T)$ следующих реакций:



Результаты расчёта приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты расчета показывают, что все реакции, за исключением гидролиза MgCl_2 с образованием гидроксихлорида магния, идут с поглощением тепла.

Величины изменения энергии Гиббса реакций (3) и (6) гидролиза дегидрата и моногидрата MgCl_2 имеют большие по абсолютной величине положительные значения, что свидетельствует о невозможности образования MgO в интервале температур, в котором эти гидраты существуют. Из двух реакций разложения гидроксихлорида магния (9) и (10) наиболее вероятной является реакция (10), у которой величина $\Delta G^\circ(T)$ в два раза меньше.

Таблица 1–Теплота реакций (1)-(10) при различных температурах (кДж)

Номер реакции	Температура, К					
	300	400	500	600	700	800
1	71,297	70,135	68,804			
2	145,712	143,260	140,349			
3	251,531	248,284	244,424			
4	79,753	78,604	77,085	75,056		
5	74,447	73,130	71,563	69,917		
6	180,236	178,153	175,688	173,514		
7	–5,395	–5,564	–5,561	–5,229	–4,500	–3,346
8	100,481	99,546	98,601	97,628	96,622	95,579
9	105,789	105,799	104,072	102,768	101,033	98,929
10	55,547	55,248	54,772	53,954	52,722	51,044

Таблица 2– Изменение энергии Гиббса реакций (1)-(10) при различных температурах (кДж)

Номер реакции	Температура, К						
	300	400	500	600	700	800	900
1	27,531	13,111	–0,989				
2	62,116	34,603	7,763				
3	128,795	88,360	48,812				
4	37,505	20,591	10,507	–2,725			
5	34,587	21,492	8,803	–3,665			
6	101,265	75,251	49,802	24,071			
7	–3,008	–2,188	8,658	0,527	0,202	0,797	–
8	63,758	51,658	39,794	28,122	16,616	5,257	–6,000
9	66,679	53,757	46,172	29,062	16,827	4,872	
10	34,798	27,928	21,151	14,498	8,017	1,741	

При изучении кинетики и механизма гидролиза природный магниихлоридный раствор, содержащий 21,5 % $MgCl_2$, 1,58 % $NaCl$, 1,81 % $MgSO_4$ и 75,11 % H_2O , выпаривали, образующийся бишофит подсушивали при 200 °С и подвергали гидролизу при постоянной температуре в интервале 350-500 °С в токе теплоносителя, содержащего пары воды в течение определённого времени. Полученные продукты с различной степенью гидролиза подвергали термогравиметрическому анализу на дериватографе системы Paulik. Состав продуктов гидролиза и изменение массы исследуемых образцов при нагревании их до 900 °С приведены в таблице 3.

Таблица 3

Температура гидролиза, °С	Состав продуктов гидролиза, %					Потеря массы, %	
	$MgCl_2$	MgO	$NaCl$	$MgSO_4$	H_2O	общая	при 450-535 °С
350	45,10	24,33	11,90	3,79	14,87	38,13	15,62
400	43,22	26,38	12,41	3,98	14,10	34,48	11,49
450	37,92	31,14	13,07	4,09	13,78	27,96	11,83
500	3,12	65,13	4,98	5,76	4,98	3,9	-

На дериватограммах продуктов гидролиза имеются эндотермические эффекты при 425-435. 470-480, 490-500 и 680-700 °С. На кривых нагревания всех образцов нет эффектов плавления хлорида магния (718 °С) и хлорида натрия (800 °С). Наибольшую величину имеет эндоэффект при 490-500 °С, соответствующий разложению продукта гидролиза $MgCl_2$ в присутствии примесей. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами термогравиметрического анализа продуктов гидролиза чистого бишофита позволяет

предположить, что при 525-535 °С разлагается MgOHCl , а эффект при 425-435 соответствует плавлению двойного соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 0,5\text{NaCl}$ и разложению продуктов его гидролиза.

Исследование кинетики гидролиза хлористого магния показало, что в интервале температур 450-500 °С гидролиз протекает практически полностью (на 98-99 %). При температуре 350 °С содержание MgO в продуктах гидролиза не превышает 40 %.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСАЖДЁННОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

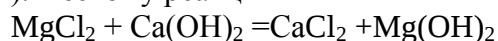
Белова И.А., Данчук Е.С. – студенты гр. ТНВ-71, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Соляные озёра сульфатного типа, расположенные в Кулундинской низменности, являются источниками минерального сырья для производства разнообразной химической продукции на галургических предприятиях Алтайского края. Сгущение поверхностных и подземных рассолов в садочных бассейнах и последующая заводская переработка концентрированных полупродуктов обеспечивают получение в промышленных масштабах сульфата и хлорида натрия, а также ряда магниевых соединений (бишофита, оксида, гидроксида, карбоната магния, магнезиальных вяжущих веществ) и других продуктов.

Одним из ценных продуктов переработки природного минерального сырья является гидроксид магния. Целесообразность получения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в процессе комплексной переработки природного минерального сырья Кулунды обусловлена широким применением его в различных областях промышленности.

Гидроксид магния является одним из наиболее ценных видов сырья для производства магнезиальных вяжущих веществ, основой которых служит цемент Сореля. В качестве наполнителя он применяется в промышленности лакокрасочных материалов, пластмасс и резин. Из всех известных антипиренов гидроксид магния обладает наилучшими качествами: температура разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет 330-450 °С (выше, чем у гидроксида алюминия), процесс идет с выделением структурной влаги (до 31 % по массе). Это позволяет применять его в полимерных составах, перерабатываемых при повышенных температурах. Антипирены на основе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ характеризуются особыми дымоподавляющими свойствами. Эндотермический эффект температурной деструкции его на 17 % больше, чем у гидроксида алюминия, что в большей степени уменьшает тепловую деградацию пластмасс. По сравнению с галоген- и фосфорсодержащими антипиренами, способствующими образованию токсичных газов, гидроксид магния отличается экологичностью. Белый цвет, пластинчатая форма частиц, низкая абразивность, регулируемая дисперсность в сочетании с другими свойствами обуславливает применимость его в полимерных системах как наполнителя со специальными огнезащитными и дымоподавляющими характеристиками, в том числе путем замены инертного карбоната кальция и более дорогостоящего гидроксида алюминия.

Гидроксид магния получают осаждением из растворов, содержащих хлорид магния, с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковый способ). Выделение его из раствора происходит вследствие того, что растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, равная при 25 °С 0,019 г/л, значительно меньше, растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1,6 г/л). Поэтому реакция



идет в сторону образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Гидроксид магния имеет кристаллическое строение, но по форме является псевдоаморфным. Изучение отечественными и зарубежными исследователями свойств осажденного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 рекомендуется получать из разбавленных растворов, медленно приливая 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 хлормagneвиевого раствора и известкового молока, скорость осаждения и интенсивность перемешивания суспензии. Установлено также, что для осаждения $Mg(OH)_2$ следует использовать известковое молоко, полученное из известняка при температуре прокалки $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с содержанием 10 % CaO .

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. Настоящее исследование является дополнением к ранее выполненным экспериментам и отличается от них использованием сгущенных магниихлоридных растворов с меньшей концентрацией основного вещества за счёт снижения степени сгущения природных растворов на стадии кристаллизации хлорида натрия. Состав сгущенного раствора: 10,58 % $NaCl$, 2,48 % $MgSO_4$, 13,95 % $MgCl_2$, 72,99 % H_2O . Путём разбавления водой из этого раствора готовили растворы с меньшей концентрацией хлорида магния. Раствор

Было проведено несколько серий опытов по осаждению $Mg(OH)_2$ из хлормagneвиевых растворов. Раствор с наименьшей концентрацией $MgCl_2$ содержал 4,75 %. Температура среды менялась от 25 до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, времени смешения реагентов от 15 до 60 мин. Избыток $Ca(OH)_2$ в во всех случаях составлял 10 %.

Исследуемые свойства осадка – коэффициент фильтрации K_f и конечный объём 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 ещё 15 мин. Часть образовавшейся суспензии (50 мл) наливали в мерный цилиндр, где осадок отстаивался в течение суток, и измеряли объём 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 определяли по формуле Дарси:

$$K_f = \frac{Ql}{SH\tau}$$

где Q – объём фильтрата, см^3 ; l – толщина слоя осадка на фильтре, см ; S – поверхность осадка на фильтре, см^2 ; H – разрежение под фильтром, мм вод.ст. ; τ – время фильтрации, с .

Результаты эксперимента представлены в виде уравнений регрессии.

Отфильтрованные осадки высушивали в сушильном шкафу при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса и определяли их влажность. Отдельные образцы гидроксида магния подвергали термогравиметрическому исследованию на дериватографе системы Paulik. Образцы нагревали до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10 градусов в минуту.

Значения коэффициентов фильтрации полученных осадков основного карбоната магния изменялись в пределах от $0,40 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{мм вод.ст.} \cdot \text{с})$. Наибольший коэффициент фильтрации имеют осадки, полученные при осаждении из раствора, содержащего 6,3 %

MgCl₂ при температуре 60 °С и времени 15 минут, а наименьший – из раствора с концентрацией 13,7 %, той же температуре и времени 50 минут.

Влажность осаждённого гидроксида магния (W) изменялась от 44 % до 90 %, а объём конечного отстоявшегося осадка – от 27 до 57 см³. Причём, чем больше объём сгущённого осадка, тем больше его влажность. Взаимосвязь между этими величинами показана в таблице 1. Здесь же приведены и значений коэффициентов фильтрации осадков.

На рисунке 1 приведена дериватограмма осаждённого гидроксида магния.

Таблица 1 Связь между объёмом сгущенного осадка гидроксида магния и влажностью его после фильтрования

V к, см ³	7	2	1	3	2	3	4	3	4	5	5
W , %	4,0	4	8,3	5	6,4	5	4,6	5	7,0	5	8
K φ·10 ⁶	1	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	,47	,59	,47	,49	,81	,79	,93				

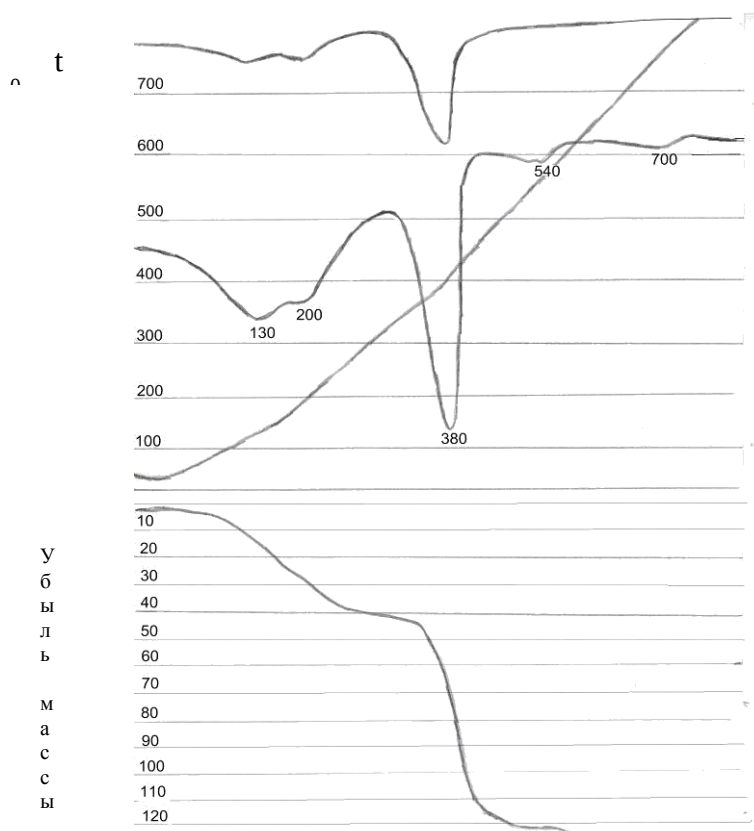


Рисунок 1- Дериватограмма осаждённого гидроксида магния

Из рисунка 1 видно, что на кривой нагревания гидроксида магния имеются эндотермические эффекты при температурах 130, 200, 380 и 540 °С, сопровождающиеся уменьшением массы образца. Суммарно масса уменьшилась на 30,8 %. До 130 °С масса гидроксида магния снизилась на 4,2 %, в интервале 130 – 200 °С – на 3,4 %. Основная потеря массы произошла при 200-400 °С – 16,4 %, и при дальнейшем нагревании до 800 °С – ещё на 7, 1 %. Все наблюдаемые эндоэффекты соответствуют дегидратации гидроксидов магния (до температуры 400 °С) и кальция (540 °С).

По-видимому, гидроксид магния осаждается из растворов в виде кристаллогидрата, двухступенчатую дегидратацию которого мы наблюдаем при 130 и 200 °С.

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛИТА В САМОСАДОЧНОМ СОЛЯНОМ ОЗЕРЕ
Зиморова А. С., Крыпкаева Д. В., Стахнева Е. Ю. – студенты гр. ТНВ-71,
Зацепин В. В. – к.т.н., доцент

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

Соляные озера являются источником получения пищевой поваренной соли. В нашей стране промышленная добыча хлорида натрия ведется на озерах Баскунчак и Бурлинское. Озеро Бурлинское эксплуатируется более двух столетий. Такая продолжительность добычи галита из озера объясняется постоянным воспроизводством запасов его. Технология извлечения хлорида натрия из месторождения должна учитывать не только динамику пополнения запасов солей, но и качество образующегося пласта соли. Так как озеро Бурлинское является самосадочным, то в годовом цикле его развития в летний период, в условиях аридного климата, происходит изотермическая кристаллизация галита, которой образует слой, так называемой, новосадки [1]. Качественный состав её отличается малым содержанием нерастворимого остатка, но значительным содержанием легкорастворимых примесей (в частности хлорида магния). Осенью, при понижении температуры рапы, в озере происходит политермическая садка мирабилита, который весной (при повышении температуры рапы) растворяется, а на выпавшую ранее новосадку осаждается её новый слой. Со временем новосадка прошлых лет превращается в следующую разновидность галита старосадку. Она отличается от новосадки большим содержанием нерастворимого остатка, так как при её формировании происходит заиливание пласта и захват примесей за счет окклюзии. Во время нахождения соли под слоем рапы в ней происходят процессы перекристаллизации, переводящие к самоочищению кристаллов. Следовательно при промышленной эксплуатации месторождения надо всегда учитывать время, необходимое для образования кристаллов соли определенного качества.

Для проверки данного предположения нами были проведены опыты по определению зависимости содержания ионов магния от размеров кристаллов. Пробы соли разного гранулометрического состава промывались насыщенным, относительно хлорида натрия, раствором с целью удаления поверхностных примесей. Внутрикристалльное содержание ионов магния определялось по ГОСТ 13685-84. Для исследования были взяты пробы соли озёр Бурлинского и Баскунчак. Результаты анализа представлены на рисунке 1.

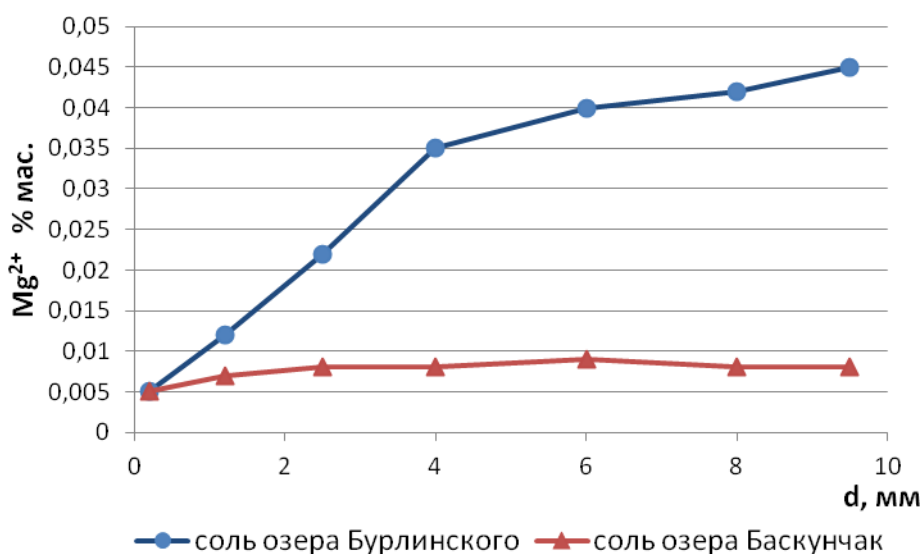


Рисунок 1 – Зависимость концентрации иона магния в кристаллах соли от их размера

Сравнивая полученные зависимости, можно предположить, что процесс перекристаллизации соли озера Баскунчак практически завершен, а бурлинской – нет.

Следовательно, при планировании объёмов добычи соли (определённого качества) из озера Бурлинского необходимо площадь обрабатываемых участков рассчитывать исходя из времени, необходимого для восстановления качества и мощности соленного пласта.

Литература

1. Валяшко М.Г. Закономерности формирования месторождения солей. – М.: Изд-во Московского университета, 1962. – 397 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТОВ

Кошкарлова.Е.В.. – студентка гр. ТНВ-71, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Производство и потребление лакокрасочных материалов (ЛКМ) в Российской Федерации увеличивается достаточно быстрыми темпами. Объем рынка ЛКМ, по разным оценкам, достигает около 0,9-1,0 млн. тонн в год, доля импортной продукции составляет около 20-25% рынка. По прогнозам Минэкономразвития в 2012 г. емкость российского рынка ЛКМ возрастет до 1,2 млн. т, в 2013 г. - 1,3 млн. т, в 2014 г. - 1,4 млн. т, а к 2015 г. выйдет на показатель 1,5 млн. т. Планируемый рост объема потребления ЛКМ в Российской Федерации необходимо обеспечивать за счёт развития собственного производства пигментов и ЛКМ. В рамках регионального развития производства пигментов и ЛКМ следует вовлекать в промышленный оборот новые минеральносырьевые источники и развивать современные технологии производства ЛКМ.

Доступным сырьем для производства некоторых видов ЛКМ являются глины различных месторождений. В Алтайском крае насчитывается несколько месторождений многоцветных красящих глин различных оттенков – красного, синего, жёлтого и серого. Подобные глины по химическому составу близки к охрам, и применимы для производства определённых видов красок на основе различных связующих, а также для производства окрашенных шпатлевок и грунтовок.

Охры очень устойчивы к действию света, атмосферы, щелочей и слабых кислот. Различают сухой и мокрый способ переработки природного сырья в пигменты. Сухой способ включает: удаление пустой породы, дробление, сушку, размол и воздушную сепарацию. Мокрый способ состоит из: отмучивания, обезвоживания, сушки, размола с сепарации. Этот способ сложнее сухого, но позволяет использовать более загрязненное исходное сырьё.

В работе проведено сравнение различных способов производства пигментов из минерального сырья Алтайского края. Выполнено сопоставление потребительских характеристик полученных пигментов и приготовленных на их основе ЛКМ.

Исследования показали, что перспективным способом производства пигментов из глин является комбинированный состоящий из мокрого способа и флотационного обогащения железоксидных соединений.

ПРОИЗВОДСТВО ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАМАРИНА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Маркова Н.М.. – студентка гр. ТНВ-71, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Ультрамарин представляет собой синтетический алюмосиликат натрия с включением полисульфидов натрия. В зависимости от своего состава может быть белым, зеленым, синим, фиолетовым и красным. Ультрамарин отвечает общей формуле: $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_x$
где $n = 2 — 3$; $m = 2 — 3$; $x = 1 — 5$

Искусственный ультрамарин нашел свое применение, как аналог лазуриту, в качестве недорогого пигмента в производстве лакокрасочных материалов. Процесс производства ультрамарина осуществляется термическим способом. Тонкоизмельченную шихту,

состоящую из алюмосиликата - песок мелкодисперсный, соды и сульфида натрия загружают в тигли и подвергают восстановительному обжигу без доступа воздуха в течение двух часов. Вначале при температуре 450° образуются полисульфиды и удаляется вода, затем при 780 - 800 °С получается продукт - красный ультрамарин.

Обжиг шихты проводится в печи непрерывного действия с нагревом до 900°С. Обожженный продукт подвергается размолу, промывке от водорастворимых солей и сушке.

Все составные части для получения ультрамарина вещества доступные, их добыча и переработка осуществляется на территории Алтайского края.

В рамках научно – исследовательской работы по классической технологии получены образцы ультрамарина красноватого оттенка. Они обладают хорошей укрывистостью и интенсивностью. Эти свойства пигмента являются основными для определения его экономичности, так как чем интенсивнее ультрамарин, тем меньше его нужно затратить при смешении с наполнителями.

В связи с актуальностью разработок в сфере лакокрасочной промышленности тема получения ультрамарина в качестве пигмента будет иметь практическое значение. Синий, фиолетовый и красный ультрамарины используются для придания цвета лакокрасочным материалам, полимерным материалам, цементам, мелу.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА

Кутепова С. Г. – студентка гр. 8ХТ-01, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Уникальные свойства графита и его соединений привлекают внимание широкого круга научных и инженерных работников - химиков, физиков и материаловедов. Интерес обусловлен высокой химической, электрохимической и термической устойчивостью этих материалов, возможностью получения их в дисперсной и компактной форме, доступность и низкой стоимостью исходного сырья. В связи с интенсификацией технологических процессов и возрастающим разнообразием агрессивных сред все большее применение в промышленности находят новые конструкционные материалы на его основе, отличающиеся повышенной термо- и коррозионной стойкостью.

Основной метод получения терморасширенного графита (ТРГ) включает окисление графита смесью неорганической кислоты и окислителя, гидролиз образующихся соединений внедрения графита, отмывку от кислоты с образованием остаточных соединений внедрения и их термическое расширение. Физико-химические свойства ТРГ зависят от многих факторов: природы окислителя, концентрации кислоты, способа гидролиза и условий терморасширения.

В связи с этим в настоящей работе изучен процесс получения интеркалированных соединений графита и рассмотрены его физико-химические свойства. Синтез проводили в системе графит- H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Для планирования опытов использовали полный трехфакторный эксперимент. Изучено влияние концентрации пероксодисерной кислоты на физико-химические свойства ТРГ. На основании полученных результатов построены графические зависимости физико-химических характеристик графита от концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Установлено, что значение редокс-потенциала окислительной смеси H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $E=1,313$ В и окислительная смесь обеспечивает необходимые условия синтеза соединений внедрения первой ступени.

Обязательное условие для получения соединений интеркалирования первой ступени внедрения это минимальное содержание воды в реакционной массе. Вода в изучаемой системе является ингибитором реакции интеркалирования. Для установления влияния органических соединений на процесс интеркалирования и гидролиза соединений внедрения графита были рассмотрены системы с участием глицерина, диметилсульфоксида и диметилформамида.

Полученные образцы окисленного графита были подвергнуты термоудару при 900 °С и определены физико-химические свойства ТРГ: насыпная плотность, степень расширения и масляное число.

Полученные в работе результаты позволили углубить представления о закономерностях процесса интеркалирования графита в системах с участием неорганических кислот и полярных растворителей.

Синтезированные образцы ТРГ вполне можно применять для производства эффективных сорбентов углеводородов, высокоселективных мембран для разделения газовых смесей, а также для производства уплотнительных материалов с высокими показателями упругости и прочности.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ

Домина Г.А. – инженер каф. ХиХТ, Потапов А.С. – к.х.н., доцент,

Хлебников А.И. – д.х.н., профессор

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

Важной экологической проблемой является создание эффективных технологий очистки и утилизации токсичных жидких отходов, включая различные технологические стоки, жидкие радиоактивные отходы и т.д. Предлагаемые для решения таких задач синтетические или природные сорбенты чаще всего дороги, либо малоэффективны. Поэтому необходимость создания новых дешевых сорбентов является особенно актуальной. Успешное решение задачи извлечения и концентрирования различных металлов из разбавленных технологических растворов требует поиска новых высокоэффективных хемосорбентов. Перспективными для этих целей являются полимерные хелатные сорбенты, проявляющие избирательность при концентрировании ионов металлов из растворов сложного состава [1-2].

Нами в качестве подобных хемосорбентов предлагаются полиазометины содержащие в цепи фрагменты бис(пиразол-1-ил)производных.

Для синтеза олигомера **1** использована реакция поликонденсации синтезированных нами соединений 1,8-бис(4-амино-3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктана и 1,3-бис(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропана (схема 1), реакция проводилась при комнатной температуре путем смешения растворов реагентов в ДМФА. Продолжительность реакции составила 24 часа, после чего реакционную смесь высаживали в воду; через некоторое время начинал образовываться гелеобразный осадок, который высушивался на воздухе.

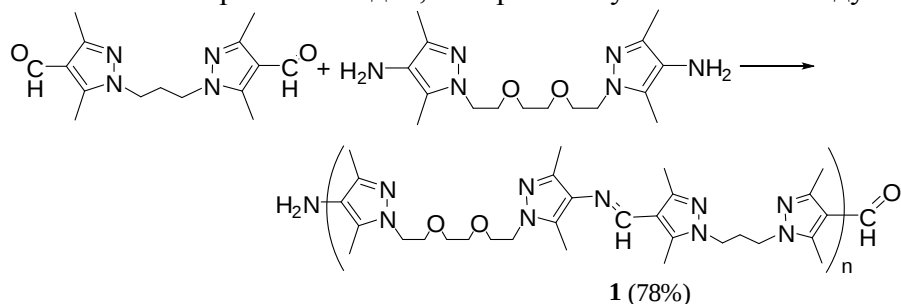


Схема 1

Синтезированный олигомер представляет собой твердое вещество, температура размягчения которого 140 °С, растворимое во многих органических растворителях. В спектрах ЯМР ¹H соединения присутствует сигнал концевой альдегидной группы при 9,4 м.д., сигнал концевой аминогруппы не наблюдается, вероятно, в результате дейтерообмена с растворителем. Сигнал при 8,4 м.д. обусловлен резонансом протонов азометиновой группировки CH=N. Также в ¹H спектре видны уширенные сигналы CH₃ групп в положениях 3 и 5 пиразольных колец и CH₂ групп в линкерах между гетероциклами.

Степень полимеризации определяли с помощью спектроскопии ЯМР. Отношение интегральных интенсивностей сигналов азометиновой и концевых альдегидных группировок, вытекающее из структуры элементарного звена соединения, соответствует выражению $n = I_{\text{CH=N}}/I_{\text{CH=O}}$.

Исходя из этого соотношения, определена средняя степень полимеризации $n = 10$.

В ИК-спектре полученного олигомера зарегистрированы полосы поглощения концевых групп при 3385 см^{-1} (валентные колебания связи N-H в аминогруппе) и 1668 см^{-1} (колебания связи C=O). Также наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям азометиновой группировки C=N при 1620 см^{-1} (рисунок 1).

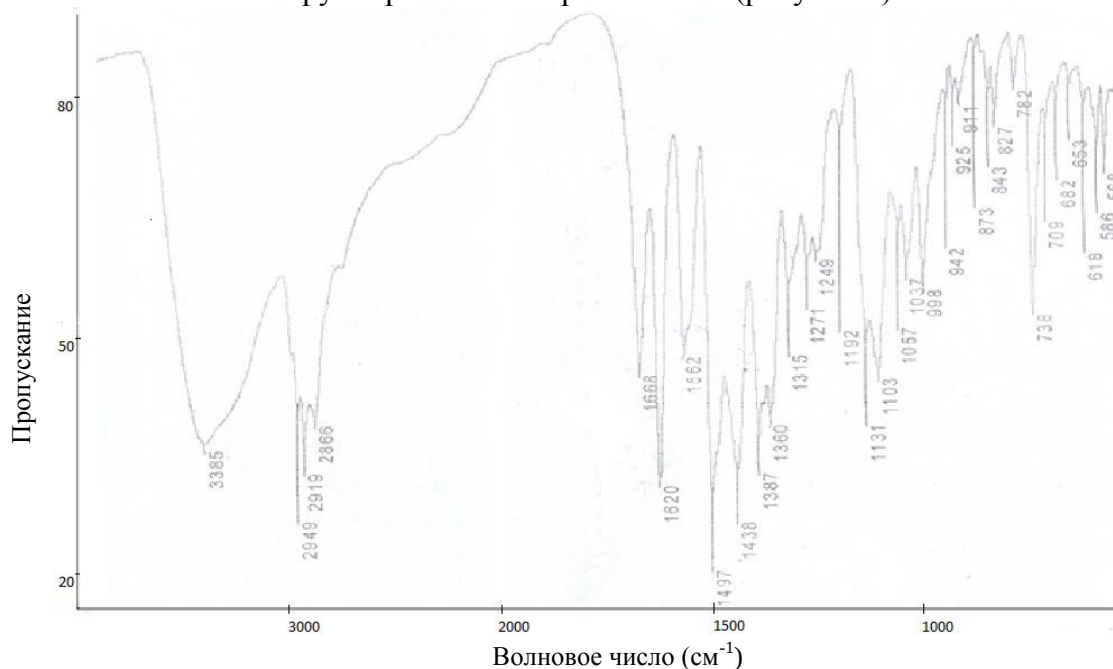


Рисунок 1

1,3-Бис(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропан был введен в реакцию поликонденсации с гидразин-дигидрохлоридом (схема 2). Процесс поликонденсации является обратимым, в связи с этим для повышения выхода и увеличения молекулярной массы получаемого полимера мы применяли избыток карбоната лития для удаления воды из реакционной смеси, к тому же карбонат лития служит для превращения соли гидразина в свободное основание.

Синтезированный полиазин представляет собой твердое вещество, температура размягчения которого выше $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Олигомер растворяется при нагревании в ДМФА и ДМСО.

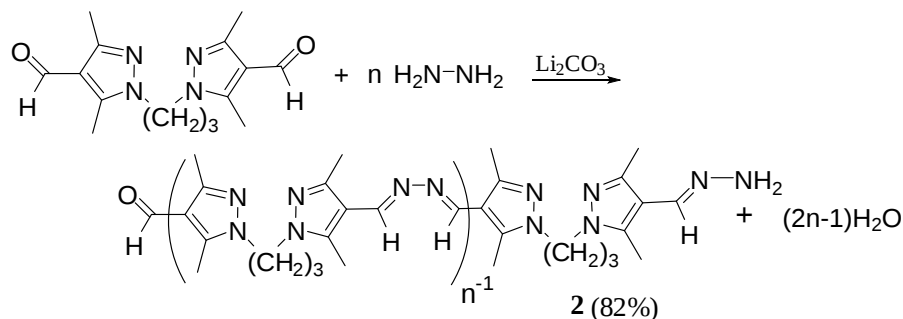


Схема 2

В ИК-спектре полученного соединения зарегистрирована интенсивная полоса поглощения при 1600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям азометиновой группировки C=N. Полоса поглощения концевой карбонильной группы наблюдается при 1650 см^{-1} . Также в ИК-спектре проявляется широкая полоса при 3400 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям связей N-H в аминогруппе – второй концевой группе в полиазилах.

В спектрах ЯМР ^1H соединения присутствует уширенный сигнал метильных групп в положениях 3 и 5 гетероциклов и CH_2 групп в линкере. Также зарегистрирован сигнал при 8,5 м.д., обусловленный резонансом протона $\text{N}=\text{CH}$ группы. Концевая формильная группировка дает сигнал при 9,57 м.д.

Определение степени полимеризации соединения **2** проводилось, также как и для олигомера **1**, методом спектроскопии ЯМР. Вытекающее из структуры элементарного звена, отношение интегральных интенсивностей сигналов азометиновой группировки и концевой формильной группы соответствует выражению $I_{\text{CH}=\text{N}}/I_{\text{CH}=\text{O}} = 2n-1$.

Исходя из данного соотношения, степень полимеризации составляет 11.

Соединения такого типа используются в качестве сорбентов ионов металлов, в сенсорных системах, для производства иммобилизованных катализаторов и полупроводниковых материалов [3]. В патенте [4] отмечается, что полиазин, содержащий фрагменты *бис*(пиразол-1-ил)метана, практически полностью извлекает ионы тяжелых металлов и лантаноидов из водных растворов. Для синтезированных в данной работе олигомеров также проведено исследование сорбционных характеристик.

Для определения сорбционных свойств олигомеров нами исследованы основные характеристики сорбентов, такие, как степень извлечения, сорбционная емкость и коэффициент распределения. Сорбцию ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} проводили при постоянной температуре (20 °С) из водных растворов солей хлоридов меди и цинка олигомерами **1** и **2**. Для определения степени извлечения использованы модельные растворы с концентрацией 0.001 моль/л. Навеска сорбента составляла 0.015 г на 1 мл раствора. Продолжительность сорбции составляла 24 ч.

Таблица 1. Сорбционные характеристики синтезированных олигомеров.

№	Ион	Степень извлечения, %	Коэффициент распределения, $K_d \cdot \text{см}^3/\text{г}$	Сорбционная емкость, ммоль/г	Совместное извлечение	
					Степень извлечения, %	Коэффициент распределения, $K_d \cdot \text{см}^3/\text{г}$
1	Zn^{2+}	15	4	1	16.5	1.3
	Cu^{2+}	56	8	1.3	74	191
2	Zn^{2+}	9	0.6	-	-	-
	Cu^{2+}	39	1.2	-	-	-

Важной сорбционной характеристикой является коэффициент распределения, значения которого позволяет оценивать возможность разделения ионов при их совместном присутствии. Коэффициент распределения можно охарактеризовать как отношение количества сорбируемого иона в сорбенте и в находящимся с ним равновесии растворе. Определение коэффициентов распределения проводилось в тех же условиях, что и степень извлечения. Как видно из таблицы, коэффициенты распределения олигомера **1** для ионов меди и цинка существенно различны. Кроме того для олигомера **1** была исследована сорбционная емкость, для чего использовались водные растворы CuCl_2 и ZnCl_2 концентрацией 1М, навеска сорбента составляла 0.015 г на 1 мл раствора.

Исследование сорбции показало, что олигомер **1** обладает удовлетворительными сорбционными характеристиками. Это позволяет предположить, что сорбенты на основе данного олигомера перспективны при разделении ионов цинка и меди, а также при извлечении данных ионов из водных растворов.

Литература

1. Дударчик В.М., Смычник Т.П. Сорбционные свойства продуктов модификации торфа. Материалы III международного симпозиума по сорбции и экстракции. Секция «Сорбция». Институт химии ДВО РАН – Владивосток. – 2010. – С. 84-88.
2. Родина Т.С., Лосева О.В., Заева А.С., Филиппова Т.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Концентрирование золота диалкилдитиокарбаматами кадмия: супрамолекулярная структура и термические свойства полиядерных комплексов

золота (III) и золота(III) –кадмия. Материалы III международного симпозиума по сорбции и экстракции. Секция «Сорбция». Институт химии ДВО РАН – Владивосток. – 2010. – С. 53-58.

3. Помогайло, А.Д. Прогресс в области макромолекулярных металлохелатов / А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд // Рос. Хим. Журнал. – 1996.- Т. 40. - № 4-5. – С. 55-56.

4. Патент RU 2322289 С1. Олигомеры, содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, в качестве сорбентов ионов лантаноидов и тяжелых металлов / А.С. Потапов, А.И. Хлебников. – № 2006128120/15; Заявл. 02.08.06; Опубл. 20.04.08, Бюл. № 11.

ХИМИЧЕСКИЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Новосёлов О.Д. – студент гр.ТМ-01, Старухина А.Е. – студент гр.Э-04,

Охтенко И.Н. – к.х.н., доцент,. Христенко М.С. – к.т.н., доцент.

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

Во многих отраслях промышленности применяются методы анализа металлов и их сплавов. Часто – это сложные и дорогостоящие инструментальные методы, которые требуют наличия специально оборудованных лабораторий.

Анализ металлов и сплавов имеет специфические особенности. В сплавах элементы могут быть распределены неравномерно, поэтому пробу отбирают не только с поверхности, но и с разных глубин слитка, чаще всего для этого собирают стружку при высверливании насквозь слитка или детали. При этом подвергаемый анализу образец или деталь могут быть испорчены.

В ряде случаев использование инструментальных методов анализа нецелесообразно по технико-экономическим критериям. Целью настоящей работы является подбор доступных и простых методов идентификации сплавов, не требующих дорогостоящего оборудования. Таковыми могут быть химические методы качественного анализа.

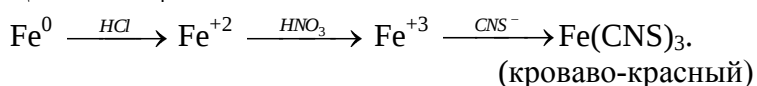
На первом этапе, если металлическая природа образца неочевидна, целесообразно провести пробу на наличие в нем восстановителей. Для этого на зачищенную поверхность образца наносится смесь растворов хлорида железа (III) FeCl_3 и гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление синей окраски указывает на присутствие металлов.

Металл или сплав можно идентифицировать по внешнему виду, т.к. металлы и их сплавы отличаются рядом характерных физических свойств, таких как металлический блеск, цвет и т. д. Но, как правило, это не является надежным критерием.

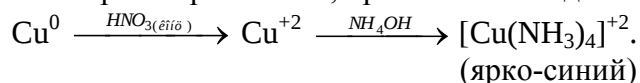
В ряде случаев тип сплава можно достаточно надежно определить путем сочетания визуальных характеристик и простых реакций с кислотами и щелочами, которые можно проводить даже на поверхности исследуемых образцов.

В настоящей работе мы экспериментально идентифицировали наиболее распространенные сплавы.

Чугуны и стали содержат в качестве основного компонента железо, имеют черный или серебристый цвет, растворяются в соляной и серной кислотах. Для открытия железа сплав растворяли при нагревании в концентрированной соляной кислоте, затем добавляли несколько капель концентрированной азотной кислоты и после охлаждения определяли Fe^{+3} реакцией с NH_4CNS :



Латуни и бронзы в качестве основного компонента содержат медь, отличаются желтым или золотистым цветом, растворяются в концентрированной азотной кислоте. Для обнаружения меди сплав растворяли в концентрированной азотной кислоте, а затем добавляли раствор аммиака, при этом наблюдали появление синей окраски аммиаката меди:



Алюминиевые сплавы имеют серебристо-белый цвет и растворяются в концентрированном NaOH. Для обнаружения алюминия на поверхность сплава помещали несколько капель концентрированного раствора NaOH. В присутствии алюминия наблюдалось выделение пузырьков водорода. Если использовать подогретый раствор NaOH, реакция протекает нагляднее.

Эксперименты показали, что перед проведением анализа, необходимо тщательно зачищать поверхность металлов от продуктов коррозии, особенно для сталей и чугуна.

Рассмотренные методики также могут быть использованы для предварительных исследований, определяющих дальнейшее направление систематического анализа.

СВОЙСТВА ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МАГНИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО СОДОВЫМ СПОСОБОМ

Данчук Е.С., Белова И.А. - студенты, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Производство основного карбоната магния по содовому способу основано на взаимодействии растворимых солей магния, преимущественно хлорида с концентрацией 150–160 г/л, с раствором кальцинированной соды, содержащим 130–140 г/л. Технологический режим производства, осуществляемого в условиях непрерывного перемешивания образующейся суспензии при повышенных температурах (выше 90 °С), нельзя признать оптимальным, так как основной карбонат магния образуется в форме плохо отстаивающегося и трудно фильтрующего осадка, со скоростью осаждения в среднем 200 мм/ч. В связи с этим проблема поиска оптимальных условий формирования хорошо фильтрующего осадка до сих пор является актуальной.

В течение ряда лет в университете ведутся исследования процесса получения основного карбоната магния из природных сгущенных магниихлоридных рассолов в широких интервалах концентраций реагентов и температур, при непрерывном перемешивании образующейся суспензии и в спокойном состоянии (без перемешивания), с использованием метода планирования эксперимента Бокса и Уилсона и без него[1]. Данное сообщение является продолжением этих работ.

В отличие от ранее выполненных исследований, растворы, используемые в настоящем эксперименте, содержат больше примесей, в основном, хлорида натрия, что соответствует возможным вариантам получения магниихлоридных рассолов в естественных условиях бассейнового метода комплексной переработки природного минерального сырья Алтайского края. При благоприятных климатических условиях можно достичь содержания хлорида магния в сгущенных рассолах сульфатного типа на уровне 20 % -25 %. Другие технологические параметры (температура, время осаждения, концентрация содового раствора, интенсивность перемешивания суспензии) приняты на прежнем уровне. Исследуемыми свойствами осадка основного карбоната магния по-прежнему выбраны коэффициент фильтрации (Кф), объем отстоявшегося осадка (Vк) после суточного сгущения суспензии и его влажность. Влажность основного карбоната магния определяли, высушивая отфильтрованный осадок основного карбоната магния в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса. Отдельные образцы основного карбоната магния (высушенные при температуре 105 °С и 200 °С) подвергали термогравиметрическому исследованию на дериватографе системы Paulik. Образцы нагревали до 900 °С со скоростью 10 градусов в минуту.

Результаты эксперимента представлены в виде уравнений регрессии.

Значения коэффициентов фильтрации полученных осадков основного карбоната магния изменялись в пределах от $0,22 \cdot 10^{-6}$ до $5,1 \cdot 10^{-6}$ см²/(мм вод.ст.·с). Наибольший коэффициент фильтрации имеют осадки, полученные при осаждении как из относительно малоконцентрированных растворов MgCl₂, (6,7 %), так и из 13 %-ных растворов и относительно невысокой скорости смешения реагентов. При этом содовые растворы

содержали 16,9 % Na_2CO_3 , температура осаждения составляла около 30 °С. Увеличение скорости смешения реагентов в 3 раза приводит к уменьшению коэффициента фильтрации в 1,5 раза (до $3,59 \cdot 10^{-6}$), а повышение температуры до 59,5 °С – к уменьшению его в 5 раз.

Использование для осаждения основного карбоната магния из 6,7 %-ных магниихлоридных растворов в 2 раза менее концентрированных содовых растворов уменьшает коэффициент фильтрации до $1,3 \cdot 10^{-6}$ – $1,4 \cdot 10^{-6}$. Из растворов, содержащих 13 %, осаждаются осадки с коэффициентом фильтрации, равным $0,8 \cdot 10^{-6}$ – $0,9 \cdot 10^{-6}$ при быстром смешении реагентов, и с коэффициентом фильтрации ($0,22 \cdot 10^{-6}$) – при относительно медленном процессе. Температура при этом не оказывает существенного влияния на размеры частиц осадка.

Влажность осаждённого основного карбоната магния (W) изменяется от 24,7 % до 77,5 %, а объём конечного отстоявшегося осадка после суточного сгущения суспензии – от 26 до 60 см^3 . Причём, чем больше объём сгущённого осадка, тем больше его влажность. Взаимосвязь между этими величинами показана в таблице 1.

Таблица 1 Связь между объёмом сгущенного осадка основного карбоната магния и влажностью его после фильтрования

$V_k, \text{см}^3$	26	36	39	42	45	52	57	59
W, %	24,7	32,4	51,8	64,9	67,6	68,6	72,3	77,5
$K_f \cdot 10^6$	0,83	1,33	0,92	1,45	1,37	0,96	5,1	3,1

На рисунке 1 приведена дериватограмма основного карбоната магния.

Из рисунка видно, что на кривой нагревания основного карбоната магния 4 ярко выраженных эндотермических эффекта: при 190, 250-260, 400-420 и небольшой при 500 °С. Все они сопровождаются уменьшением массы. Суммарная потеря массы – 64,4 %. При каждой из указанных выше температур уменьшение массы в долях от общей потери составило 18,9; 9,5; 26,2 и 36 %. По-видимому. Первые два эффекта соответствуют удалению кристаллизационной воды, третий – дегидратации гидроксида магния, входящего в состав основного карбоната магния, в интервале более высоких температур идёт разложение карбоната магния.

Прокалённый карбонат магния в смеси с раствором хлорида магния, может быть использован для производства магнезиальных вяжущих веществ.

С этой целью нами проведено исследование магнезиальных смесей, полученных затворением водой продуктов нагревания основного карбоната магния с бишофитом при 500 °С в течение 1 часа. После 28-суточного твердения на воздухе прочность полученного таким образом магнезиального вяжущего составило 60 МПа.

Магнезиальное вяжущее, полученное из основного карбоната магния, прокалённого при температуре 600 °С, путём затворения 27 %-ным раствором хлорида магния, после 28 суток твердения имело прочность 30 МПа. Для затворения могут быть использованы природные сгущенные магниихлоридные растворы.

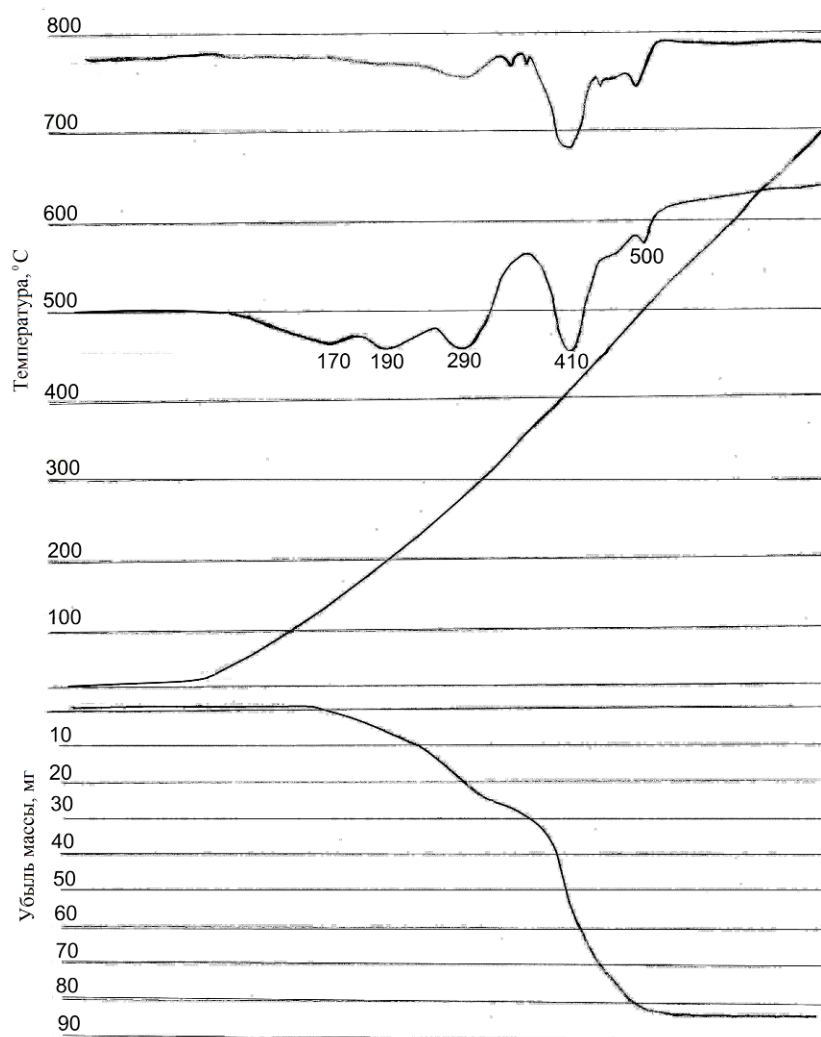


Рисунок 1- Дериватограмма основного карбоната магния

Дериватограмма магнезиального вяжущего на основе прокалённого основного карбоната магния, показавшая наличие на кривых нагрева образцов эндотермических эффектов при температурах 110, 150, 160, 170, 220, 270, 465, 485-490 и 525 °C, аналогична дериватограммам магнезиальных вяжущих, полученных из каустического магнезита.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ШЛАКА АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ХРОМА

Диденко Е.В. – студент; Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор, Маноха А.М. - к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

В России металлический хром получают в основном алюмотермическим способом, который заключается в восстановлении Cr_2O_3 алюминием. Существующий алюмотермический процесс получения металлического хрома классифицируется на два типа: 1) внепечная плавка в стационарном горне на блок или в наклоняющемся плавильном горне с выпуском расплавов (шлаков и металла); 2) электропечная плавка с предварительным расплавлением части оксидов в дуговой печи [1]. При этом образуются высокоглиноземистые шлаки изучение состава и свойств, которых представляет интерес.

В работе использовались шлаки (клинкеры КВЦ) Ключевской обогатительной фабрики.

Химический состав клинкеров КВЦ по содержанию Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 близок к составу высокоглиноземистых цементов. Высокоглиноземистыми принято называть алюминатные цементы, содержащие более 50 % оксида алюминия [1]. При содержании в клинкерах Al_2O_3 от 50 до 70 % и при отношении $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1 : 1$ основными

минералами такого клинкера могут являться однокальцевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и двенадцатикальцевый семиалюминат $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. При содержании Al_2O_3 в клинкере около 75 % и выше основными минералами являются однокальцевый двуалюминат $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и однокальцевый шестиалюминат $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. В таких клинкерах кроме алюминатов кальция может присутствовать $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (алунд).

Высокоглиноземистые цементы широко используются при изготовлении огнеупорных бетонных футеровок.

Однако высокоглиноземистые цементы на основе клинкеров КВЦ, характеризуются нестабильными свойствами по нормальной густоте, способности схватываться и затвердевать, сроками схватывания. Согласно ГОСТ 969-91 схватывание высокоглиноземистых цементов должно наступать не ранее 30-45 минут, однако часть проб шлаков КВЦ схватывается в течение 10-15 минут, что не позволяет использовать их непосредственно в качестве цемента.

Для изучения влияния добавок на сроки схватывания цементных тест на основе клинкеров КВЦ использовался метод контроля pH жидкой фазы.

Схватывание цементного теста представляет собой процесс его перехода из жидко - текучего состояния в состояние твердого тела. Начальные реакции взаимодействия высокоглиноземистых клинкеров с водой протекает очень быстро и представляет собой процесс гидролиза алюминатов кальция. В результате реакции гидролиза образуются сначала низкоосновные гидроалюминаты кальция, и выделяется гидроксид кальция, что приводит к быстрому росту показателя pH жидкой фазы цементного теста.

Определение изменения величины pH жидкой фазы цементных тест, проводилось при помощи универсального иономера ЭВ-74. Для контроля изменений показателя во времени готовилось цементное тесто с водоцементным отношением, равным 0,6.

В качестве добавок были использованы: борная кислота, известняк, доломит, тринатрийфосфат, сахароза.

На рисунках приведены результаты контроля уровня pH жидкой фазы цементного теста на основе клинкера КВЦ-75Б (рисунок 1) и клинкера КВЦ-75Б с добавкой борной кислоты (рисунок 2).

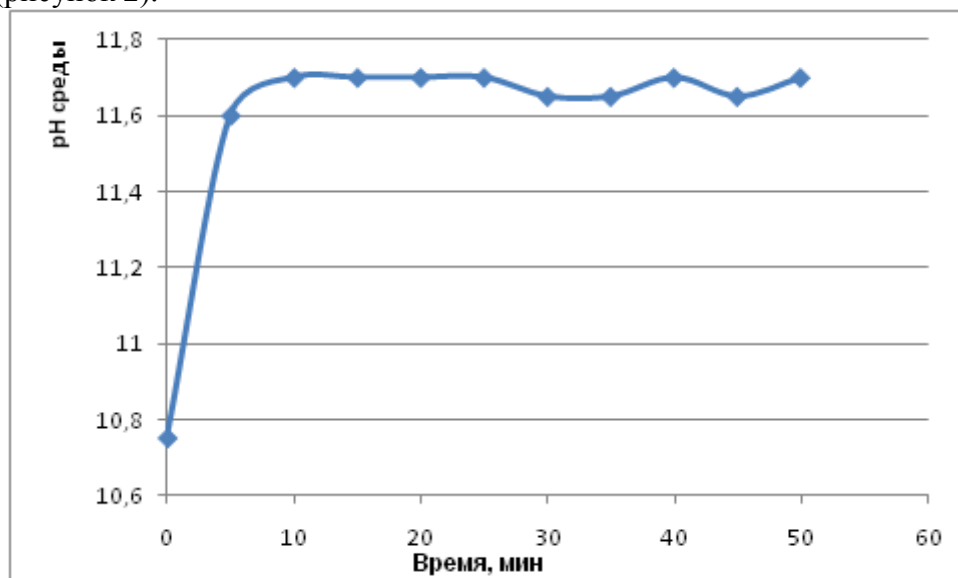


Рисунок 1 – Зависимость уровня pH жидкой фазы цементного теста состава: КВЦ-75Б+ вода (В/Т=0,6) от времени

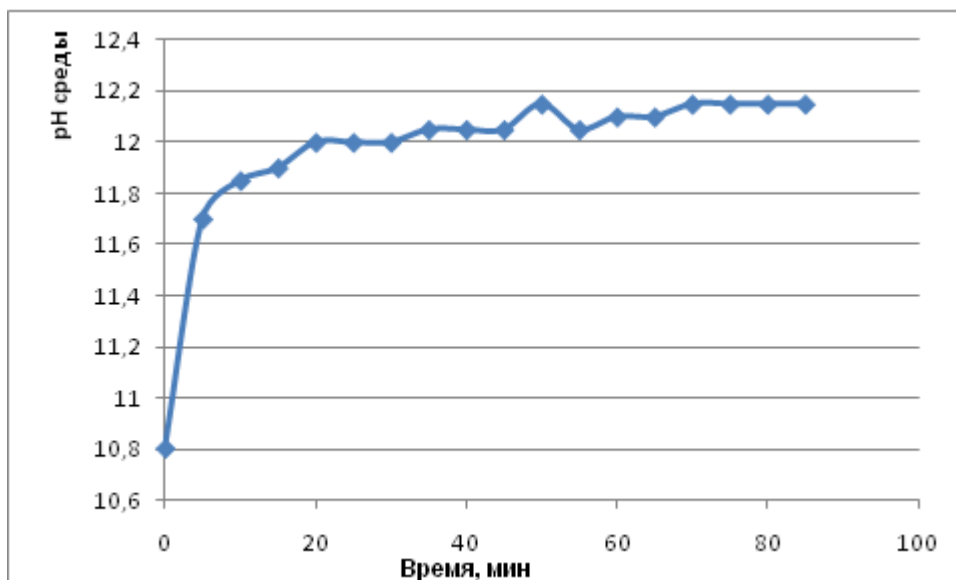


Рисунок 2 – Зависимость уровня pH жидкой фазы цементного теста состава: КВЦ-75Б+ борная кислота (0,15% от массы вяжущего) + вода (В/Т=0,6) от времени

Введение добавки борной кислоты в состав клинкера КВЦ-75Б растягивает сроки схватывания до установленных ГОСТом. При этом анализируя изменение уровня pH жидкой фазы указанного состава (рисунок 2) можно сказать, что введение добавки приводит к увеличению начального уровня pH до значения 10,8. Для бездобавочного состава схватывание цементного теста наступает через 25 минут, при этом наблюдается снижение уровня pH до значения 11,65. При введении добавки борной кислоты снижение уровня pH происходит только через 45 минут, при этом наступает начало схватывания.

Таким образом, метод определения уровня pH жидкой фазы цементного теста можно рекомендовать к использованию как дополнительный метод подбора добавок для быстросхватывающихся клинкеров КВЦ.

Литература

1. Абдулабеков Е.Э., Каскин К.К., Нурумгалиев А.Х. Теория и технология производства хромистых сплавов. Учебное пособие для бакалавров специальности 5В070709 «Металлургия». – Алматы: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе, 2010.- 280 с.
2. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОКИСЛЯЕМОСТЬ КРАСНОГО ФОСФОРА

Тихонов М.А. – аспирант, Попова Е.О. – студ. гр. 8ХТ-01,

Шечков Г.Т. – к.х.н., доцент

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

В настоящее время химия фосфора играет огромную роль в повседневной жизни, фосфор является не только биогенным элементом (входит в состав зубов, костей, АТФ, ДНК), но и находит очень широкое применение в промышленности (моющие средства, удобрения). Красный фосфор (P_k) широко используется как геттер в электроламповой промышленности, служит компонентом дымовых составов, применяется в спичечной промышленности, в военной промышленности (химическое оружие, бомбы, дымовые завесы), расширяется область применения фосфора в качестве антипрена, в биологическом синтезе и др. [1,2,3,4].

Стехиометрия и тип связывания атомов Р в соединениях очень разнообразны (известны 14 вариантов координационной геометрии с координационным числом до 12), также атомы Р обладают большой способностью к катенации, т.е. образованию цепей, колец и кластеров P_n .

Более того заряженные или нейтральные группировки P_n ($n = 2-6, 10$) могут выступать в качестве лигандов [1].

Все эти факторы, обеспечивают существование невероятного многообразия соединений фосфора, обладающих самыми различными свойствами и, соответственно, способствуют расширению области его применения.

Около 80-90 % произведенного белого фосфора вновь окисляется до фосфорной кислоты, остальное используют для получения хлоридов, сульфатов, фосфорорганических соединений и небольшую часть переделывают в красный фосфор [1].

Применение аморфного красного фосфора ($\alpha-P_k$) в основном основано на его окислении, однако, влияние различных внешних воздействий на процесс не вполне изучены. К тому же $\alpha-P_k$ обладает плоховоспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Плохая воспроизводимость физико-химических свойств связана, в первую очередь, с периодическим способом его производства, в связи с чем невозможно получить продукт одинакового гранулометрического состава. Во-вторых, невозможно точно контролировать температуру, нет объективного инструментального контроля стадийности процессов полимеризации и, следовательно, времени окончания процесса [5].

Поэтому задача работы – выделение основных факторов, влияющих на окисляемость $\alpha-P_k$.

Таблица 1. – Свойства фаз-составляющих, содержащихся в $\alpha-P_k$ ГОСТ 8655-75 [16]

Наименование параметров	Фаза-составляющая						
	Ярко-красная			фиолетовая			
Размеры частиц, мкм	Менее 1	2-5	5-10	Менее 10	20-30	60-100	
Содержание основного вещества, %	98.3	98.1	99.8	99.7	98.9	98.7	
Плотность, кг/м ³	1942	2054	2112	2308	2254	2304	
Удельная поверхность, Суд, м ² /г	7.2	2.2	0.85	0.55	0.25	0.12	
Растворимость в CS ₂ , %	5.2	3.4	2.1	0.08	0.12	0.05	
Константа скорости растворения в КОН, К·10-7, с/л	0.97	1.57	2.02	13.6	10.9	7.0	
Плотность парамагнитных центров ,10-17, см ⁻³	2.13	0.93	0.39	0.19	0.27	0.14	
Оптическая ширина запрещенной зоны, ΔЕ, эВ	2.27	2.21	2.15	2.05	2.03	2.0	
Т вспышки, °С	220-240			320-340			

Анализ литературы [1,2,3,4] указывает, что основные факторы, влияющие на окисление, могут быть сведены в две группы: 1 – внутренние и 2 – внешние.

1. К внутренним факторам относят структуру, строение, вид и концентрацию дефектов – парамагнитных центров в $\alpha-P_k$, размеры частиц, дисперсность, окисляемость, пористость, сорбционная способность, кристалличность и др. (табл. 1) [1,2,3,4,7,8].

Установлено, что в товарном $\alpha-P_k$ ГОСТ 8655-75 содержатся две фазы-составляющие ярко-красная и фиолетовая различающиеся свойствами табл. 1.

В настоящее время принимаемая структура P_k основана на нейтроно- и рентгенографических экспериментах и теоретических вычислениях. Аморфный красный фосфор представляет собой хаотичное расположение цепей фосфора Гитторфа и несистематической расстановкой маленьких групп [3,4,9]. Предполагается, что $\alpha-P_k$ состоит из полимерных цепей $P_2(P_{10})$ различной длины, фрагмент которой показан на рис. 1.

Ярко-красная и фиолетовая составляющие $\alpha-P_k$ взаимно отличаются концентрацией дефектов структуры - оборванных связей ($P^\cdot$) и парных заряженных дефектов [7], что характерно для «молодой», имеющей низкую степень полимеризации, ярко-красной фракции дисперсностью менее 10 мкм, вид и плотность дефектов зависит от способа и условий полимеризации $\alpha-P_k$ (основными факторами являются температура, давление и время синтеза).

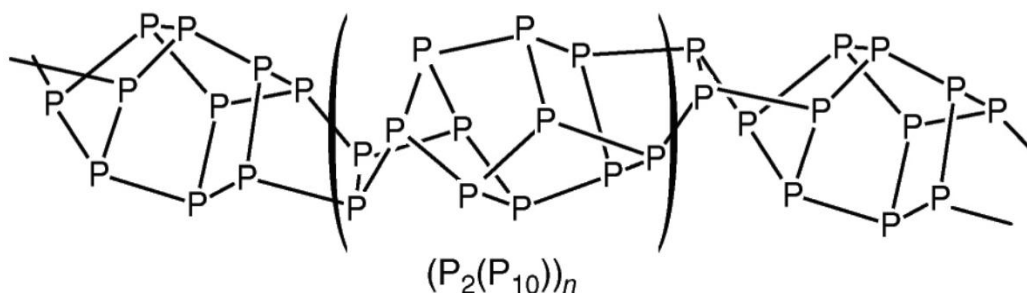


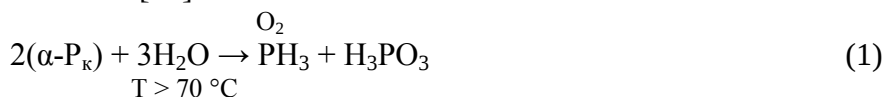
Рис. 1 – Структура полимерной цепи фосфора Гитторфа [9].

Стабилизация и управление свойствами аморфных веществ возможны при отжиге дефектов. Авторы работы [6] предположили и показали, что дефектные фрагменты α -P_к путем взаимной ориентацией соседних группировок или при присоединении атомов фосфора переходят в полноценные фрагменты структуры фосфора Гитторфа. Такие процессы возможны в условиях высокой подвижности атомов фосфора, а именно, при повышенных температурах ($>300 - 550$ °C) и давлениях в ходе синтеза или при последующей термообработке [6], что обуславливает 15 модификаций фосфора [4].

2. К внешним факторам относят температуру полимеризации [6], давление [4], состав атмосферы, наличие примесей и особенно влажность воздуха [10].

Установлено, что фосфор практически не окисляется в сухой атмосфере ($\phi = 0\%$) и в атмосфере 100% O₂. С повышением относительной влажности реакция окисления значительно ускоряется за счет участия H₂O, но до определенной $\phi = 60-75\%$. При дальнейшем увеличении влажности скорость окисления снижается и процесс переходит в область диффузионного торможения, окисление вследствие затруднения доступа кислорода к поверхности α -P_к через слой фосфорных кислот [10]. Поскольку образующаяся пленка продуктов реакции - кислот становится сплошной и ее толщина будет расти как за счет роста концентрации продуктов окисления, так и за счет роста количества сорбируемой H₂O [10].

Невоспроизводимость физических и технических свойств, возникающие при хранении красного фосфора и композитов на его основе, также связаны с образованием на его поверхности конденсированных продуктов окисления – фосфорных кислот (H₃PO₄, H₃PO₃, H₃PO₂), образующихся по схемам 1 – 3 [11].



Известно, что ингибируют процессы окисления α -P_к кислородом и парами воды добавлением гидроксидов Al и Mg и др. Me, а также за счет нейтрализации оборванных поверхностных связей адсорбцией антиокислителей - некоторых солей Al, Mg, Ti и др. [2,3,12,13]. Необходимо также учесть тот факт, что образующиеся в процессе окисления фосфорноватистая и фосфористая кислоты – сильные восстановители способны реагировать с оксидами (гидроксидами) Al и Mg и других примесей, продуктами такого взаимодействия будут слаборастворимые фосфиты и гипофосфиты [3]. Присутствие слаборастворимых соединений снижает гигроскопическую точку системы [14], в результате чего ускоряется переход из кинетической области процесса окисления в диффузионную.

На практике технологии получения красного фосфора с заданными свойствами отсутствуют, поэтому, в работе [15] предложен экспрессный способ оценки химической активности технического красного фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. М.: Бином; 2008, Т.1- 601с.

2. Везер В.Д. Фосфор и его соединения. – М.: Иностранная литература, 1962. – 688 с.
3. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. – Л.: Химия, 1985, 200 с.
4. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир, 1982. -680с.
5. Винокуров В.М. Влияние условий получения и термической обработки на физико-химические свойства красного фосфора: Дис... канд. техн. наук. – Барнаул, 2002. - 141с., н. рук. Шечков Г.Т.
6. В. М. Винокуров, Г. Т. Шечков, А. В. Домин, М. П. Чернов Влияние термической обработки на физико-химические свойства красной и фиолетовой составляющих аморфного красного фосфора. - Материалы II Всероссийской научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. 1. С. 35.
7. Шечков Г.Т., Домин А.В., Курочкин Э.С., Чернов М.П. Особенности кинетики и механизм низкотемпературного окисления красного фосфора. Тез. докл. XI Совещ. по кинетике и мех-му хим. реакций в твердом теле. Минск, июль, 1992. С. 36-39.
8. Знаменский Н.Н., Шубников А.П. Производство желтого и красного фосфора. –М.: Главная редакция химической литературы, 1983. -253с.
9. Phosphorus Flame thrower: A Demonstration Using Red and White Allotropes of Phosphorus. Journal of Chemical Education Vol. 87 No. 11 November 2010. p. 1154-1158.
10. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе. Тез. докл. к научно-практ. конф. Ч.1 Барнаул 1987 Химизация нар. хоз-ва важное условие ускорения научно-технического прогресса, с. 26-29.
11. Шечков Г.Т. Состав продуктов на поверхности красного фосфора. // Ползуновский вестник. – 2009. – №3 – С. 288 – 290.
12. Чернов М.П. Физико-химические и технологические основы стабилизации красного фосфора. Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук. - Барнаул: 1990, 143 с., н. рук. Шечков Г.Т.
13. Шечков Г.Т., Пачковский А.И. Механизм влияния оксидов металлов на окисление красного фосфора. // Ползуновский вестник. – 2010. – №3 – С. 339 – 344.
14. Терещенко А.Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ: монография / А.Г. Терещенко; Томский политехнический университет. – Изд-во ТПУ, 2011. – 79 с.
15. Шечков Г.Т., Винокуров В.М. Способ определения химической активности красного фосфора // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004, Т.46. вып. 2. – С. 164 – 166.
16. Шечков Г.Т., Домин А.В., Нескородова Н.М. Низкотемпературное окисление красного фосфора // ЖПХ 1993. Т.66. Вып. 3. С. 1948 – 1952.