

СЕКЦИЯ «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»
Подсекция «Технология неорганических веществ»

Работа состоится 26 апреля 2007 г., 13³⁵ час., ауд. 308 х.к.

Председатель секции - к.т.н., доцент Чернов М.П.

Секретарь – Маноха А.М., ассистент

Содержание

1. Игнатенко О.С. – студентка, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент
Исследование изменения состояния озера Кучук
2. Калужин Р. А., Хорошилов А. А., Мартыненко И. С. – студенты, Чернов М. П. – к.т.н., доцент
Получение и изучение алюмооксидных носителей
3. Попова М.А.- студентка, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент
Исследование процесса плавления мирабилита
4. Кондрашина Н. О. – аспирант, Чернов М. П. – к.т.н., доцент, Молчанов В. В. – д.х.н., с.н.с., Пахомов Н. А. – к.х.н., доцент
Получение и исследование свойств оксида железа
5. Сафронов Ю.Е. – студент, Домин А.В. – к.х.н., доцент
Использование малорастворимых фторидов металлов второй группы для фторирования воды
6. Комендантенко А.Н. – студентка, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Снижение расхода воды при получении окисленного графита
7. Горулёв С.Б. – студент, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Применение терморасширенного графита в композиционных материалах
8. Селицкая Н. В. – студентка, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Получение окисленного графита с низкими температурами расширения
9. Тонких Е.Н., Литовченко Д.В. - студенты, Маноха А.М. – к.т.н., ст. преподаватель
Получение гипсомагнезиальных вяжущих веществ на основе брусита
10. Татаркина Л.Ю. – студентка, Батуева М.А. – аспирант, Маноха А. М. – к.т.н., ст. преподаватель
Изучение влияния добавок на свойства портландцементного клинкера
11. Романова А.Н.- студентка, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Осаждение гидроксида магния из природных хлормagneйевых растворов

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА КУЧУК
Игнатенко О.С. – студентка гр. ТНВ-21, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Озеро Кучук является сырьевой базой для производства сульфата натрия, который периодически извлекают из рапы озера, а восстановление его концентрации происходит за счёт растворения и плавления донных отложений мирабилита – стеклеца. Перспектива сохранения геотехнологического способа добычи сульфата натрия связана с состоянием гидрохимического режима озера Кучук, подверженного различным колебаниям, прогноз которых, в настоящее время не представляется возможным, несмотря на многочисленные исследования в этой области [1]. Целью данной работы является изучение состояния гидрохимического режима озера Кучук.

Общее направление изменение состава рапы и физико – химических процессах, происходящих в озере, дает диаграмма системы $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. Анализ точек состава рапы за период наблюдения за озером с 1931 года [2,3] показывает, что все они находятся в поле кристаллизации галита, пути кристаллизации солей остаются постоянными, а многочисленные внешние воздействия на водно – солевую систему озера за этот период не вывели ее из состояния равновесия. Более чувствительным критерием оценки динамики развития соляного озера является толщина слоя рапы [4], средневзвешенный уровень которой может быть определен как:

$$\bar{H} = \frac{V}{S},$$

где V – объем рапы м^3 ; S – поверхность водного зеркала м^2 .

При испарении воды концентрация солей в рапе повышается, тогда отношение концентрации выпадающего компонента в сгущенной рапе к исходной будет характеризовать кратность сгущения:

$$\mu = \frac{e \cdot \rho}{e_0 \cdot \rho_0},$$

где e, e_0 – концентрация выпадающего компонента в сгущенной и исходной рапе, % масс; ρ, ρ_0 – плотность сгущенной и исходной рапы, $\text{г}/\text{см}^3$.

Более удобно пользоваться для характеристики состояния системы коэффициентом кратности солевого сгущения рапы Δc , т.к. в этом случае отсчет ведется от нуля. Величины μ и Δc безразмерны и связаны уравнением: $\Delta c = \mu - 1$, или

$$\Delta c = \frac{e \cdot \rho - e_0 \cdot \rho_0}{e_0 \cdot \rho_0}.$$

Средневзвешенный уровень рапы в 1960 году (до начала эксплуатации месторождения) с учетом морфометрических параметров озера Кучук [1] составил $\bar{H} = 2.08$ м. Сравнивая данные 1960 года с 2001 годом, когда уровень рапы был низким, получили $\Delta c = 0,17$.

По данным В. Г. Эдигера [4] регулярная кристаллизация солей для условий соляноозерной степи Кулундинской низменности происходит при коэффициенте кратности сгущения $\Delta c \geq 0,4$. При меньших значениях Δc преобладают процессы политермической кристаллизации и только иногда изотермической. При коэффициенте кратности сгущения рапы $\Delta c = 0,4$ уровень режим самосадочных озер находится в пределах 0,65 – 1,3 м.

Следовательно, озеро Кучук, в настоящее время, находится в начальной стадии смешанного цикла своего развития в условиях аридного климата.

Список литературы:

1. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / под ред. Е. Е. Фроловского. – СПб.: Изд – во С – Петерб. ун – та, 2001 – 444 с.

2. Букштейн В. М. Изменение химического состава рапы озера Кучук в многолетнем цикле / ВНИИГ. – 1944.- Вып. 21. – с.243 – 253.
3. Пашинин Н. И., Эдигер В. Г. Гидрохимический режим минеральных озер Кулундинской низменности / Алт. политехн. институт им. И.И. Ползунова. – 1970.- Вып. 8.- с.128-141.
4. Эдигер В. Г. Закономерности формирования самосадочного озера / Геологический институт. – 1971. – Вып. 32. – с.49 – 67.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Калужин Р. А., Хорошилов А. А. – студенты гр. ТНВ-21,
Мартыненко И. С. – студент гр. ТНВ-31, Чернов М. П. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время в производстве активного оксида алюминия наибольшее распространение получил способ осаждения растворенного в кислоте или щелочи гидраргиллита (гидрата глинозема) основанием или кислотой. При этом образуется осадок псевдобемитной структуры. При прокаливании осадка образуется активный γ – оксид алюминия.

Методы, основанные на переосаждении, как правило, дают хорошие результаты, но они многостадийны, характеризуются большими расходами кислот и оснований и соответственно большими стоками, которые нужно утилизировать.

В настоящее время разработан и частично внедрен в промышленное производство метод термохимической активации гидраргиллита (продукт ТХА), который в определенных условиях гидратации может переходить в псевдобемит. При термохимической активации гидраргиллита не происходит его диспергирования, то есть дегидратация имеет характер псевдоморфного превращения. Однако при этом удельная поверхность продукта ТХА достигает $250 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с $1 - 5 \text{ м}^2/\text{г}$ для гидраргиллита.

Поверхностная гидратация и термообработка такого продукта приводит к формированию микросферического γ – оксида алюминия, который может быть использован в качестве носителей катализаторов, работающих в условиях псевдоожиженного слоя.

В настоящей работе были получены и исследованы образцы микросферического оксида алюминия, полученного через регидратацию продукта ТХА.

В работе были испытаны различные режимы регидратации продукта ТХА в растворах различных солей, органических кислот и оснований. После регидратации образцы отделялись от раствора, выдерживали определенное время при комнатной температуре, сушили при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали в муфельной печи при температуре $400-800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Микросферические носители были испытаны на истираемость, определен объем пор.

На основе лучших образцов носителей были получены пылевидные катализаторы. Катализаторы были испытаны на истираемость, определены их активность и селективность в отношении реакции дегидрирования изобутана.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ МИРАБИЛИТА

Попова М.А.- студентка гр. ТНВ-21, Зацепин В.В. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Минеральные озера сульфатного типа в процессе концентрирования рапы в условиях аридного климата проходят стадию политермического цикла. В это время периодическая кристаллизация солей, имеющих высокий температурный коэффициент растворимости, например, сульфат натрия, приводит к образованию и накоплению донных отложений. Примером такого озера является озеро Кучук, где в донных отложениях образовалась линза мирабилита – стеклеца средней мощностью $2,5$ метра.

С 1960 года происходит промышленное извлечение сульфата натрия из рапы озера Кучук геотехнологическим способом. Восстановление запасов сульфата натрия в рапе происходит, по мнению большинства исследователей [1], за счет растворения линзы мирабилита – стеклеца. Это, по-нашему мнению, происходит при отсутствии на донных отложениях мирабилита покровного слоя, который периодически может образовываться за счет садки хлорида натрия и состоящего из смеси галита, тенардита и ила. Такой слой препятствует диффузионному растворению мирабилита – стеклеца. В этот период состояния озера восполнение запасов сульфата натрия в рапе, по-нашему мнению, происходит в основном за счет инконгруэнтного плавления мирабилита – стеклеца.

Целью данного исследования является изучение процесса плавления мирабилита в рапе озера Кучук. Известно, что температура плавления чистого мирабилита 32,38 °С. Присутствие в рапе озера хлоридов натрия и магния снижают температуру плавления мирабилита. Нами были проведены исследования процесса плавления мирабилита в условиях, когда температура линзы мирабилита – стеклеца составила 20 °С. К этому времени новосадка мирабилита растворилась и дальнейшее повышение концентрации сульфата натрия в рапе может произойти в основном за счет инконгруэнтного плавления мирабилита – стеклеца.

В опытах навеска свежеприготовленного мирабилита промывалась эталоном, для удаления сорбированной влаги, помещалась в стакан и термостатировалась. Искусственно приготовленный раствор состава (% масс) NaCl – 12,5; MgCl₂ – 4,39; Na₂SO₄ -10,16 также помещался в термостат. После термостатирования жидкая и твердая фазы смешивались и выдерживались в термостате четыре часа, а затем разделялись. Часть твердой фазы анализировалась по методике [2], принятой во ВНИИГ, а другая часть промывалась эталоном для последующего определения кристаллизационной воды. Результаты опыта приведены в таблице 1.

Таблица 1

Статья	Кол-во, г	Состав, % масс					Кол-во, г				
		NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	H ₂ O _{кр.}	H ₂ O _{сорб.}	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	H ₂ O _{кр.}	H ₂ O _{сорб.}
1. Твердая фаза до плавления	20,34	-	-	44,1	55,9	-	-	-	8,97	11,37	-
2. Твердая фаза после плавления	17,34	2,93	0,47	36,43	45,5	14,67	0,51	0,08	6,32	7,9	2,54

Полученные данные свидетельствуют о снижении массы сульфата натрия, а так как раствор был насыщен относительно его, то этот эффект можно объяснить плавлением мирабилита.

Следовательно, при прогреве линзы мирабилита – стеклеца в озера Кучук до температуры до 20 °С, происходит его плавление.

Список литературы:

1. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / Под ред. Е.Е. Фроловского.- СПб.: Издательство С-Перерб. ун-та, 2001. – 444 с.
2. Методы анализа рассолов и солей / Под ред. Ю.В. Морачевского. – М.- Л., Химия,1965. – 403 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Кондрашина Н. О. – аспирант, Чернов М. П. – к.т.н., доцент
Молчанов В. В. – д.х.н., с.н.с., Пахомов Н. А. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул),
Институт катализа им. Г. К. Борескова СОРАН (г. Новосибирск)

Оксид трехвалентного железа используется как катализатор или в качестве основного компонента для приготовления катализаторов. Так при дегидрировании этилбензола в стирол в присутствии водяного пара, наиболее удобным катализатором является нанесенный оксид железа, промотированный добавками солей калия. Железооксидные катализаторы также являются весьма активными в отношении многих каталитических процессов: окисление аммиака, окисление спиртов в альдегиды и др.

Опыт эксплуатации различных катализаторов на основе оксида железа показал, что различные типы нарушений кристаллической решетки: дислокации, дефекты упаковки, вакансии, включение примесей и другие активные центры оказывают существенное влияние на протекание сорбционных и каталитических процессов. Генерирование таких дефектов в кристаллической решетке катализаторов приводит к значительному возрастанию его активности.

В настоящей работе методами рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа проведен сравнительный анализ оксидов железа от различных производителей и собственных образцов в зависимости от способа изготовления.

Гидроксид железа получали при различных температурах сливанием растворов сульфата железа и углеаммонийных солей с выбранными значениями рН. Полученная пульпа карбоната железа отфильтровывалась, после чего отжатая паста промывалась дистиллированной водой. Отмытый от сульфат - ионов карбонат железа подвергался гидролизу в течение длительного времени. Полученный гидроксид сушили и прокаливали в различных условиях.

Структура оксида железа контролировалась по изменению параметров кристаллической решетки и интенсивности дифракционных линий, наличие дислокаций и дефекты упаковки наблюдали с помощью электронной микроскопии.

Результаты были систематизированы в виде микрофотографий, рентгеновских спектров и таблиц параметров кристаллической решетки оксидов железа. Систематизация результатов исследования показала, что образцы оксида железа отличаются по параметрам кристаллической решетки, что свидетельствует о наличии катионных или анионных вакансий, и наличием дислокаций в зависимости от способа получения.

На основании проведенных исследований были выбраны условия получения оксида железа, пригодного для производства катализаторов дегидрирования.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ДЛЯ ФТОРИРОВАНИЯ ВОДЫ

Сафронов Ю.Е. – студент группы ТНВ-21, Домин А.В. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Фтор, несмотря на свою существенную токсичность (ПДК=1,5÷2,4 мг/л), тем не менее, играет существенную роль в жизнедеятельности организмов, человека и животных. В частности он оказывает существенное влияние на формирование и укрепление эмали зубов [1].

В организм фтор попадает в виде органических и неорганических веществ, в основном солей фтористой (плавиковой) кислоты (HF).

В природе достаточное для нормальной жизнедеятельности организмов количество фтора содержится в питьевой воде и пище человека и животных.

Однако в последние годы, в связи с жизнедеятельностью человека, приводящей к загрязнению водоёмов воду, употребляемую для пищевых нужд, как правило, подвергают очистке. При этом на стадии флокуляции (удаление мелкой мути) значительная часть фтора теряется, уходя в осадок [2].

В силу вышесказанного в последние годы существенно увеличилось количество заболеваний зубов у людей и животных.

Для борьбы с этими заболеваниями в медицинской практике в основном используют зубные пасты и таблетированные препараты, содержащие растворимые соединения фтора: фтористый натрий, натрийфторфосфат и т. д.

Однако при таком способе ввода нет гарантий им от передозировки или от неполной усвояемости фторид-ионов.

Дело в том, что различия между требуемым количеством фтора для организма и ПДК в питьевой воде не велики. Если питьевой показатель составляет $1 \div 1,2$ мг/л, то второй $1,7 \div 2,4$ мг/л [2].

Исходя из этого, нами предлагается использование для фторирования, питьевых вод труднорастворимых фтористых соединений кальция и магния, растворимость которых определяется произведением растворимости и не зависит от количества вещества в данном объеме воды. В частности предельная растворимость фторида кальция примерно равна 3 мг/л, то есть по иону фтора 1,4 мг/л [3]. Для использования предлагаемого метода фторирования воды необходимо в первую очередь выполнить следующие исследования:

1. Изучить кинетику растворения труднорастворимых фтористых соединений кальция и магния.

2. Оценить влияние веществ, содержащихся в питьевой воде на растворимость CaF_2 и MgF_2 .

3. Изучить влияние добавок других веществ на растворимость CaF_2 и MgF_2 .

Естественно, что все использованные в работе вещества должны быть использованы в количествах, не наносящих вред здоровью людей и животных.

Список литературы:

- 1 ГОСТ 4386-89

- 2 Хаммер М.Д. Технология обработки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1979. – 400 с.

- 3 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. –480 с.

СНИЖЕНИЕ РАСХОДА ВОДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА

Комендантенко А.Н. – студентка гр. ТНВ-22, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Химическая промышленность и большинство химических технологий потребляют большое количество воды. Природная вода во влечённая в химический водооборот загрязняется различными химическими соединениями, что в итоге приводит к поступлению загрязнений в окружающую среду. Для снижения сбросов загрязняющих веществ необходимо усовершенствовать существующие химические технологии или разработать новые технологии.

Технология производства расширенного графита включает стадию получения окисленного графита. Получение окисленного графита состоит из ряда последовательных стадий, в том числе стадии промывки. Промышленное потребление воды на одну тонну окисленного графита составляет 160-240 тонн [1]. Сброс в водоемы такой воды запрещен, так как она содержит значительное количество минеральных кислот. Для удаления из воды минеральных кислот используют метод химической нейтрализации, что вызывает

дополнительный расход реагентов, стоимость которых переносится на себестоимость продукта.

Известен способ промывки интеркалированного графита противотоком с пульсирующим перемешиванием [2]. Продукт подают в устройство пульсационной колонны, снизу колонны с определенной скоростью подают холодную воду. Одновременно сжатым воздухом от пульсатора на столб промывочной воды накладывается возвратно-поступательное воздействие. Окисленный графит движется вниз, постепенно освобождаясь от кислоты, а промывные воды вверх. Расход воды снижается до .

При решении проблемы снижения расхода воды необходимо учитывать особенности промываемого материала. В работе изучен процесс перекрестной промывке.

Для того были приготовлены два образца.

Первый образец получили по известному способу синтеза интеркалированного графита в присутствии бихромата калия.

Второй образец получили в тех же условиях но без внесения окислителя - бихромата калия.

Промыву образцов проводили на фильтре Шотты равными порциями воды. Фильтрат оттитровывали щелочью и рассчитывали количество серной кислоты в фильтрате. Результаты представлены на рисунке 1.

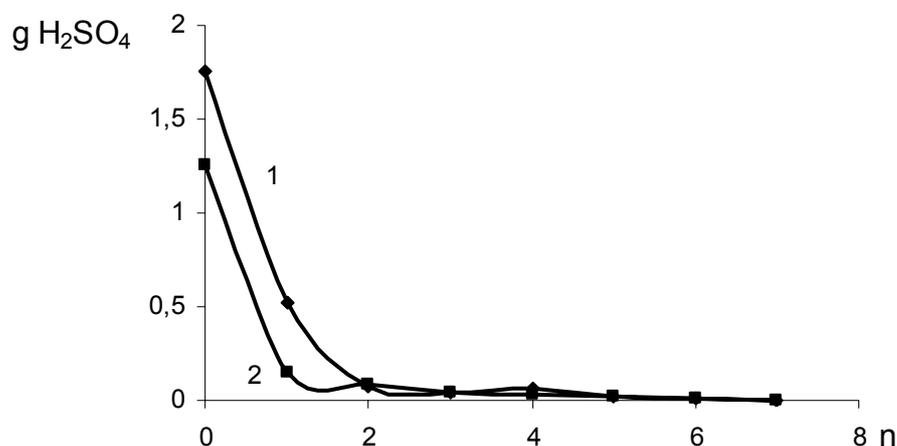


Рисунок 1 - Зависимость количества кислоты от числа промывок

Результаты экспериментов показывают, что количество кислоты (г/г) резко убывает с увеличением числа промывок как для интеркалированного графита (кривая 1) так и для неинтеркалированного графита (кривая 2). Вероятно для снижения расхода воды на промывку предположительно нужно изменить свойства поверхности.

Список литературы:

1. А.с. 2118941 Россия, МКИ 6 С01В31/04. Способ получения окисленного графита. / В. В. Авдеев, И. И. Бабич, А. К. Денисов, В. А. Сеземин, Н. Д. Логинов, В. А. Шкиров, С. Г. Ионов, И. Ю. Мартынов, Н. Е. Сорокина. - №97106257/25; Заявл. 16.04.97; Опубл. 20.09.98

2. А. с. 2090498 Россия, МКИ 6 С01В31/04. Способ получения окисленного графита. / В. В. Авдеев, И. И. Бабич, А. К. Денисов, В. А. Сеземин, Н. Д. Логинов, И. Ю. Мартынов, Н. Е. Сорокина, И. В. Никольская, Л. А. Манякина. - №96103479/25; Заявл. 22.02.96; Опубл. 20.09.97

3. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. –М., Химия, 1973, 752 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Горулёв С.Б. – студент гр. ТНВ-22, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время композиционные материалы находят все более широкое применение в промышленности. Многообразие связующих материалов и наполнителей позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур и другие свойства композита.

Широкое применение нашли полимерные композиционные материалы с терморасширенным графитом в качестве наполнителя. Терморасширенный графит – материал, получаемый обработкой графита различными окислительными смесями и последующим расширением полученного соединения при повышенной температуре (термоударом). Отличительной особенностью такого материала является пластинчатая структура с развитой поверхностью.

На поверхности терморасширенного графита существуют различные функциональные группы, которые могут химически и физически взаимодействовать со связующим веществом, обеспечивая совместную работу наполнителя и полимерного связующего. Функциональные группы на поверхность графита можно «привить» используя различные окислительные смеси и регулируя температуру расширения. Такими функциональными группами могут быть гидроксильные, эфирные, карбоксильные, карбонильные и другие.

В данной работе в качестве окислительных систем для получения расширенного графита применялись смеси $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$. Окисленный графит расширяли при температурах $650\text{ }^\circ\text{C}$ и $850\text{ }^\circ\text{C}$. Далее полученный расширенный графит смешивали с эпоксидной смолой марки ЭДП, добавляли отвердитель и выдерживали 8-12 часов. Готовый продукт – композитный материал приобрёл черный цвет.

В работе была изучена электропроводность полученных образцов. Образцы помещались в ячейку для измерения сопротивления, с помощью омметра замерялось сопротивление, затем образцы помещали под пресс и выдерживали при давлении $12,5\text{ кгс/см}^2$ в течение одной минуты. После прессования наблюдалось резкое снижение удельного сопротивления.

Было выяснено также, что электропроводность образцов зависит от концентрации наполнителя. В зависимости от содержания в них графита, удельное сопротивление менялось от $9 \cdot 10^{10}$ до $2,5\text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Список литературы:

1. Композиционные материалы: справочник. / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин. –М. Машиностроение, 1990. -512 с.
2. Физика углеграфитовых материалов. / С. В. Шулепов. –М. Металлургия, 1972. -256 с.
3. Диэлектрические свойства ПЭВД, наполненного терморасширенным графитом. / Л. С. Семко, А. Н. Алексеев, И. Г. Черныш, Р. Е. Попов. // Пласт. Массы, 1990, №2, с. 59.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА С НИЗКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ РАСШИРЕНИЯ

Селицкая Н. В. – студентка гр. ТНВ-21, Винокуров В.М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Действующими в настоящее время нормами предусматривается оборудование кабельных сооружений системами автоматического обнаружения и тушения пожара. Однако в критических ситуациях возможны отказы отдельных элементов автоматического пожаротушения либо при развитии аварии возможна потеря напряжения на собственные нужды, в том числе на питание пожарных насосов и электроприводов задвижек подачи воды

к месту возникновения пожара. В связи с этим все отчетливее проявляется тенденция использования для повышения пожарной безопасности различных объектов так называемой пассивной защиты с помощью специальных составов терморасширяющегося типа. Такие составы, благодаря высокой их эффективности, нашли широкое применение в мировой практике. Под воздействием пламени (или теплового удара) терморасширяющиеся покрытия резко в десятки раз увеличиваются в объеме с образованием слоя пены, имеющей низкую теплопроводность и высокую устойчивость по отношению к огню. Образующийся слой пены покрывает защищаемые поверхности, заполняет щели и отверстия, изолируя очаг пожара. Эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от пожаров достаточно нанесения очень тонких покрытий толщиной от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров, а под действием огня они превращаются в слои пены толщиной в несколько сантиметров.

Существуют различные типы огнезащитных материалов, многие из них изготавливаются на основе силикатов (в частности, жидкого стекла). Они сравнительно дешевы, однако требуют нанесения покрытий значительной толщины. На их основе трудно получить гибкие покрытия, что важно при защите гибких кабелей. Они размокают при повышенной влажности, пересыхают при низкой влажности и поэтому являются сравнительно недолговечными – гарантированный срок их эксплуатации составляет от года до пяти лет.

Другой класс огнезащитных материалов представлен составами более дорогими, изготовленными, как правило, на основе полифосфатов или окисленных графитов. Они отличаются высокой эффективностью, экологической безопасностью при нанесении, не выделяют вредных веществ под действием огня и не образуют токсичных соединений в присутствии других веществ и факторов, что позволяет защитить различные объекты от пожара без ухудшения экологической обстановки. Именно из таких материалов достаточно наносить покрытия толщиной в доли миллиметра. Они обладают хорошей адгезией к полимерным оболочкам кабелей, металлическим, деревянным поверхностям, позволяют получать гибкие покрытия, отличаются достаточно высокой водо- и атмосферостойкостью, долговечностью.

Для получения окисленного графита с низкими температурами расширения проводим последовательную обработку графита азотной и уксусной кислотами. Перед сушкой продукт промывают органическим веществом, с целью получения продукта с высоким объемным коэффициентом вспучивания, пониженной температурой начала расширения. В качестве органических веществ были использованы диметилформамид, диметилсульфоксид, глицерин, толуол. На данный момент лучший результат получен при использовании глицерина.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИПСОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ БРУСИТА

Тонких Е.Н., Литовченко Д.В. - студенты гр. ТНВ-21,
Маноха А.М. – к.т.н., ст. преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

К магнезиальным вяжущим материалам относятся тонкомолотые порошки, содержащие оксид магния (MgO). В отличие от цементов, затворяемых водой, магнезиальные вяжущие вещества более активно проявляют свои свойства при затворении растворами солей. Наиболее часто в качестве затворителей используются растворы хлорида и сульфата магния, иногда с целью повышения водостойкости получаемого магнезиального камня вместе с хлоридом магния вводят добавки сульфатов железа и алюминия, растворимых фосфатов, карбамида и др.

Достоинствами магнезиальных вяжущих веществ являются: высокая механическая прочность, низкая теплопроводность, высокая прочность сцепления с органическими заполнителями. Основной причиной сдерживающей широкое применение магнезиальных

вяжущих в нашей стране является недостаточный объем производства каустического магнезита и каустического доломита.

Для условий Алтайского края особо актуальным является исследование гипсомагнезиальных композиций, т.к. широко распространенные в Кулундинской степи мергелистые породы, залегающие в донных отложениях высохших озер, представляют собой смесь карбонатов кальция и магния (в виде доломита и магнезита), гипса и глинистых компонентов.

Ранее в литературе приводились данные по изучению свойств гипсомагнезиальных вяжущих веществ полученных путем механического смешения каустического брусита, и строительного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), марки Г-5 в различных процентных соотношениях [1,2].

В настоящей работе предложено проводить совместный обжиг сырьевой смеси, состоящей из брусита Кульдурского месторождения и гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре 450°C . Температура обжига была выбрана на основании выполненного дифференциально-термического анализа брусита Кульдурского месторождения [2], согласно которому гидроксид магния разлагается по реакции: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 450°C . Известно, что разложение гипса проходит в две стадии:

1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ при температуре $110-160^\circ\text{C}$;

2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 385°C , при этом образуется так называемое ангидритовое вяжущее, которое медленно схватывается и твердеет по сравнению с полуводным гипсом, но имеет повышенную водостойкость и прочность при сжатии [3].

Смеси для обжига, состоящие из двухводного гипса и брусита, готовились путем совместного сухого помола в шаровой мельнице (содержание компонентов в смеси варьировалось от 0 до 100 %, с интервалом 10 %). Обжиг осуществлялся в электрической муфельной печи при температуре $450 \pm 10^\circ\text{C}$. Из полученного смешанного вяжущего, формовались образцы в виде кубиков размером $2 \times 2 \times 2$ см. В качестве растворов затворения использовали: MgCl_2 ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$), MgSO_4 ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$) и воду. Образцы твердели в воздушно-сухих условиях. По истечению 7,14 и 28 суток их подвергали испытаниям на прочность при сжатии.

Согласно испытаниям смешанных гипсомагнезиальных вяжущих в возрасте 7 суток было установлено, что прочность при сжатии практически всех составов с использованием в качестве раствора-затворителя MgSO_4 выше, чем в случае применения MgCl_2 и воды. Наилучшие показатели имели составы: 80 % брусита – 20 % гипса, затворитель MgSO_4 , прочность при сжатии 20,33-22,10 МПа, 70 % брусита – 30 % гипса, затворитель MgSO_4 , прочность при сжатии составила 15,00-17,75 МПа.

В настоящее время для полученных составов разрабатываются пути повышения водостойкости, путем введения различных добавок, а также изучаются продукты гидратации методом дифференциально-термического и рентгенографического анализов.

Список литература:

1. Маноха А.М. Изучение свойств смешанных магнезиальных вяжущих на основе брусита / А.М. Маноха, Е.Н. Гущина, И.Г. Сутула // Ползуновский вестник. – 2006. - №2-2. – С. 217-220.

2. Козлова В.К. Свойства магнезиальных вяжущих на основе брусита / В.К. Козлова, А.М. Маноха, Е.Н. Гущина, И.Г. Сутула // Труды XIII Международного семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2006. – Т.1. – С. 47-48.

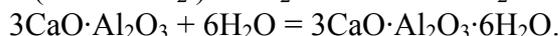
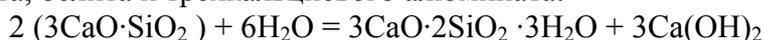
3. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы–М.: Стройиздат, 1986.– 688 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

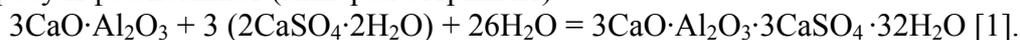
Татаркина Л.Ю. – студентка гр. ТНВ-21, Батуева М.А. – аспирант,
Манюха А. М. – к.т.н., ст. преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество (состоящее в основном из силикатов кальция), получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с добавкой (3-5 %) гипса. Клинкер получают обжигом сырьевой смеси, состоящей в основном из известняка и глины, при температуре около 1450 °С. Небольшая добавка гипса регулирует сроки схватывания.

Сразу после затворения цемента водой начинаются химические реакции – гидратация алита, белита и трехкальциевого алюмината:



В свою очередь гипс, введенный в цемент при помоле, так же играет роль активной составляющей, при затворении цемента водой он связывает трехкальциевый алюминат в гидросульфат алюмината (минерал этtringит):



Первичное образование этtringита в начальной фазе гидратации вызывает положительный эффект регулирования схватывания, однако в процессе службы бетона позднее образование этtringина под воздействием различных факторов окружающей среды является одной из главных причин уменьшения прочности бетонов вплоть до их разрушения [2]. В мировой практике вместо гипса в качестве добавок замедлителей схватывания применяют лигносульфонаты, углеводы – глюкоза, сахароза и др. [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавок на свойства портландцементного клинкера Голухинского цементного завода, а именно на сроки схватывания. Сроки схватывания определялись в соответствии с ГОСТ 310.3, а также по методике испытаний вяжущих веществ в малых образцах [4]. В качестве добавок замедляющих схватывание использовали лимонную кислоту, и природный доломит Таензинского месторождения. Добавку лимонной кислоты предварительно растворяли в воде. Доломит совместно мололи с портландцементным клинкером в шаровой мельнице.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сроки схватывания портландцементного клинкера с различными добавками

Добавка	Количество введенной добавки, % от массы клинкера	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин
Лимонная кислота	0,01	19	23
	0,05	29	41
	0,1	27	38
	1,0	44	67
Доломит	20,0	167	206

Таким образом, при введении вместо гипсового камня доломита в количестве 20 % от массы вяжущего сроки схватывания растягиваются до времени установленного ГОСТом для портландцемента. Введение лимонной кислоты также увеличивает сроки схватывания. В настоящее время изучается влияние перечисленных выше и других добавок на pH среды при затворении цемента водой, прочностные свойства затвердевшего цементного камня, а также исследуются продукты гидратации дифференциально-термическим методом анализа.

Список литературы:

- 1 Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы –М.: Стройиздат, 1986.–688 с.

2 Козлова В.К. Пути повышения долговечности бетонов / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, А.В. Вольф, Д.С. Семин // Труды XIII Международного семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2006. – Т.1. – С. 111-114.

3 Козлова В.К. Оценка эффективности добавок, замедляющих схватывание цементного теста / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, А.В. Вольф // Ползуновский вестник. – 2006. - №2-2. – С. 230-233.

4 Бут Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1973. – с. 504.

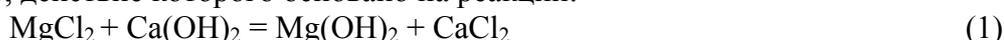
ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ

Романова А.Н.- студентка гр. ТНВ-21, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Оксид магния с различной степенью активности получают из водных растворов, содержащих соли магния, осаждением гидроксида, карбоната или основного карбоната магния с последующей их термической обработкой, а также методом термогидролиза хлорида магния.

Настоящее исследование посвящено изучению условий осаждения гидроксида магния из природных хлормagneйных растворов, получаемых в процессе комплексной переработки минерального сырья Кулунды – сгущенных хлормagneйных рассолов.

Осадителями гидроксида магния служат: гидроксид щелочного металла, аммиачная вода, известковое молоко, обожженный доломит или жженая известь, моноэтаноламин и другие реагенты. Наиболее распространенным и относительно дешевым осадителем является известковое молоко, действие которого основано на реакции:



Вследствие того, что растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, равная при 25 °С 0,019 г/л, значительно меньше, чем растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1,6 г/л), реакция (1) идет в сторону образования гидроксида магния.

Особенностью процесса осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является образование осадка в коллоидной форме, что сильно затрудняет его отстаивание, фильтрование и промывку. Для получения легко фильтрующего осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ необходимо создать условия для медленной его кристаллизации при малом пересыщении раствора и относительно небольшом количестве центров кристаллизации.

К факторам, влияющим на структуру и свойства осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, относятся: скорость осаждения, концентрация ионов магния в перерабатываемом растворе и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в осадителе, температура среды и интенсивность перемешивания.

В настоящей работе изучение процесса осаждения гидроксида магния осуществляли по методу планирования эксперимента Бокса и Уилсона, позволяющему при сравнительно малом числе экспериментов получать формальное описание процесса в виде полиномиального уравнения регрессии, адекватно интерпретирующего процесс в интервале заданных значений параметров осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Поиск оптимальных условий осаждения вели, основываясь на предположении, что исследуемые характеристики продукта осаждения – коэффициент фильтрации K_f (Y_1) и объем V_0 конечного отстоя осадка гидроксида магния (Y_2) связаны с независимыми параметрами процесса ($X_1 - X_4$) выражением:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4). \quad (2)$$

В качестве независимых переменных приняты:

- X_1 – концентрация MgCl_2 в растворе;
- X_2 – температура процесса осаждения;
- X_3 – время приливания осадителя к хлормagneйному раствору;

- X_4 – избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Независимые переменные закодированы в границах двух уровней, отвечающих следующему условию:

$$-1,414 < X_i < +1,414, \quad (3)$$

где $i=1-4$; $(-1,414)$ и $(+1,414)$ – звездные плечи.

В таблице 1 приведены интервалы варьирования параметров процесса (ΔZ_j) и уровни исследования (Z_i).

Таблица 1

	$Z_1, \%$ MgCl_2	$Z_2, ^\circ\text{C}$	$Z_3, \text{мин.}$	$Z_4, \%$
Z_0	11,9	42	35	25
ΔZ_j	4,9	14	7	25
+1	16,8	56	42	50
-1	7,0	28	28	0
+1,414	23,8	80	60	112
-1,414	4,9	20	20	29

Осаждение проводили, приливая из бюретки известковое молоко, содержащее 12,5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, к хлормagneиевому раствору, находящемуся в термостате при заданной температуре, непрерывно перемешивая с помощью мешалки в течение заданного времени. Определение коэффициента фильтрации проводили на установке, состоящей из стеклянного фильтра Шотта с известной поверхностью фильтрации, соединённого с колбой Бунзена. С помощью водоструйного насоса под фильтром создаётся разрежение, которое измеряется U-образным манометром. Коэффициент фильтрации осадка определяется по формуле Дарси.

По полученным экспериментальным данным на ЭВМ рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии, которые имеют вид:

$$Y_1 \cdot 10^5 = 0,882 + 0,217X_4 - 0,184X_1^2 + 0,301X_2^2 - 0,144X_3^2 - 0,294X_4^2 \quad (4)$$

$$Y_2 = 64,65 + 15,544X_1 + 2,104X_2 + 1,718X_3 + 2,561X_4 + 3,281X_1X_2 + 2,344X_2X_3 - 3,469X_2X_4 - 7,314X_2^2 - 5,313X_3^2 + 9,691X_4^2 \quad (5)$$

Полученные результаты представлены в виде таблиц и графиков зависимости K_f и V_0 от переменных параметров процесса осаждения.

Анализ экспериментальных данных показал, что сравнительно быстро отстаивающийся осадок гидроксида магния можно получить из разбавленных растворов (5-8 % MgCl_2) при быстром сливании реагентов и избытке известкового молока, равном 25%. При этом температура не оказывает заметного влияния на седиментационные свойства $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Однако она влияет на его фильтрующие свойства. Коэффициент фильтрации принимает максимальное значение, равное $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{мм.вод.ст.с})$, при содержании MgCl_2 в растворе 12 %, времени смешения реагентов 35 мин. как при относительно высокой температуре (80 °C), так и сравнительно низкой (20 °C). При других температурах K_f уменьшается.

Определение влагосодержания отфильтрованного и промытого осадка гидроксида магния показало, что влажность его во всех случаях выше 70 %; она уменьшается с повышением температуры процесса осаждения и концентрации MgCl_2 в растворах.

В работе выполнен термический и термогравиметрический анализ продуктов осаждения, на основании которого сделан вывод о том, что избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находится в осадке в свободном состоянии. В условиях проведения эксперимента и при нагревании исследуемых образцов до 900 °C в процессе фазового анализа их на дериватографе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не взаимодействует ни с компонентами природного хлормagneиевого раствора, ни с образующимся при осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ хлоридом кальция.

Результаты исследования седиментационных и фильтрующих свойств осадков гидроксида магния, полученных при различных условиях осаждения, следует учитывать при обосновании технологической схемы получения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и оксида магния на его основе с различной степенью активности.