

Министерство образования и науки Российской Федерации

Алтайский государственный технический
университет им. И.И.Ползунова



НАУКА И МОЛОДЕЖЬ

3-я Всероссийская научно-техническая конференция
студентов, аспирантов и молодых ученых

СЕКЦИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ПОДСЕКЦИЯ

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Барнаул – 2006

ББК 784.584(2 Рос 537)638.1

3-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и молодежь". Секция «Химические технологии». Подсекция «Технология неорганических веществ» / Алт.гос.техн.ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2006. –12с.

В сборнике представлены работы научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, проходившей в апреле 2006 г.

Организационный комитет конференции:

Максименко А.А., проректор по НИР – председатель, Марков А.М., зам. проректора по НИР – зам. председателя, Арзамарсова А.А. инженер Центра НИРС и молодых учёных – секретарь оргкомитета, Вихарев А.В., декан факультета химических технологий АлтГТУ – руководитель секции «Машиностроительные технологии и оборудование», Балашов А.В. – редактор.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кондрашина Н.О. – студентка гр. ТНВ-11

Чернов М.П. – к.т.н., доцент

Тройные соединения внедрения графита представляют интересный класс материалов с набором специфических свойств. Наиболее значимыми из них являются: низкая температура начала терморасширения, высокий коэффициент терморасширения при относительно низкой температуре. Тройные соединения внедрения с таким набором свойств обеспечивают высокую огнетушащую и огнезащитную эффективность средств противопожарной обороны.

В настоящей работе были исследованы адсорбционные свойства терморасширенных графитов, которые получали терморазложением тройных соединений внедрения графита при температурах 500 °С и 900 °С. В качестве матрицы для внедрения серной, уксусной, фосфорной кислот использовался нитрат графита, который получали окислением природного графита марки ГТ концентрированной азотной кислотой.

Адсорбционная способность терморасширенных графитов изучалась в системе ТРГ – ПАВ. В качестве ПАВ были использованы промышленные образцы моющих средств БЖ-40 и «Транснефть». Для адсорбции использовались растворы концентрацией ниже ККМ.

По полученным результатам были построены изотермы адсорбции для различных образцов углеродных материалов. Адсорбционная способность образцов находится в пределах 170 мг/г.

Установлено, что температура терморасширения не оказывает заметного влияния на адсорбционную способность углеродных материалов, что позволяет снизить электропотребление на терморасширение по сравнению с бинарными интеркаллированными соединениями.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОНДЕНСАТОВ СОКОВОГО ПАРА

Кунц В.П. – студентка гр. ТНВ-12

Чернов М.П. – к.т.н., доцент

Винокуров В.М. –к.х.н., доцент

При упаривании неорганических солей, в результате конденсации сокового пара образуется так называемый условно чистый конденсат. Такой конденсат можно добавлять в питательную воду котлов ТЭЦ, что может значительно снизить затраты на водоподготовку, а также на предварительный нагрев питательной воды.

В настоящее время требования к качеству питательной воды повышаются: более жестко ограничивается содержание питательных примесей, расширяется список регламентируемых соединений. В промышленности особо следует обращать внимание на предотвращение загрязнения парового конденсата, продуктами химической технологии, имея в виду, что в барабане котла (при 250°С) в результате химических взаимодействий возможно образование вторичных нежелательных соединений.

В настоящей работе изучены физико-химические свойства конденсата сокового пара с производства сульфата натрия.

С применением ряда физико-химических методов, определены примеси, которые присутствуют в конденсате. Выявлены причины их появления. Высказано предположение о роли этих компонентов в образовании нежелательных соединений в барабане котла. Предложены способы очистки конденсата.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Антонова А.Г. – студентка гр. ТНВ-11

Чернов М.П. – к.т.н., доцент

В последнее время большое внимание внедрению в различные сферы деятельности человека соединений внедрения в графит. Эти соединения получают обработкой графитов

сильными кислотами в присутствии окислителей. На практике наибольший интерес проявляется к низкоплотному углеродному материалу – терморасширенному графиту (ТРГ), который получают термоударной обработкой соединений внедрения в графит, а точнее их остаточных соединений.

Обладая рядом уникальных свойств (низкая плотность, относительно высокая удельная поверхность) ТРГ может быть применен в качестве эффективного адсорбента с регулируемыми свойствами.

В настоящей работе приводятся данные по влиянию условий получения низкоплотных углеродных материалов на адсорбционную способность по отношению к метиловому оранжевому.

Для изучения адсорбции использовались образцы ТРГ, полученные с различными окислителями ($K_2Cr_2O_7$; $(NH_4)_2S_2O_8$; H_2O_2 ; $KMnO_4$; HNO_3) с гидролизом и без. Изучено влияние номера ступени внедрения на адсорбционные свойства ТРГ.

По результатам исследований построены изотермы адсорбции, которые по характеру начального участка относятся к ленгмюровскому типу. Это может указывать на высокое сродство молекул метилового оранжевого к поверхности и преимущественное плоское расположение их на поверхности.

Адсорбционная способность, полученных образцов ТРГ, по метиловому оранжевому находится в диапазоне от 0,27 ммоль/г до 0,33 ммоль/г.

ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ОЗЕРА КУЧУК

Соболев А. А. - студент гр. ТНВ-12

Зацепин В. В. – к.т.н., доцент

В процессе промышленного использования озерных месторождений минеральных солей необходимо учитывать условия их формирования и эволюционного развития. Кучукское месторождение минеральных солей, которое представляет собой открытую для внешнего воздействия сложную водно-солевую систему, с донными отложениями солей, претерпевает непрерывные изменения в процессе еще незавершенного развития.

В процессе эволюционного развития в аридных условиях минеральные озера сульфатного типа проходят три стадии развития: подготовительную, самосадочную и "сухого" озера.

На подготовительной стадии происходит постепенное повышение концентрации растворенных солей в рапе и выделение в осадок труднорастворимых солей в результате процессов метаморфизации.

Первая стадия завершается насыщением рапы легкорастворимыми солями. Последовательность кристаллизации солей на самосадочной стадии развития озер сульфатного типа обусловлена составом рапы и физико-химическими свойствами солей ($NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ и др.). Сульфат натрия характеризуется высоким температурным коэффициентом растворимости, и он кристаллизуется в осенне-зимний период в виде мирабилита. Хлорид натрия частично может кристаллизоваться зимой в виде гидрогалита, но с повышением температуры рапы быстро растворяется. Так как температурный коэффициент растворимости хлорида натрия небольшой, то кристаллизуется галит в изотермических условиях при испарении воды в летнее время. Хлорид магния на данном этапе развития является невыпадающим компонентом, хотя часть Mg^{2+} при дальнейшем концентрировании рапы может связываться с SO_4^{2-} (астраханит, эпсомит и др.).

В начале кристаллизация галита происходит эпизодически, в наиболее засушливые годы, когда уровень рапы понижается и она становится насыщена относительно хлорида натрия. При увеличении уровня рапы выпавший галит растворяется. Дальнейшее концентрирование рапы приводит к постоянной садке галита, в летний период, который не растворяется и формирует покровный слой, изолирующий донные отложения солей (мирабилита-стеклеца) от поверхностной рапы. В перспективе к такому состоянию придет озеро Кучук, только не известно за какой период времени. Анализ многочисленных

исследований [1] по прогнозированию гидрохимического режима озера Кучук показал, что они не подтвердились в краткосрочный и долгосрочный перспективе, хотя учитывались при этом материалы по геологии, гидрогеологии, гидрохимии, гидрологии, климату, антропогенному влиянию и пр.

Необходимость таких прогнозов связана с тем, что озеро Кучук является сырьевой базой для производства сульфата натрия, который периодически извлекают из рапы озера, а восстановление его концентрации в жидкой фазе происходит за счет растворения и плавления донных отложений мирабилита.

Считаем, что надежность предсказаний пути дальнейшего развития озера Кучук будет зависеть от успехов в области прогнозирования климата в данном регионе.

Общее представление о физико-химических процессах протекающих в озере дает равновесная диаграмма системы Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O .

С помощью этой диаграммы нами был проведен анализ данных состава поверхностной рапы за период изучения озера Кучук [2,3] (с 1930 года), который показал что, не смотря на значительные колебания уровня озера, точка состава рапы находится в поле кристаллизации галита. Это свидетельствует о том, что в озере за этот период времени сохранялось постоянство путей кристаллизации солей и многочисленные внешние воздействия на его водно-солевую систему не вывели ее из равновесного состояния.

Список литературы:

1. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук./ Под ред. Е. Е. Фроловского. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001. – 444 с.
2. Шихеева Л. В., Зырянов В. В. Сульфат натрия. Свойства и производство. Л.: Химия, 1978. – 240 с.
3. Пашинин Н. И., Эдигер В. Г. Гидрохимический режим минеральных озер Кулундинской низменности. // Тр. ин-та/ Алт. политехн. институт им. И. И. Ползунова – 1976. – Вып. 57. – 32 – 59 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МИРАБИЛИТА

Соболев А. А. - студент гр. ТНВ-12

Зацепин В. В. – к.т.н., доцент

Озеро Кучук является крупнейшим месторождением минеральных солей. Его рапа по химическому составу относится к сульфатному типу и содержит сульфат натрия, хлорид натрия, хлорид магния и другие соли, а в донных отложениях имеется линза мирабилита-стеклеца средней мощностью около 2,5 м.

С 1960 года ведется добыча сульфата натрия из рапы геотехнологическим способом. Суть его заключается в выделении мирабилита зимой из рапы озера политермическим методом в садочном бассейне, в качестве которого используется озеро Селитренное. Обессульфаченная рапа сбрасывается обратно в озеро Кучук, а пласт образовавшегося мирабилита подвергается заводской переработке с получением сульфата натрия.

Восстановление извлекаемого из рапы сульфата натрия происходит за счет извлечения его из линзы мирабилита-стеклеца. Каков механизм извлечения сульфата натрия из мирабилита-стеклеца до сих пор не имеет однозначного толкования. Установлено, что мирабилит-стеклец также как и новосадка диффузионно растворяется в рапе [1] и препятствовать этому процессу может только слой покровных отложений, который состоит из ила, галита, тенардита. Если произойдет полная изоляция линзы мирабилита-стеклеца, то существующим способом извлекать сульфат натрия будет проблематично.

Другие авторы [2] предполагают, что мирабилит-стеклец инконгруэнтно плавится и результатом этого процесса является образование тенардита в слое покровных отложений, чему способствует находящийся в нем галит, который понижает температуру перехода мирабилита в тенардит. Следствием этого будет рост мощности покровных отложений на

линзе мирабилита-стеклеца, что приведет к невозможности извлечения сульфата натрия существующим способом.

Для уточнения механизма извлечения сульфата натрия из мирабилита-стеклеца нами проведены исследования скорости растворения мирабилита в воде.

Исследования проводились в неподвижном слое мирабилита. Растворению подвергались таблетки, полученные путем прессования при давлении 10 МПа свежеприготовленного мирабилита. Размер таблеток $d = 7,5$ мм, $h = 6-8$ мм. Растворение проводилось в стакане. По истечении отведенного времени таблетки извлекались и взвешивались, а раствор анализировался на содержание SO_4^{2-} по общепринятой методике весовым методом [3]. Достоверность анализа контролировалась путем сравнения потери массы таблеток и концентрации SO_4^{2-} в растворе. Данные по растворению мирабилита в воде приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Константы скоростей растворения мирабилита в воде (см/мин)

Т, °С	τ, мин				
	5	15	30	45	60
10	0,0379	0,0284	0,0237	0,0200	0,0174
15	0,0442	0,0342	0,0257	0,0221	0,0194

Полученные данные позволяют уточнить долю сульфата натрия перешедшего в рапу озера Кучук из твердой фазы донных отложений мирабилита путем его растворения.

Список литературы:

1. Здановский А. Б. Галургия. – Л.: Химия, 1972. - 528 с.
2. Изучение и прогнозирование режима озера Кучук. Отчет о НИР/ Алт. политехн. институт им. И. И. Ползунова. № ГР 01870075070; инв. № 02890032839. – Барнаул. 1988. - 79 с.
3. Методы анализа рассолов и солей/ Под ред. М. Г. Валяшко и др. Тр. ин-та/ ВНИИГ. – 1950. – Вып. 22. - 158 с.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЗАТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Акимова И.В. – студентка гр. ТНВ-12

Жуйкова О.С. – студентка гр. ТНВ-12

Маноха А.М. – ассистент

Козлова В.К. – д.т.н., профессор

Магнезиальные вяжущие вещества это воздушные вяжущие, твердеющие и длительно сохраняющие свою прочность на воздухе. Минеральным сырьем для них могут служить: магнезиты ($MgCO_3$), доломиты ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), а также бруситы ($Mg(OH)_2$).

Несомненными достоинствами магнезиальных вяжущих веществ являются: высокая механическая прочность при быстром ее нарастании в начальный период твердения, повышенные показатели прочности при изгибе, плотная структура затвердевшего магнезиального камня при невысокой истинной и средней плотности, низкая теплопроводность, высокая прочность сцепления с заполнителями при изготовлении магнезиальных бетонов и растворов, а также экологическая чистота и декоративность.

Основными сдерживающими факторами широкого внедрения магнезиальных вяжущих веществ в настоящее время являются небольшой объем производства каустического доломита, каустического магнезита и каустического брусита, а также высокая стоимость и дефицитность солей магния.

Нами была изучена возможность применения в качестве раствора-затворителя NH_4Cl .

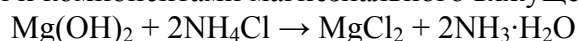
Для исследования влияния вида затворителя на прочность магнезиальных вяжущих веществ из теста нормальной густоты были подготовлены образцы-кубики с размером ребра 2 см. В качестве вяжущих веществ использовали каустический брусит, полученный обжигом Кульдурского брусита при температуре 450 °С и каустический магнезит, в качестве затворителей растворы $MgCl_2$ (20 %) и NH_4Cl (20 %).

Физико-механические испытания показали, что прочность магнезиального камня, полученного при затворении каустического брусита и каустического магнезита раствором NH_4Cl , отличается незначительно от прочности магнезиального камня с использованием раствора MgCl_2 (таблица 1).

Таблица 1 – Прочность при сжатии магнезиального камня, в зависимости от вида затворителя

Вяжущее	Затворитель	Прочность при сжатии (7 суток), МПа
каустический магнезит	MgCl_2	39,3
каустический магнезит	NH_4Cl	32,5
каустический брусит	MgCl_2	32,5
каустический брусит	NH_4Cl	16,4

Данное обстоятельство можно объяснить протеканием химической реакции между раствором хлорида аммония и компонентами магнезиального вяжущего вещества [1]:



Согласно реакции, при затворении магнезиального вяжущего вещества раствором NH_4Cl , гидроксид магния растворяется в растворе NH_4Cl , с образованием MgCl_2 , который в свою очередь участвует в образовании продуктов гидратации магнезиального камня.

Кроме того, хочется отметить, что затворитель NH_4Cl может быть использован при затворении гидратированного магнезиального вяжущего.

Известно, что контакт MgO с влажным воздухом приводит к частичной гидратации, при этом поверхность частиц магнезиального вяжущего покрывается защитной пленкой, вследствие чего его активность падает, а снижение доли реакционноспособного MgO приводит к резкому снижению прочности магнезиального вяжущего [2]. В этом случае, по нашему мнению, применение раствора NH_4Cl или комплексного затворителя, состоящего из MgCl_2 с добавкой NH_4Cl , позволит растворить защитную гидратную пленку $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности частиц и получить магнезиальный камень достаточной прочности.

Список литературы:

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. – 3-е изд. – М.: Химия, 1994. – 592 с.
2. Корнеев В.И., Сизоненко А.П., Медведева И.Н., Новиков Е.П. Особобыстротвердеющее магнезиальное вяжущее. Часть 1 // Цемент. 1997. - № 2. – С.25-28.

СИНТЕЗ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА В УСЛОВИЯХ МИНИМАЛЬНОГО ИЗБЫТКА РЕАГЕНТОВ

Каркавина Я.Г. – студентка гр. ТНВ-12
Винокуров В.М. - к.х.н., доцент

Бисульфат графита (БГ) является важным исходным продуктом для получения расширенного графита (РГ). Известные способы синтеза БГ основаны на внедрении серной кислоты в графит под воздействием химических окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3). В большинстве случаев синтез ведут в условиях значительного избытка серной кислоты и химического окислителя, что связано с неэффективным их использованием и потерями. Это послужило причиной для более глубокого исследования процессов синтеза БГ в условиях минимального избытка реагентов.

В основу расчета расхода реагентов была положена реакция получения БГ первой степени:



Методом планирования четырехфакторного эксперимента изучено влияние следующих факторов: температуры (в интервале 20-60°C), концентрации HNO_3 (56-100%), концентрации H_2SO_4 (94-100%), избыток H_2SO_4 (в 1-2,4 раза) на свойства БГ. Продукт реакции подвергали гидролизу в течение 20 минут, отмывали до нейтральной реакции и сушили при температуре 50°C.

Для синтезированных образцов БГ в качестве функции отклика изучены: увеличение массы графитового продукта; коэффициент расширения; насыпная плотность; адсорбционная способность.

Удовлетворительные результаты получены для образцов синтезированных при использовании концентрированных кислот.

С помощью ЭВМ рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии.

В работе показана возможность получения БГ с низким расходом реагентов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ НАДСЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Перепелица Н.М. – студентка гр. ТНВ-12

Винокуров В.М. - к.х.н., доцент

В настоящее время достаточно полно изучен процесс получения соединений внедрения графита (СВГ) в присутствии различных окислителей (солей и газов). Установлены редокс-потенциалы окислительных агентов. Изучены продукты взаимодействия. Показана взаимосвязь условий синтеза СВГ и свойств пенографита. В то же время процесс взаимодействия серной кислоты с графитом в присутствии надсерной кислоты в качестве окислителя экспериментально мало изучен, что вызывает интерес.

В работе экспериментально определён редокс-потенциал системы $C-H_2S_2O_8-H_2SO_4$. Измерения проводили с помощью платинового электрода, помещённого в ячейку с анализируемым раствором. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод с насыщенным раствором хлорида калия. Потенциал фиксировали с помощью УЛК "Химия" с точностью до 0,001 В.

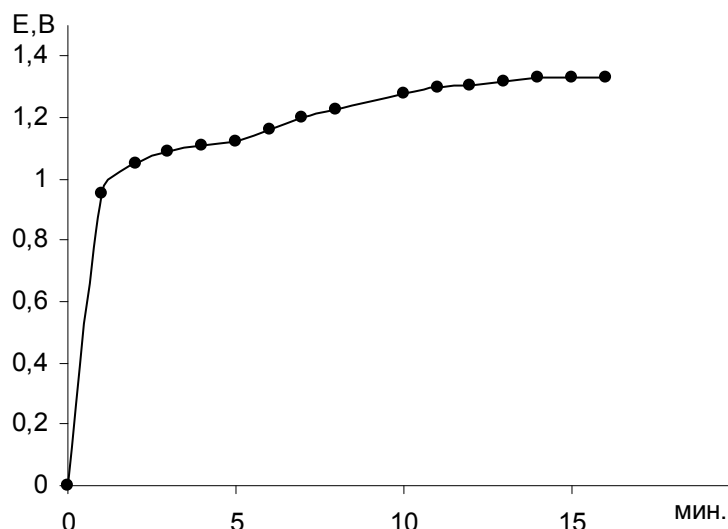


Рисунок-1 Зависимость редокс-потенциала системы $C-H_2S_2O_8-H_2SO_4$ от времени интеркалирования графита.

Нормальный окислительный потенциал $S_2O_8^{2-}$ по отношению к водороду равен 2,0 В (справочная величина). Полученные результаты измерений показывают редокс-потенциал системы 1,332 В, что ниже справочной величины, но достаточно для получения бисульфата графита первой степени внедрения. Уравнение реакции получения бисульфата графита первой степени внедрения имеет вид:



В результате взаимодействия реагентов не образуются побочные продукты реакции, отрицательно влияющие на процесс иетнеркалирования.

Таким образом, система $C-H_2S_2O_8-H_2SO_4$ вполне приемлема для получения СВГ первой степени, что имеет прикладное значение.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ГАЗОВОГО КОТЛА

Татаркина Л.Ю. – студентка гр. ТНВ-21

Курочкин В.А. – к.т.н., доцент

Многokратный рост цен на энергоносители в последние годы и спад промышленного производства привели к существенному увеличению энергозатрат на единицу продукции. Вследствие этого предприятия и организации, осознавая необходимость экономии энергоносителей, стали уделять этой проблеме пристальное внимание. На практике часто возникают задачи, когда нужно не только контролировать работоспособность приборов, но и в сжатые сроки получать данные для формирования отчетов об энергопотреблении.

Кроме этого не менее важной задачей является одновременное отслеживание параметров потребления газа и вырабатываемого тепла. Для решения ее было составлено следующее техническое задание:

1. Подобрать комплект оборудования для съема данных с приборов регистрации СПГ 761 и ТСРВ-02
2. Объединить приборы в единую информационно-измерительную сеть
3. Внедрить программное обеспечение для обработки и анализа результатов, включая различные варианты визуализации параметрических зависимостей импортированных данных.

Поставленная задача решалась путем подключения газового корректора и теплового счетчика, имеющих эксплуатационный интерфейс RS 232, к компьютеру. Для гальванической развязки они подсоединялись через конвертор USB/232. На программном уровне работоспособность системы поддерживалась комплексом «Взлет СП», который обеспечивал мониторинг основных параметров: расхода, давления, температуры и удельной теплоты сгорания потребляемого газа, вырабатываемой тепловой мощности, расхода, температуры и давления теплоносителя. Регистрируемые параметры объединялись и сохранялись в наборах, а также отображались на мнемосхеме узла учета и в виде графиков.

Проведенные усовершенствования позволили в реальном времени визуализировать параметрические зависимости между рассчитанным количеством тепла по потребляемому объему газа и реальным полученным количеством тепла в котле. Установлено, что на большинстве рабочих режимов расхождение между ними находится в пределах 7 % - 8 %, однако в процессе эксплуатации возникают ситуации, когда эта величина достигала 15 и более процентов. Таким образом, у потребителя появилась реальная возможность оперативно корректировать работу оборудования и экономить топливные ресурсы.

ОСАЖДЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МАГНИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ СОДОЙ

Горюк Е.Ю. - студентка гр. ТНВ - 11

Свит Т.Ф. – к.т.н., профессор

При получении основного карбоната магния (ОКМ) из растворов, содержащих хлорид магния, используют кальцинированную соду. Осаждение ОКМ ведут, приливая хлормagneиный раствор с концентрацией 150-160 г/л $MgCl_2$, к содовому раствору, содержащему 130-140 г/л Na_2CO_3 , при температуре 90 °С. Состав образующегося осадка приблизительно соответствует формуле $3MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$.

ОКМ образуется в виде частиц с размером 5-10 мкм и характеризуется очень малой скоростью осаждения (20 см в час) и фильтрования.

В литературе приводится описание способа получения карбоната магния путём взаимодействия водных растворов $MgCl_2$ и Na_2CO_3 , взятых в равных объемах с эквивалентными концентрациями (0,25-0,75 М) при обычной температуре. Полученную суспензию выдерживают в течение 24-48 часов без перемешивания. В результате формируется осадок в виде крупных гранул с хорошими седиментационными и фильтрующими свойствами. Описанный способ представляет особый интерес, так как

позволяет снизить расходы тепловой (на подогрев) и электроэнергии (на перемешивание) и существенно упростить стадии сгущения и фильтрования суспензии. Однако наши попытки воспроизвести предложенную технологию в лабораторных условиях не всегда приводили к желаемому результату.

Изучая вопрос получения ОКМ методом осаждения содовыми растворами, мы поставили две задачи:

1) изучить влияние различных факторов (состава исходных растворов, температуры и времени протекания процесса, скорости перемешивания суспензии) на свойства суспензии и ОКМ;

2) определить основные показатели процесса осаждения при замене исходного относительно чистого сырья на природное - сгущенные хлормагниевого рассолы минеральных озёр Алтайского края и природной соды-сырца Михайловского месторождения.

С целью определения оптимальных условий осаждения хорошо фильтрующего и легко отстаивающегося осадка ОКМ в процессе исследования меняли концентрации $MgCl_2$ в растворах от 5 до 24 %, Na_2CO_3 – от 5 до 20 %; температуру – от 20 до 80 °С и время осаждения от 20 до 60 минут. Осаждение проводили, приливая из бюретки хлормагниевого рассола к содовому раствору, находящемуся в термостате при заданной температуре, непрерывно перемешивая с помощью мешалки в течение заданного времени. Исследуемые характеристики – коэффициент фильтрации суспензии ОКМ (K_f) и объем конечного отстоя осадка (V_0). Определение коэффициента фильтрации проводили на установке, состоящей из стеклянного фильтра Шота 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.

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

Анализ результатов исследования показал, что оптимальными условиями образования осадка ОКМ с хорошими седиментационными и фильтрующими свойствами являются: при медленном смешивании реагентов (60 минут) концентрация в $MgCl_2$ растворах составляет 7-8 %, концентрация содового раствора – 12-14 % при температуре 80 °С; тот же эффект при быстром смешении реагентов (20 минут) достигается применением концентрированного хлормагниевого раствора (24 %), 15-20 %-ного раствора соды и температуре 20 °С. Определение влагосодержания отфильтрованного и промытого осадка ОКМ показало, что влажность его во всех случаях выше 70 %; она уменьшается с повышением температуры процесса осаждения и концентрации $MgCl_2$ в рассолах при содержании в содовых растворах 12-14 % Na_2CO_3 .

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОГИДРОЛИЗНЫМ СПОСОБОМ

Шарипова М.Ш. - студентка гр. ТНВ - 11

Свит Т.Ф. – к.т.н., профессор

Цель работы – исследование термогидролизного способа получения оксида магния дифференциально-термическим и термогравиметрическим методами анализа.

В настоящее время оксид магния получают из природного магнезита, доломита и морской воды. Неисчерпаемыми сырьевыми источниками для производства MgO являются природные растворы, содержащие соли магния: отбросные хлормагниевого раствора, образующиеся в производстве хлорида калия из карналлита, брома из природных рассолов и рапа минеральных озёр сульфатного типа. Из хлормагневых растворов MgO может быть получен путем осаждения гидроксида или основного карбоната магния с последующей

термической обработкой их, а также методом термического гидролиза хлорида магния ($MgCl_2$).

Основной стадией производства MgO по методу термического гидролиза является дегидратация хлормagneйевых растворов и выделяющихся в процессе выпаривания их кристаллогидратов хлористого магния, сопровождающейся разложением $MgCl_2$ под действием паров воды при повышенных температурах.

Известно, что обезвоживание $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ происходит с образованием гидроксихлорида магния $MgOHCl$, который выше $500\text{ }^\circ C$ разлагается на MgO и HCl . Выделяющаяся при полном разложении химически чистого бишофита газовая фаза составляет $80,2\%$ от его массы, причем, $55,2\%$ – H_2O , $44,8\%$ – HCl .

В литературе нет данных, характеризующих кинетику процесса разложения продуктов гидролиза хлорида магния с образованием MgO . В данном сообщении приводятся результаты исследования этого процесса.

В работе использовали химически чистый бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и природные хлормagneйевые рассолы, образующиеся в процессе комплексной переработки рапы минеральных озёр Алтайского края, содержащие $21,53\%$ $MgCl_2$, $1,58\%$ хлорида натрия и $1,81\%$ сульфата магния. Выпариванием рассола получали природный бишофит, который затем подвергали обезвоживанию в токе нагретого воздуха, содержащего пары воды, при температурах $350 - 450\text{ }^\circ C$.

Термогравиметрический анализ бишофита и продуктов его переработки показал следующее. При нагревании $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ он инконгруэнтно плавится ($116,7\text{ }^\circ C$) и обезвоживается. До температуры $180\text{ }^\circ C$ существует $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, до $240\text{ }^\circ C$ – $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, до $295\text{ }^\circ C$ – $MgCl_2 \cdot H_2O$. Удаление последней молекулы воды сопровождается гидролизом хлорида магния, образуется $MgOHCl$, который при $510\text{ }^\circ C$ разлагается с образованием MgO и HCl . Бишофит, полученный из природного сырья, отличается от химически чистого наличием в нём соединения $0,5NaCl \cdot MgCl_2$, плавящегося при $435\text{ }^\circ C$. Образование этого соединения снижает скорость гидролиза; продукты гидролиза природного бишофита разлагаются при более низкой температуре ($495\text{ }^\circ C$). Та же картина наблюдается и при нагревании продуктов дегидратации и гидролиза бишофита (чистого и природного) в токе горячего влажного воздуха.

По результатам термогравиметрического исследования рассчитывались кинетические параметры процессов разложения бишофита и продуктов его гидролиза. Расчет производили на ЭВМ по уравнению:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n ,$$

описывающему кинетику процесса разложения твердых тел в неизотермических условиях. В этом уравнении:

α - относительная убыль массы исследуемого вещества, доли; τ - время; K – константа скорости процесса; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура, изменяющаяся со временем; n – постоянная уравнения.

Результаты расчета показывают, что скорости процессов разложения продуктов гидролиза чистого и природного бишофита; константа скорости K равна, соответственно $10,8$ и $11,02$. Скорость гидролиза $MgCl_2$ в интервале температур $525-740\text{ }^\circ C$ значительно меньше: $K = 7,65$ (природный бишофит) и $12,0$ (чистый бишофит). Величина энергии активации процесса разложения продуктов гидролиза ($70,3 - 93,2$) свидетельствует о том, что рассматриваемые процессы лежат в кинетической области. Постоянная уравнения n равна $0,228-0,289$ в интервале $430-525\text{ }^\circ C$ и $0,926-1,0$ – в интервале $516-740\text{ }^\circ C$.

Полученные результаты исследования могут быть использованы при разработке технологии оксида магния из магниихлоридных рассолов термогидролизным методом и выборе реактора для термического разложения хлорида магния с образованием MgO .

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАСНОГО ФОСФОРА

Цыгановский Д.В. студент гр. ТНВ - 11

Артомасов А.А. студент гр. ТНВ - 11

Шечков Г.Т. к. х. н., доцент

Применение красного фосфора основано на окислении в различных отраслях промышленности, однако механизм процесса окисления ни в одной работе не рассматривается.

Такие сведения можно получить на основе изучения процессов массопереноса и направления электронных переходов при окислении, на основе знания типа электропроводности, ширины запрещенной зоны, электронных дефектов и глубины их залегания в запрещенной зоне. Таких сведений в литературе нет.

Поэтому были сконструированы две установки. Одна для изучения темновой температурной зависимости электропроводности (σ_t), а вторая для изучения спектральной и временной зависимости фотопроводимости (σ_ϕ). Поскольку фосфор легко окисляется на воздухе, то обе установки вакуумные (до 10^{-3}) Па с вымораживанием паров воды. Схема стеклянной на шлифах установки для измерения (σ_ϕ) приведена на рисунке 1:

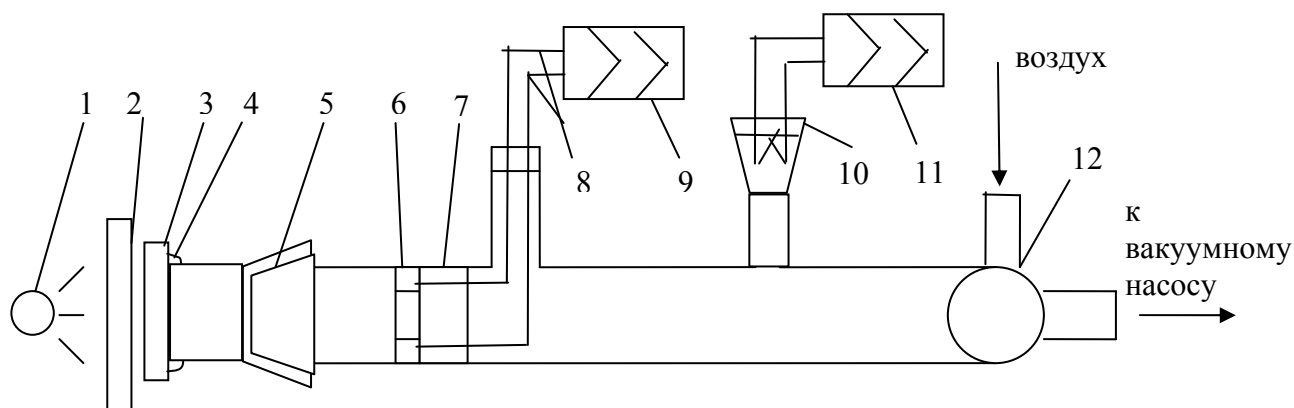


Рисунок 1 - Схема установки для изучения фотопроводимости (σ_ϕ)

1 – источник излучения лампа ртутная; 2 – светофильтры от 400 нм до 800 нм; 3 – кварцевое окно; 4 – эпоксидная смола; 5 – шлиф; 6 – электроды на диэлектрике с образцом; 7 – держатель образцов; 8 - экранированные измерительные провода; 9 – тераомметр Е 6 – 13А; 10 – термопарная лампа ПМТ – 2; 11 – вакуумметр ВТ – 3; 12 – вакуумный кран.

Чувствительность по току при измерении σ_ϕ и σ_t составляет 10^{-14} $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, температурный интервал $20^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, скорость нагрева от 1 град/мин– до 15 град/мин.

Из полученных температурных зависимостей σ_t установлено, что при многократном нагреве образцов σ_t снижается с 10^{-10} $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ до 10^{-13} $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, что объясняется десорбцией паров воды, а фосфор таким образом является диэлектриком.

Темновая ширина запрещенной зоны (E_t) фосфора составляет 0,01 эВ до 40°C и 1,05 эВ до 200°C .

Установлено, что при напуске в установку (для разных) образцов осушенных кислорода или водорода σ_t возрастает на 1 – 2 порядка, что свидетельствует о наличии в фосфоре дефектов – оборванных связей как с положительными, так и отрицательными зарядами.

По мере окисления красного фосфора до 0,03; 0,07; 0,23; 0,37; 2,3 % σ_t возрастает при 100°C с 10^{-13} до соответственно $1 \cdot 10^{-10}$; $9 \cdot 10^{-10}$; $1 \cdot 10^{-10}$; $3 \cdot 10^{-9}$; $8 \cdot 10^{-9}$; $8 \cdot 10^{-7}$ $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, что указывает на поверхностный характер токопереноса и участие дефектов в токопереносе.

При освещении R_k светом разной интенсивностью излучения и длиной волны, в зависимости от $\Delta\lambda$ нм, σ_ϕ возрастает по сравнению с σ_t от $5 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^3$ раз.

Напуск воздуха в установку приводит к возрастанию σ_t на 1 – 2 порядка.

Таким образом экспериментально показано наличие в фосфоре дефектов с положительным и отрицательными зарядами и их участие в процессе окисления фосфора.