

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Помаз А. С., Ковпак Г. Ю., – студенты, Мартыненко И. С. – аспирант,
Чернов М. П. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Оксиды железа – очень важные продукты для промышленности, медицины и других отраслей. Наиболее важными параметрами, которые необходимо получить и контролировать, у оксидов железа являются: структура, фазовая чистота, дефектность структуры и многое другое. Чтобы получить оксид с нужной кристаллической структурой и высокой чистотой (свободный от примесей) необходимо подобрать соответствующие прекурсоры, однако необходимо учитывать и технологичность процесса – фильтруемость и отмывка осадков. Как известно, наибольшая дефектность и поверхность оксидов достигается при термическом разложении карбонатных и гидроксокарбонатных соединений металлов [1].

Проведенные нами ранее исследования по синтезу комплексных карбонатных соединений железа (III) позволили получить устойчивую соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ при термическом разложении которой образуется наноструктурированный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2,3]. Сущность предложенного метода заключается в окислении карбоната железа (II) воздухом в среде насыщенных растворов относительно карбоната аммония. Однако, недостатком этого метода является длительное время синтеза.

Целью данной работы является усовершенствование метода синтеза $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, в частности снижение продолжительности стадии окисления.

Для решения поставленной задачи нами были проведены исследования по получению $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ с использованием вместо воздуха другие окислители, такие как надсернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и пероксид водорода H_2O_2 .

В экспериментах использовали следующие реактивы: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, раствор H_2O_2 и дистиллированную воду. Железо определяли комплексонометрически с трилоном Б, содержание углекислого газа в соединении определяли волюметрически, азот определяли в виде аммиака методом отгонки.

В раствор FeSO_4 при непрерывном перемешивании вливали насыщенный раствор карбоната аммония, до полного осаждения FeCO_3 . Температура поддерживалась при $20\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении всего осаждения. Далее осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах сульфат ионов. Осадок репульпировали насыщенным раствором карбоната аммония с температурой $20\text{ }^\circ\text{C}$ и пульпу переносили в реактор, представляющий собой двухгорловую круглодонную колбу снабженную обратным холодильником и мешалкой. Температура в колбе поддерживалась постоянной $20\text{ }^\circ\text{C}$. Затем в колбу добавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ / раствор H_2O_2 . Окончание окисления контролировали взятием пробы на отсутствие ионов Fe^{2+} в растворе и твердой фазе. По окончании окисления осадок отфильтровали и сушили в вакуум-сушильном шкафу над безводным CaCl_2 . Продукт – мелкодисперсный порошок светло-зеленого цвета, хорошо растворяющийся даже в разбавленных азотной и соляной кислотах, с бурным выделением углекислого газа и образованием прозрачного раствора.

В результате проведенных исследований были получены положительные результаты по применению $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 в качестве окислителей, удалось снизить время процесса приблизительно в два раза.

Литература

1 Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. - 264 с.

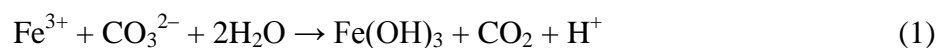
2 Чернов М.П. Синтез и физико-химические свойства гидроксо- и гидроксокарбонатных соединений железа (III) / М.П.Чернов, В.В. Молчанов, И.С. Мартыненко, Н.О. Шелковенко, М.А. Чайка, А.В. Таупьева // Ползуновский вестник. – 2009 – № 3.- С. 92-94.

3 Чернов М.П. Изучение процессов осаждения и окисления соединений железа (II) в карбонат-бикарбонатных растворах / М.П. Чернов, И.С. Мартыненко, М.А.Чайка, А.В. Таупьева // Ползуновский вестник. – 2009 – № 3. - С. 94-97.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Мартыненко И. С. – аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Карбонатные соединения железа (III) представляют собой интерес, как с прикладной, так и теоретической точки зрения. До настоящего времени, в доминирующем числе источников утверждается, что железо (III) не способно к образованию карбонатных соединений, а взаимодействие в растворе Fe^{3+} с $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ приводит к образованию гидроксида железа по реакции(1) [1-3]:



Однако, о способности растворения соединений железа в концентрированных карбонатных растворах известно давно [4], при этом образуются растворы от оранжевого до темно-красного цвета, в зависимости от содержания железа. Ранее были сделаны предположения о том, что это четырехядерные оксо-комплексы [5], однако в дальнейшем в этих условиях были выделены в твердом виде соединения и определены как двухядерные с шестикоординированными ионами Fe^{3+} [6,7]. Но вопрос о соединении которое находится в растворенном состоянии до сих пор открыт. Было определено, что эти растворы показывают максимум поглощения при 460 нм [8], этой длине волны для железа (III) соответствует хромофор FeO_4 , что может говорить о тетраэдрической или квадратной координации лигандов вокруг ионов Fe^{3+} [9].

Целью данной работы является квантово-химическое моделирование структуры комплексов железа (III) содержащих карбонатные лиганды.

В экспериментах использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KHCO_3 , K_2CO_3 , дистиллированная вода. Электронные спектры снимали на двулучевом спектрофотометре Perkin-Elmer-124, квантово-химические расчеты проводили в программе Gaussian 03, Revision C.01 [10] используя функционал B3LYP и базис 6-31G(d) [11,12].

Образцы для исследования получали постепенным добавлением сухой соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ к насыщенным растворам при постоянном перемешивании, по методике описанной в [6,7].

Все полученные растворы показали максимум поглощения при 460 нм. Однако, в зависимости от катиона комплексы имеют разную растворимость, так например соединения с калием могут долго храниться в герметичной таре без образования осадка, для аммонийных уже через несколько часов наблюдается выпадение осадка, а соединения содержащие и K^+ и NH_4^+ выделяют осадок, в зависимости от количества NH_4^+ , через 2-5 суток.

В результате квантово-химических расчетов была подобрана предварительная структура комплексного соединения железа (III) с карбонатными лигандами по соответствующей полосе поглощения при 460 нм. Было установлено, что этой структуре соответствует высокоспиновое состояние координационного центра – железа (III) – $3d^5$, мультиплетность спина 6. Карбонат ион монодентантно связан с железом и образует одним из кислородов

водородную связь с координационно-связанной молекулой воды. Железо находится в координации близкой к тетраэдру.

В результате проведенных экспериментов и расчетов можно сделать предположительные выводы о структуре карбонатных комплексов железа (III), далее планируется провести более детальные исследования и расчеты для точного определения искомой структуры.

Литература

- 1 Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. - М. : Высш. шк., 1988. 640 с.
- 2 М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М. : Химия, 1981. 632 с.
- 3 Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия: в 3 т. М. : Мир, 1969. Т. 1-3.
- 4 Л. М. Зайцев // ЖНХ. 1956. Т. 1. Вып. 10. С. 2425-2427
- 5 О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатко // ЖНХ. 1962. Т. 7. С. 1272-1276.
- 6 V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 501-515.
- 7 V. Dvořák, W. Feitknecht // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 515-522.
- 8 А. К. Sengupta, А. К. Nandi // Z. anorg. allg. Chem. 1974. Vol. 403, P. 327-336.
- 9 Э. Ливер. Электронная спектроскопия: в 2 т. М. : Мир, 1987. Т. 1-3.
- 10 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 11 A. D. Becke // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 92. P. 1372-1377.
- 12 C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. Lett. B. 1988. Vol. 37. P. 785-789.

ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА БАЗЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

Тихонов М. А. – студент, Шечков Г. Т. - к. х. н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Аморфный красный фосфор (а-Рк) относится к энергетическим материалам и, кроме традиционного применения в производстве спичек, как геттера в лампах накаливания, в бумажной и цветной промышленности, на 9/10 применяется как компонент дымовых и пиротехнических составов. Применение красного фосфора основано на окислении, однако, закономерности окисления красного фосфора кислородом воздуха и феноменология взаимодействия его с твердыми окислителями (нитратами, хлоратами и др.) в гетеросмесях (смесь) практически не исследовано.

Задача работы - установление рядовых зависимостей при взаимодействии а-Рк с нитратами металлов, установление соотношения компонентов и влияния продуктов окисления на температуру вспышки ($T_{всп}$) гетеросмесей.

Поскольку при взаимодействии компонентов выделяется значительное количество тепла, то воспламенение смесей изучали на воздухе методом термического анализа (дериватограф MOM Q - 1500Д) при $V_H=10$ град./мин.

Образцы фосфора предварительно очищали от продуктов окисления и, наряду с нитратами, высушивали в вакууме и хранили над P_2O_5 . Дисперсность а-Р_к от 30 до 80, нитратов - 250-500 мкм. Масса навески смесей 400 мг. Тигли кварцевые. Эталонное вещество - прокаленный Al_2O_3 .

На примере системы а-Р_к - $NaNO_3$ изучено влияние на воспламенение соотношения компонентов от 1:1 до 1:6 по массе. При соотношениях 1:1 фосфор сгорает полностью, при 1:6 избыток окислителя, расплавившись, заливал фосфор и экранировал поверхность от атмосферы и воспламенения не происходило. Следовательно, начало взаимодействия, развитие и переход медленного окисления а-Р_к в быстрое (горение) протекает с участием атмосферного кислорода. При соотношении 1:3 воспламенение смесей наиболее вероятно, а горение протекает устойчиво, без взрывов. Поэтому это соотношение (1:3) взято за основу для дальнейших исследований модельных смесей на основе а-Р_к и нитратов К, Na, Ag, Te, а также нитратов Sr, Ba, Pb, Zn и Hg.

Как оказалось, $T_{всп}$ смесей хорошо коррелируют с температурами плавления нитратов одновалентных и двухвалентных металлов (таблицы 1,2).

Таблица 1- Смеси фосфора с нитратами одновалентных металлов (1:3)

Нитрат	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$	$TeNO_3$	$AgNO_3 + 48\% \text{ (моль.) } TeNO_3$
$T_{пл}, ^\circ C$	337	321	210 разл >212	200	82,5
$T_{всп. \text{ смесей}}, ^\circ C$	305	235	180	160	84

Таблица 2- Смеси фосфора с нитратами двухвалентных металлов (1:3)

Нитрат	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Hg(NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$
$T_{пл}, ^\circ C$	645	592	разл >200	446	79
$T_{всп. \text{ смесей}}, ^\circ C$	450	420	330	280	100

Более низкие $T_{всп.}$ смесей, нежели $T_{пл.}$ окислителей понятны с позиции теории Таммана-Хедвала [1]. Суть в том, что реакции в смесях твердых веществ начинаются при температурах, составляющих 0,6-0,8 $T_{пл}$ наиболее легкоплавкого компонента, что и следует из таблиц 1,2.

С учетом структуры реальных кристаллов нитратов металлов при этих температурах (0,6-0,8 $T_{пл.}$) резко возрастают как концентрация, так и подвижность точечных, неравновесных и протяженных дефектов, обуславливающих начало и развитие реакций с участием твердых веществ [2,3].

С позиций гетерогенных реакций воспламенение обусловлено достижением максимальной поверхности контакта восстановителя (а-Р_к) и окислителей (нитратов) после плавления последних. Для $NaNO_3$ (таблица 1) аномальное понижение $T_{всп.}$ связано с модификационным переходом в области 270 $^\circ C$, сопровождающимся образованием $NaNO_2$ и частичным разложением $NaNO_3$.

Согласно Григорьеву [4] нитраты начинают разлагаться до плавления, так, например, $NaNO_3$ - 255, KNO_3 - 286 $^\circ C$ и превращаются в нитриты согласно уравнению (1):



При температурах, равных или несколько превышающих $T_{пл}$, нитриты, в свою очередь, разлагаются до перекисей по уравнению (2):



Что касается аномалии для нитрата ртути, то, мы полагаем, что это обусловлено высокой энергией дегидратации этого соединения и, как следствие, ведет к повышению $T_{всп}$ смесей.

Ранее [5] было установлено, что на окисление α - P_k сильно влияет атмосферная влага, что приводит к образованию низших фосфорных кислот H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_2 и PH_3 (восстановителей) по реакциям (3-6).

В области 20-60 и выше (80 °С) соответственно протекают реакции (3,4) гидратации H_3PO_2 и H_3PO_3 с выделением водорода:



Выше 80 и 140 °С протекают реакции диспропорционирования (5,6) соответственно H_3PO_2 и H_3PO_3 с выделением фосфина:



Выше 220 °С начинается газофазное окисление фосфина. Поэтому были изучены тройные смеси α - P_k - KNO_3 - H_3PO_3 (5% массовых), которые воспламеняются при 130-140 °С, а двойные - при 305 °С. Это указывает, что воспламенение системы обусловлено не только жидкой фазой ($T_{пл.} H_3PO_3$ - 74°С), но и взаимодействием газообразных продуктов превращения фосфорных кислот (H_2 и PH_3) и окислителей (нитратов).

Таким образом, воспламенение смесей обусловлено плавлением и разложением одного из компонентов (нитратов), взаимодействием их с собственно фосфором, а также с жидкими и газообразными продуктами окисления красного фосфора.

Литература

- 1 Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.:ИЛ., 1962,1963. Т.1,2., 392с.
- 2 Шечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических солей с заданными свойствами - Барнаул.: Изд-во АГТУ, 1989. - 81с.
- 3 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. - 360с.
- 4 Григорьев А.И. Твердые ракетные топлива. - М.: Химия, 1969. - 116с.
- 5 Шечков Г.Т., Певнева И.А. Влияние различных факторов внешней среды на процесс окисления красного фосфора. - Томск: Изд-во ТПУ, 2002. - Т.1. – С. 114-115.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОСНОВНОГО КАРБОНАТА ЖЕЛЕЗА (III)

Ковпак Г. Ю., Помаз А. С. – студенты, Мартыненко И. С. – аспирант,
Чернов М. П. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время актуальными являются технологии не требующие высоких капитальных затрат, отличающиеся простотой проведения технологического процесса и не имеющие по возможности вредных выбросов. Известные на данный момент производственные способы получения α - Fe_2O_3 требуют высоких затрат на промывку осадков от мешающих ионов и на прокалку до получения α - Fe_2O_3 . Однако по причинам несовершенства технологии помимо целевого продукта – α - Fe_2O_3 , образуются γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 что снижает его качество.

Как известно, наиболее чистые и дефектные оксиды получаются при термической деструкции карбонатных соединений металлов [1]. Для железа (III) в природе не известно устойчивых карбонатных соединений, однако, гидроксидные соединения железа (III) способны к взаимодействию с углекислым газом, карбонатными и гидрокарбонатными ионами, с образованием неустойчивых соединений содержащих некоторое количество диоксида углерода [2]. Так же известно, что при окислении карбоната железа (II) продукты

его окисления могут содержать до 9 % CO_2 [3]. Поэтому получение основного карбоната железа (III) наиболее близкого к гипотетической стехиометрической формуле $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ представляет значительный интерес как для неорганической химии в целом, так и для химической технологии.

Целью настоящей работы является изучение синтеза основного карбоната железа (III) путем окисления карбоната железа (II) кислородом воздуха.

В экспериментах использовали следующие реактивы: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 и дистиллированная вода. Железо определяли комплексонометрически с трилоном Б, содержание углекислого газа в соединении определяли волюметрически.

В раствор FeSO_4 при непрерывном перемешивании вливали насыщенный раствор карбоната аммония, до полного осаждения FeCO_3 . Температура поддерживалась при постоянной на протяжении всего осаждения, однако варьировалась от эксперимента к эксперименту. Далее осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах сульфат ионов. Отмытый осадок сушили на воздухе при различных температурах.

Как показали исследования, наибольшее содержание углекислого газа наблюдается в образцах которые были осаждены при температуре 40 °С и быстро высушены (окислены) на воздухе при температуре от 40 °С до 50 °С. Содержание CO_2 в этих образцах приближается к 15 %.

В результате проведенных экспериментов нами были получены образцы нестехиометрического основного карбоната железа (III) с содержанием CO_2 около 15 %. Далее планируется получение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из этих соединений и исследовать его физико-химические свойства.

Литература

1 Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. - 264 с.

2 D.V. Hausner, N. Bhandari, A. M. Pierre-Louis, J.D. Kubicki, D.R. Strongin//J. Colloid and interface science. – 2009. Vol. 337. P. 492-500.

3 L. Markov, V. Blaskov, D. Klissurski, S. Nikolov// J. Mater. Science. – 1990. Vol. 25. P. 3096-3100.

ОБОГАЩЕНИЕ ГАЛИТА БУРЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Куликов А.С., Бибишева Н.В., Еловиков В.А.- студенты, Зацепин В.В.- к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Озеро Бурлинское является самосадочным бассейном, где в течение продолжительного времени проводится интенсивная разработка галита («каратуз»). Добыча осуществляется солекомбайном, на котором происходит предварительное обогащение свежедобытого солевого сырья путем промывки его рапой озера. Транспортируемая на берег озера соль проходит дополнительную очистку на обогатительной установке в результате качество ее соответствует 1 сорту по ГОСТ 51574-2000 [1].

Соляная залежь озера представлена разнозернистыми линзообразными формированиями неоднородных по минералогическому, солевому составу и мощности. Линзы различаются между собой по площади, строению, стратиграфии и внешним очертаниям. Высокая интенсификация добычных работ повлияла на скорость проходки соленосных участков. Срок разовой отработки продуктивной площади эксплуатационного пласта сократился, что стало недостаточно для полного его воспроизводства. Помимо падения мощности пласта (в среднем мощность формируемого в летнее время пласта составляет, в условиях климатического пояса Западной Сибири, не более 40-60 мм в год) необходимо учитывать значительное ухудшение его качества в результате интенсивного взмучивания рапы в период

добычных работ. Результатом такой эксплуатации месторождения галита явилось ухудшение качества выпускаемой продукции до 2 сорта (ГОСТ 51574-2000). Одним из возможных вариантов улучшения качества хлорида натрия является получение его из рапы озера методом динамического сгущения её и дробной кристаллизации солей в системе испарительных и садочных бассейнов.

Нами был получен галит методом сгущения рапы озера Бурлинского по схеме (рисунок 1).



Рисунок 1-Схема получения галита

Для изучения возможности использования полученного галита в пищевых целях нами были проведены опыты по очистке его методом промывки. Обогащение проводилось в лабораторных условиях путем многократной промывки проб раствором насыщенным относительно хлорида натрия. Анализ проб обогащенной и необогащенной соли проводился по ГОСТ 13685-84 (таблица 1).

Таблица 1-Результаты анализа

Проба	Состав, в пересчете на сухое вещество, масс %.				
	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Нерастворимый остаток
Из первого галитового, необогащенная	99,1	0,003	0,09	0,14	0,66
Из первого галитового, обогащенная	99,7	0,003	0,02	0,08	0,04
Из второго галитового, необогащенная	95,7	0,05	1,1	2,1	0,99
Из второго галитового, обогащенная	99,2	0,05	0,16	0,55	0,04
Кондиции ГОСТ 51574-2000					
Высший сорт	98,40	0,35	0,05	0,80	0,16
Первый сорт	97,70	0,50	0,1	1,20	0,45
Второй сорт	97,00	0,65	0,25	1,50	0,85

Результаты опытов показали, что соль первого галитового бассейна соответствует кондициям высшего сорта, а второго галитового только второму. Следовательно, бассейновый способ переработки рапы озера позволяет получать в качестве продукта галит и мирабилит, а из магний-хлоридного раствора можно получать оксид магния.

Литература

1 Никольская Ю.П., Новик В.Ф., Новик И.В. Режим Бурлинского озера и пути его промышленного использования. // Тр. ин-та/ Алт. политехн. институт им. И.И. Ползунова.- 1972. – вып. 17. – с. 67-79.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЁР КУЛУНДИНСКОЙ СТЕПИ

Брютова С.Д., Глазачева Ю.В., Осипенко Е.С., Шумилина О.В. – студенты,

Зацепин В.В. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Основные минеральные богатства Кулундинской степи представлены солями озёрных месторождений, в рассолах и донных отложениях которых сосредоточены значительные количества сульфата натрия, хлоридов натрия и магния, природной соды и других солей.

Промышленная добыча указанных веществ предполагает научно обоснованный прогноз их гидрохимического режима, который интегрировано определяет состояние физико-химических процессов кристаллизации и растворения солей, протекающих в озере. Наиболее востребована такая информация для месторождений, где происходит их промышленная разработка (озёра Кучук, Бурлинское).

К основной стадии развития соляного озера в сухом аридном климате относят – стадию испарения при отрицательном балансе воды. В озере происходит постепенное сгущение поверхностных рассолов. Вторая стадия – стадия самосадочного озера – наступает в момент начала кристаллизации солей. Третья стадия – сухое озеро, это образование так называемой межкристальной жидкости.

Состояние и динамика изменений, претерпеваемых соляным бассейном, определяются влиянием некоторых важнейших факторов, которые можно было бы сгруппировать по характеру их воздействия на «внутренние» и «внешние».

К первой группе относятся параметры, определяющие тип, соляной состав и концентрацию многокомпонентной системы, а также количественное соотношение между компонентами, отнесёнными (в некоторой степени условно) к основным или второстепенным, но влияющим существенно на гидрохимический режим соляного озера. Для выяснения природы совершающихся межфазных процессов решающее значение имеет получение точной информации о температурных коэффициентах растворимости основных компонентов для интервалов, внутри которых колеблется температура рапы в годовом цикле.

Ко второй группе относятся факторы, воздействие которых на озеро осуществляется извне. Соляное озеро представляет собой самовыравнивающуюся открытую систему, на которую воздействует неограниченное количество факторов. Степень сопротивления её сдвигу определяется мощностью её водяной толщи.

Вероятны состояния, когда градиенты, определяющие движущую силу процесса, совершающиеся в соляном бассейне, принимают временно постоянное значение. Эти явления, облегчающие возможность анализа и моделирования природных процессов по данным среднестатистических значений, относятся к группе стационарных или квазиравновесных. Важнейшими факторами, воздействующими на соляной бассейн, является сумма сорбируемой водной толщей лучистой энергии, а так же массо- и теплообмен через водное зеркало со средой. Все остальные факторы имеют для сравнительно изолированных бассейнов второстепенное значение, что облегчает задачу нахождения условий для оптимизации и направленного ведения процессов добычи полезных компонентов.

Таким образом, параметры первой группы, влияющие на состояние и динамику изменения самосадочного озера, следует дополнить факторами второй группы, определяющими температурный и водный режим соляного бассейна. В конечном счете, все процессы, совершающиеся в последнем, зависят от температуры рапы и водно-солевого его баланса. Когда процессы протекают в условиях непрерывного обезвоживания озёр, то это способствует их интенсивной минерализации и ускоренному формированию соляного месторождения. Единственно существенный фактор, действующий тормозяще на сравнительно изолированные бассейны – мощность водяной толщи. С ростом последней усиливается инерционность системы, способность её противостоять воздействию внешних факторов.

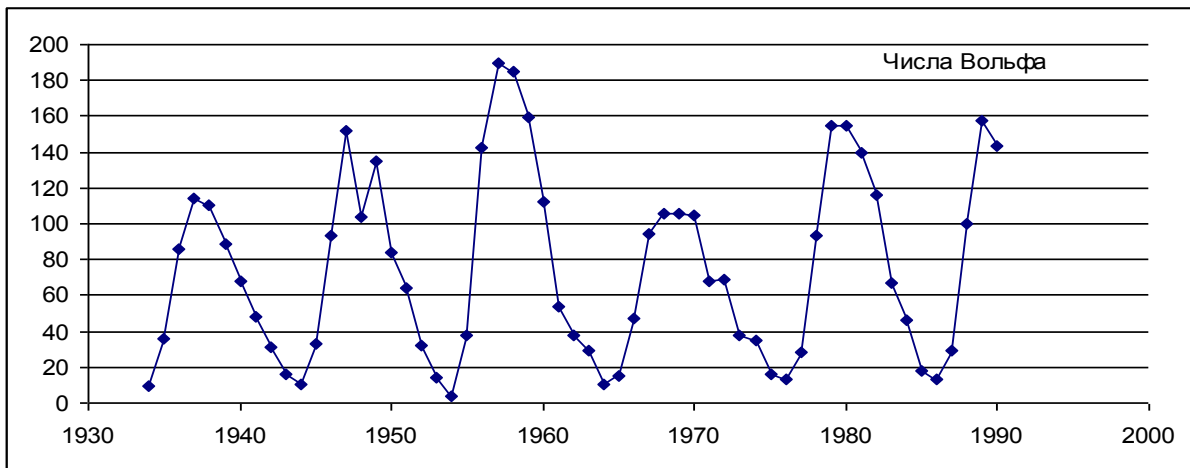
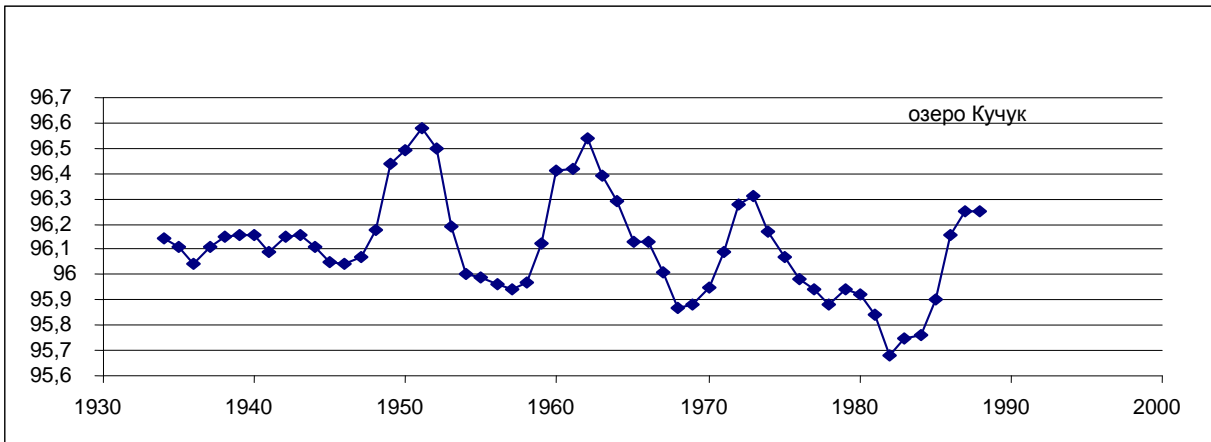
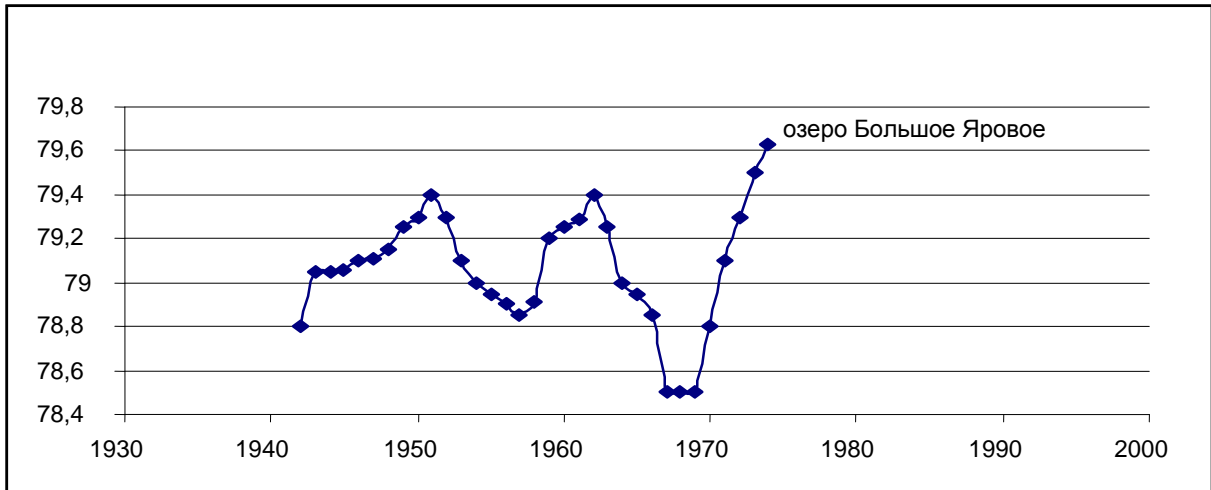
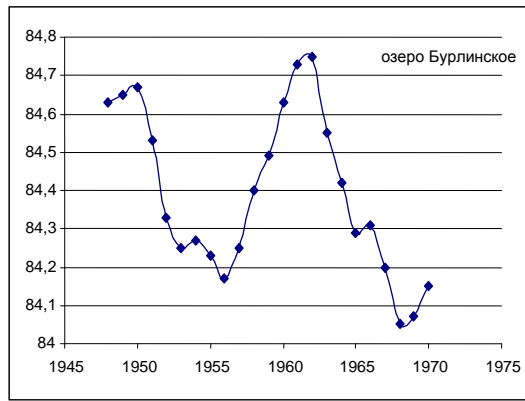
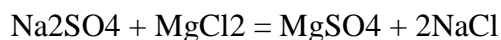


Рисунок 1 - График зависимости гидрохимического режима озёр сульфатного типа от солнечной активности

Для изучения изменения гидрохимического режима озёр Кулундинской степи нами выбраны озёра Бурлинское, Большое Яровое и Кучук, для которых есть данные наблюдений за их уровненным режимом [1]. Кроме того поверхностные рассолы рассматриваемой группы соляных месторождений принадлежат ко второму подтипу сульфатного типа вод, динамика изменений которых описана равновесными переходами во взаимной водной системе:



Концентрация других солей, представленных в виде HCO_3^- , Br^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Ca^{2+} незначительна, вследствие чего, они не оказывают на гидрохимический режим соляных бассейнов существенного влияния. Координаты точек, отображающих у перечисленных выше озёр соляной состав летней рапы, располагаются на диаграмме соляной проекции изотермы 25 °С в поле кристаллизации галита.

Отличие этих озёр друг от друга заключается в том, что они находятся на разных стадиях эволюционного развития. Озеро Бурлинское является самосадочным, где постоянно идут процессы изотермической и политермической кристаллизации солей. А в озере Кучук политермическая кристаллизация мирабилита иногда сопровождается (в засушливые года) садкой галита. В озере Большое Яровое не происходит садки солей.

Учитывая, что изменения претерпеваемые соляными бассейнами Кулундинской степи находятся в непосредственной зависимости от климатических условий Западной Сибири, мы сравнили колебания уровней вышеуказанных озёр с изменением чисел Вольфа (рисунок 1). Для достижения поставленной цели были сделаны выборки по среднегодовому уровневому режиму сульфатных озёр Кулундинской низменности, а так же среднегодовые значения чисел Вольфа. Из сравнения указанных зависимостей можно сделать вывод, что уровень рапы озёр претерпевает ритмичные колебания, причём амплитуда и вектор этих изменений находятся в определённой зависимости от активности солнца. Цикличность этих значений позволила сделать необходимые выводы об отсутствии случайности в выбранном методе.

Такие зависимости позволяют прогнозировать изменения гидрохимического режима озёр, что особенно важно для галургических предприятий, эксплуатирующих озёрные месторождения солей.

Сложность заключается лишь в том, что невозможно учесть влияние всех антропогенных факторов, которые могут вносить свои непредсказуемые коррективы, и привести к непоправимым последствиям.

Литература

1 Пашинин Н.И., Эдигер В.Г. Гидрохимический режим минеральных озёр Кулундинской низменности//Тр. ин-та/Алт. политехн. институт им. И.И.Ползунова.- 1976.- Вып.57.-С.32-59.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Кутепова С. Г. – студентка, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Графит – аллотропическая модификация углерода, имеющая слоистую структуру. Кристаллический графит обладает резко выраженной анизотропией физических свойств таких как: электропроводность, теплопроводность, коэффициент теплового расширения.

Благодаря слоистой структуре графит способен образовывать соединения интеркалирования с кислотами, галогенами, оксидами, металлами, которые располагаются между сетками гексагонально-связанных атомов углерода графита. Под воздействием термоудара некоторые виды интеркалированного графита разлагаются, расширяясь в несколько раз с образованием терморасширенного графита и газообразных продуктов

разложения интеркалянта. Терморасширенный графит обладает низкой плотностью и развитой поверхностью по сравнению с исходным графитом.

Терморасширенный графит в основном применяют для изготовления уплотнительных материалов. Активно изучается возможность применения терморасширенного графита в качестве сорбента. В настоящее время рассматривается возможность применения терморасширенного графита в качестве объёмно-пористого электрода.

В работе была собрана установка для электролиза водных растворов солей на объёмно-пористых электродах из терморасширенного графита.

Для изучения процесса электролиза приготовили растворы содержащие ионы железа.

Экспериментально подобраны условия электролиза, позволяющие осадить ионы железа в виде гидроксида и получить кислый раствор с низким содержанием ионов железа.

Результаты экспериментов имеют практическую значимость. Электролизер с одним или несколькими электродами из терморасширенного графита можно использовать для промывки систем отопления с целью растворения и выведения из контура отложений ржавчины. Одновременно решается проблема утилизации растворов.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Белова И. А. – студентка, Данчук Е.С. – студентка, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Во многих производствах неорганических веществ применяют выпарные установки, на которых концентрируют растворы различных солей. Испарение большого количества воды требует значительного расхода греющего пара. Понизить расход греющего пара возможно за счёт применения тепловых насосов выпарных установках.

В настоящее время существует несколько схем выпарных установок оснащенных тепловыми насосами. Они разделяются по способам сжатия низкопотенциального пара. Целесообразность применения теплового насоса может быть в каждом отдельном случае определена путем технико-экономических расчетов. Показателем экономичности его является отношение стоимости энергии, затрачиваемой на сжатие вторичного пара в компрессоре, к стоимости греющего пара из котельной, подаваемого на выпарную установку.

Для исследования была выбрана система сульфат натрия – вода с начальной концентрацией 25 %. В качестве продукта выпарки приняли суспензию, состоящую на 40 % из кристаллов сульфата натрия и на 60 % из насыщенного раствора. Расчеты проведены по алгоритму, описанному в технической литературе.

Результаты показали, что установка теплового насоса включающего компрессор сокового пара и паровую турбину противодавления на однокорпусную выпарную установку вполне оправдано. Использование трёх корпусной выпарной установки с подобным тепловым насосом позволяет экономить греющий пар и значительно снизить расход охлаждающей воды для работы конденсатора. Однако для работы турбины необходим перегретый пар повышенных параметров.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

Мартынова А.С.– студентка, Маноха А.М. – к.т.н., ст. преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Оксид магния широко применяется в химической промышленности, медицине. Его используют для производства огнеупоров, очистки нефтепродуктов, а так же как наполнитель при производстве резины. Кроме того, оксид магния является основным компонентом магнезиальных вяжущих веществ.

В настоящее время, в промышленном масштабе, магнезиальные вяжущие вещества получают обжигом, при соответствующих температурах, магнийсодержащих пород, а именно магнезитов, доломитов и бруситов.

Несмотря на то, магнезиальные вяжущие вещества известны давно, в последнее время многие исследователи вновь обратились к ним и материалам на их основе. Особый интерес вызывают вопросы повышения водостойкости этих составов [1], поиск дешевых затворителей [2] и создание смешанных магнезиальных вяжущих веществ с улучшенными строительно-техническими характеристиками.

Целью работы являлось создание и изучение свойств смешанных композиций на основе оксида магния.

В качестве сырьевых материалов использовали доломит Таензинского месторождения и строительный гипс (марка Г-5). Каустический доломит получали обжигом в муфельной печи Таензинского доломита при температуре 780 °С [3], после чего его подвергали помолу в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 008 равного 15 %.

Смешанные магнезиальные вяжущие составы готовились путем механического перемешивания каустического доломита и строительного гипса (содержание каустического доломита в смеси варьировалось от 0 % до 50 %). С целью получения материалов с пониженной средней плотностью в состав смешанного вяжущего вводилась неорганическая добавка - газообразователь в количестве от 1 % до 5%.

В качестве растворов затворителей использовали растворы $MgSO_4$ с концентрацией 22 % и $MgCl_2$ с концентрацией 20 %. Из теста нормальной густоты формовались образцы-кубики с ребром 2 см. Образцы твердели в воздушно-сухих условиях и по истечении 7, 14, 28 суток их подвергали испытаниям на прочность при сжатии.

Согласно выполненным испытаниям смешанных гипсомагнезиальных вяжущих в возрасте 28 суток было установлено, что прочность при сжатии композиций составляет от 8,66 до 18,91 МПа, при этом средняя плотность меняется в пределах от 661 до 1400 кг/м³.

В настоящее время ведется поиск и испытание альтернативных затворителей для гипсомагнезиальных вяжущих веществ, изучаются продукты гидратации методом дифференциально-термического и рентгенографического анализов.

Литература

1 Патент № 2385847, РФ, С 04В9/04. Сульфомагнезиальное вяжущее / Крамар Л.Я и др.; Крамар и др. – № 2008146804/03. Заявл. 26.11.2008. Опубл. 10.04.2010.

2 Гришина М.Н. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности: Автореферат диссертации на соискание степени к.т.н., 1998.

3 Малютина Т.А. Получение магнезиальных вяжущих на основе Таензинского доломита/ Т.А. Малютина, Н.Ю. Немченко, А.М. Душевина, Т.Ф. Свит, В.К. Козлова // Юбилейная 60-ая научно-техническая конференция студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава, посвященная 60-летию АлтГТУ. Часть 5. Химико-технологический факультет/ Алт. гос. тех. ун. им. И.И. Ползунова, 2002. (Научно-образовательный журнал АлтГТУ «Горизонты образования». <http://edu.secna.ru/main/revien/>)

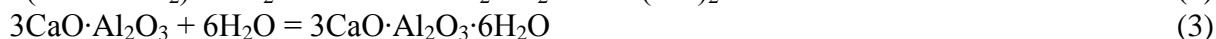
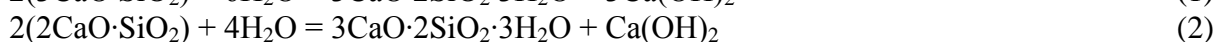
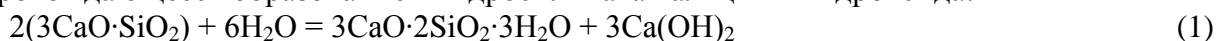
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Чепурнова Е.В.- студентка, Маноха А.М. – к.т.н., ст. преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, в составе которого преобладают силикаты кальция (от 70 % до 80 %). Портландцемент – продукт тонкого измельчения клинкера с добавкой (от 3 % до 5 %) гипса. Клинкер получают обжигом при спекании (температура около 1450 °С) сырьевой смеси, состоящей в основном из карбоната кальция (различных видов известняков) и алюмосиликатов (глин, мергеля, доменного шлама и др.) [1].

Основными минералами цементного клинкера являются алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или C_3S и белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или C_2S .

Сразу после затворения цемента водой начинаются химические реакции (1-3). Уже в начальной стадии гидратации цемента происходит быстрое взаимодействие алита с водой, сопровождающееся образованием гидросиликата кальция и гидроксида:



При затворении портландцемента водой относительно высокие концентрации ионов Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} и OH^- достигаются быстро. Причем величина рН среды у портландцемента находится в сильно щелочной среде рН=12,6.

Для замедления схватывания при помолке клинкера добавляют небольшое количество природного гипса (от 3 % до 5 % массы цемента). Сульфат кальция играет роль химически активной составляющей цемента, реагирующей с трёхкальциевым алюминатом при затворении цемента водой и связывающей его в гидросульфоалюминат кальция (минерал этtringит) в начале гидратации портландцемента (4):



В насыщенном $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворе этtringит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии, осаждаясь на поверхности частиц $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, замедляет их гидратацию и продлевает схватывание цемента [2], а при оптимальной дозировке гипса повышает его механическую прочность. Однако в процессе службы бетона позднее образование этtringита может являться причиной уменьшения прочности вплоть до их разрушения[3]. В мировой практике вместо гипса в качестве замедлителей схватывания используют лигносульфонаты, углеводы и др.

Настоящая работа посвящена изучению влияния неорганических добавок на рН цементного теста при их введении, сроки схватывания и физико-механические свойства.

В работе приведены результаты исследования влияния неорганических добавок на свойства портландцементного клинкера Голухинского цементного завода. Сроки схватывания определялись в соответствии с ГОСТом 310.3.

Было установлено, что введение неорганических добавок уменьшает водопотребность, увеличивает сроки схватывания цементного теста по сравнению с контрольным составом. В настоящее время изучается влияние рН цементного теста на сроки схватывания при затворении цемента водой, прочностные свойства затвердевшего цементного камня, а также исследуются продукты гидратации дифференциально-термическим методом.

Литература

1 Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

2 Рамачадран В. С. Добавки в бетон / В. С. Рамачадран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

3 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.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Коваленко О.О. - студентка, Свит Т.Ф. - к.т.н., профессор
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В производстве серной кислоты по классической схеме источником 98 % потребляемой энергии является внутренняя химическая энергия вступающих в реакцию веществ. Остальная часть энергии поступает от привода главной воздухоудовки в виде теплоты сжатия.

Расчеты энергетического баланса производства серной кислоты, результаты которых приведены в таблице 1, показывают, что 57,5 % от общего количества энергии системы регенерируется в виде пара высокого давления, 2 % рассеивается с отходящими газами, 0,5 % теряется с продукционной кислотой и 36,7 % тепла выделяется в кислотных холодильниках.

Таблица 1 – Энерговыделение и энергоёмкость в сернокислотной установке мощностью 1000 т моногидрата в сутки, работающей на сере по схеме ДК-ДА

Статьи энергетического баланса производства H ₂ SO ₄	Величина выделяемой энергии	
	ГДж/ч	%
Вход энергии		
Сжигание серы	126,4	59,1
Окисление SO ₂ в SO ₃	41,9	19,6
Абсорбция SO ₃	28,2	13,2
Разбавление продукционной кислоты	5,4	2,5
Конденсация паров воды при осушке воздуха	5,4	2,5
Тепло компрессии газа	6,7	3,1
Итого	214,0	100,0
Выход энергии (с потерями тепла)		
Перегретый пар высокого давления	123,1	57,5
Теплоносители низкоэнергетического уровня (теплота охлаждающей воды в кислотных холодильниках)	78,5	36,7
Теплота отходящих газов	4,3	2,0
Теплота продукционной кислоты	1,0	0,5
Потери тепла в окружающее пространство	7,1	3,3
Итого	214,0	100,0

Теплота абсорбции паров воды в сушильных башнях, теплота реакций образования серной кислоты и конденсации её паров на стадии выделения серной кислоты в абсорбционной аппаратуре в настоящее время не используются. Наоборот, с целью снятия тепла протекающих процессов затрачивается дополнительная электроэнергия для создания высокой плотности орошения абсорбционных башен. Большой тепловой поток в сушильно-абсорбционном отделении производства серной кислоты обладает низким тепловым потенциалом, что практически исключает возможность утилизации этого тепла в условиях современного оформления технологического процесса. Например, в процессе абсорбции SO₃

выделяется значительное количество теплоты при температуре около 80 °С, которая через водооборотный цикл выбрасывается в окружающую среду.

Энергетические отходы производства, включающие также различные вентиляционные выбросы, сбросные воды систем охлаждения промышленного оборудования, сточные воды систем аэрации и т.п., называемые вторичными энергетическими ресурсами (ВЭР), представляют собой определённый запас низкопотенциального тепла.

Повышение эффективности использования ВЭР является одной из актуальных задач сернокислотных систем на пути создания энергосберегающих технологий, которая может быть успешно решена путем установки в производстве, и, в частности, в сушильно-абсорбционном отделении тепловых насосов (ТН), использующих низкопотенциальные тепловые ресурсы.

Под термином «тепловой насос» понимается устройство, работающее по принципу холодильной машин, которое, используя тепло низкого потенциала, обеспечивает получение тепла высокого потенциала. Основными составляющими частями ТН являются: конденсатор, испаритель, компрессор и дроссельное устройство. Во внутреннем контуре ТН имеются также терморегулятор, являющийся управляющим устройством, и хладагент, которым служит циркулирующий в системе газ с определенными физическими характеристиками (рабочее тело) [1, 2].

В испарителе рабочее тело, обычно хладон, находится под низким давлением и кипит при низкой температуре, поглощая теплоту низкопотенциального источника. Затем рабочее тело сжимается в компрессоре, приводимом в действие электрическим или иным двигателем, и поступает в конденсатор, где при высоком давлении конденсируется при более высокой температуре, отдавая теплоту испарения приёмнику тепла, например, теплоносителю системы отопления. Из конденсатора рабочее тело через дроссель вновь поступает в испаритель, где его давление снижается, и снова наступает процесс кипения. Таким образом, хладагент в тепловых насосах совершает обратный цикл Карно.

Как и холодильная машина, ТН потребляет энергию на реализацию термодинамического цикла (привод компрессора). Коэффициент преобразования теплового насоса – отношение теплопроизводительности к электропотреблению – зависит от уровня температур в испарителе и конденсаторе и колеблется в различных системах от 2,5 до 5, т.е. на 1 кВт затраченной электрической энергии тепловой насос производит от 2,5 до 5 кВт энергии. Экономия энергетических ресурсов достигает 70 %.

Системы теплоснабжения с использованием ТН – теплонасосные системы теплоснабжения – могут быть применены для отопления, подогрева вентиляционного воздуха, нагрева воды для горячего водоснабжения. С помощью ТН можно решать не только задачи отопления, но и охлаждения объектов.

Тепло-хладоснабжение с помощью ТН относится к области энергосберегающих экологически чистых технологий и получает всё большее распространение в мире. Эта технология, по заключению ряда авторитетных международных организаций, наряду с другими энергосберегающими технологиями (использование солнечной, ветровой энергии, энергии океана и т.п.), относится к технологиям XXI века.

Энергетическая целесообразность применения ТН в качестве генераторов тепла убедительно доказана результатами большого числа научных исследований и опытом эксплуатации миллионов тепловых насосов в промышленно развитых странах мира.

К достоинствам тепловых насосов относятся:

- высокая эффективность преобразования затрачиваемой электрической энергии в тепловую. Две трети тепловой энергии потребитель получает бесплатно от окружающей среды;
- минимальные эксплуатационные расходы, по сравнению с другими отопительными системами, потребляющими топливо;
- экологически чистая технология с использованием озонобезопасного типа хладона при отсутствии выбросов в атмосферу вредных веществ;

- надежность автоматической работы ТН, не требующей постоянного присутствия человека;
- универсальность;
- безопасность (агрегат практически взрыво- и пожаробезопасен);
- срок службы без капитального ремонта составляет 15 – 20 лет.

Другим высокоэффективным теплопередающим устройством, работающим по замкнутому испарительно-конденсационному типу, являются тепловые трубы, которые находят всё более широкое применение в жилищно-коммунальном хозяйстве и различных отраслях промышленности, в том числе и в производстве серной кислоты.

Наиболее перспективными являются гравитационные тепловые трубы, которые ещё называют термосифонами. В основе работы термосифонов лежит перенос теплоты фазового перехода промежуточного теплоносителя от источника теплоты к потребителю. При подводе теплоты от источника к зоне испарения промежуточный теплоноситель вскипает, и пар перемещается к зоне конденсации, где отдаёт теплоту фазового перехода при конденсации потребителю. Конденсат под действием сил гравитации перемещается в зону испарения, и процесс повторяется. В зависимости от температурных условий передачи теплоты от источника к потребителю и совместимости с конструкционными материалами стенок термосифона используются различные теплоносители.

Использование теплотехнологического аппарата на основе термосифонных теплообменников позволяет перейти к более производительной высокотемпературной технологии производства серной кислоты, где теплота абсорбции используется для получения насыщенного пара с давлением 0,6 МПа. Это позволяет дополнительно получать более 660 тыс. ГДж/год насыщенного пара в одной технологической линии производительностью 1515 т моногидрата серной кислоты в сутки [3].

Тепловые трубы в комбинации с тепловыми насосами могут эффективно использоваться для утилизации теплоты низкопотенциальных источников.

Литература

- 1 Колпаков В.Н. Альтернативные системы теплоснабжения с использованием тепловых насосов / В.Н Колпаков // Энергосбережение. - 1999.- выпуск 4.
- 2 Рей Д. Тепловые насосы: пер. с англ / Д. Рей., Д. Макмайкл. - М.: Энергоиздат, 1982.- 224 с.
- 3 Филина О.В. Анализ эффективности использования теплоты в производстве серной кислоты / О.В. Филина, А.Я. Шелгинский // Промышленная энергетика. - 1999. - № 7.- С.40 - 42.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА СОСТАВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА

Пачковский А.И. – студент, Шечков Г.Т. – к.т.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Композиционные материалы на основе аморфного красного фосфора(α -Р_к) и нитратов металлов широко применяются на практике. Однако, рабочие свойства и гарантированные сроки хранения (ГСХ) таких композитов флуктуируют в широких пределах и плохо воспроизводимы.

Стабильность композиций связана с состоянием поверхности α -Р_к и MeNO₃, а также с механизмом взаимодействия компонентов и в литературе не описан.

Отсюда задача работы- установление макрозакономерностей взаимодействия α -Р_к с нитратами щелочных металлов в соотношении от 1:5 до 5:1. Взаимодействие компонентов на границе раздела фаз зависит от внешних и внутренних факторов. Внешние включают: температуру, влажность, концентрацию кислорода и продуктов окисления, и их вид.

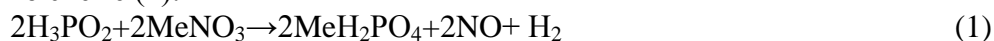
Внутренние включают: дисперсность, удельную поверхность, стехиометрию и химический состав, вид и концентрацию дефектов, их распределение по объему частиц, аморфное или кристаллическое состояние, наличие и вид примесей.

Для ранжирования факторов, влияющих на стабильность системы использованы методы: термографии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии, химический анализ, регулирование дисперсности и др. Динамические исследования со скоростью нагрева 5 и 10 град/мин позволили определить температурные интервалы процессов и их взаимосвязь.

Из системного анализа результатов вытекают следующие причины нестабильности систем, в частности, самовоспламенение систем или переход медленного взаимодействия компонентов в горение.

1. Различие физико-химических свойств промышленного α -Р_к разных фракций в рамках одной партии: край полосы поглощения (от 850 до 450 мкм) плотность (от 1,9 до 2,34 г/см³), термическая ширина запрещенной зоны (от 1,8 эв (фракция <5 мкм) до 2-2,05 эв (фракция 30-80 мкм)) соответственно концентрация парамагнитных центров от 10¹⁷ см⁻³ до 10¹⁸ см⁻³, наконец Т_{вспышки} от 240-260°C (фракция <5 мкм) до 340 - 360°C (фракция 30-120 мкм), составляющая ≈ 70-80% от всей массы фосфора.

2. Окисление α -Р_к дает продукты – сильные восстановители Н₃Р_{О₂}, Н₃Р_{О₃}, РН₃, которые реагируют с MeNO₃ по схеме (1):



Подобные процессы при определенной влажности в системе и дисперсности α -Р_к приводят к выделению РН₃, дифосфина Р₂Н₄, к саморазогреву системы, - достижению НКПВ (нижний концентрационный предел взрываемости) по РН₃ и Р₂Н₄ и, как следствие, к воспламенению смеси α -Р_к-MeNO₃. Показано, что добавка всего в 0,05 масс. % Н₃Р_{О₂} к системе вызывает снижение Т_{всп} системы с 320 до 120-140°C, при содержании кислоты 0,1 – 0,5 масс. % Т_{всп} снижается до 70-90°C.

3. Установлено, что α -Р_к не воспламеняется и не окисляется в атмосфере осушенного над Р₂О₅ воздуха (21, 40, 60, 80% О₂). Если окисление имеет место, то это внутреннее окисление за счет хемосорбированных молекул О₂ и особенно Н₂О.

4. Пары воды ускоряют окисление α -Р_к, и протекания реакций типа (1) за счет собственного участия в процессе и увеличения площади контакта фаз.

5. Примесные катионы (Me²⁺) увеличивают скорость окисления α -Р_к в 8-15 раз, превращение Н₃Р_{О₂} и Н₃Р_{О₃} в конечный продукт Н₃Р_{О₄} и снижают Т_{всп} системы в пределах 100°C.

6. Показано, что воспламенение наблюдается при плавлении окислителя. Примеси снижают Т_{всп} за счет снижения Т_{пл} окислителя в присутствии добавок и ускорения окисления Н₃Р_{О₃} до Н₃Р_{О₄}. Примечательно, что Н₃Р_{О₂} и Н₃Р_{О₃} плавятся при 27 и 72°C. Наличие Н₃Р_{О₃} в количестве 1-5% снижает Т_{всп} системы α -Р_к-NaNO₃ до 80°C.

7. Выше 140-180°C включается механизм испарения α -Р_к, примесного белого фосфора (Р_б) и наряду с этим протекает окисление в газовой фазе паров фосфора и РН₃ до Н₃Р_{О₄} (Т_{пл}=44°C).

8. Температура воспламенения понижается при увеличении площади контакта реагентов, что происходит при плавлении восстановителей и при наличии примесей в α -Р_к и в MeNO₃, обуславливающих образование низкотемпературных эвтектик.

9. Показана решающая роль таких внешних факторов как температура, дисперсность твердой фазы и давление паров воды. Обсуждается роль дефектов- оборванных связей в α -Р_к на стабильность системы.

10. Установлена корреляция между каталитическим влиянием оксидов металлов Cd, Mn, V, Mo, Fe, Cu на окисление Р с их работами выхода электронов и сродством к электрону.

11. Рассмотрение направления электронных переходов на границе раздела фаз α -Р_к-MeO с позиций физики полупроводников (контактные явления) позволит установить характер электронных переходов.

На базе полуколичественных расчетов возможно оценить наблюдаемые скорости процесса окисления и обосновать его механизм.