

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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

В настоящее время уделяется большое внимание методам синтеза оксидных материалов в виде вискеров, трубок, игл, которые обладают уникальными энергетическими, магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. В некоторых случаях для синтеза наноструктурированных материалов на основе оксидов переходных металлов применяются прекурсорные методы синтеза, которые широко используются в препаративной химии и реже в технологии.

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза прекурсора получения наноструктурированного оксида железа (III) пригодного для технологических целей.

Ранее [1], нами был высказан предположительный механизм окисления соединений железа (II) насыщенных карбонат – гидрокарбонатных растворах. Было выявлено, что получение комплексного соединения трехвалентного железа (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, проходит через образование так называемого гидроксокарбоната железа (II, III), который в зарубежной литературе называют green rust (GR1(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)), приводятся методы синтеза и выделения GR1. Однако это соединение весьма неустойчиво и его изучение затруднено.

Нами было установлено влияние температуры, концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, pH среды на скорость образования GR1 и его устойчивость в растворах.

В результате проведенных исследований были подобраны условия образования GR1, что позволило сократить время синтеза (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O и увеличить его выход в 5 – 6 раз за один цикл. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического, ИК-спектроскопического анализа. Методом химического анализа были определены границы стехиометричности соединения.

Разработанный способ и получение на его основе наноструктурированного  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был адаптирован к промышленной схеме получения оксида железа карбонатным методом.

### Литература

1. И.С. Мартыненко, М.П. Чернов, В.В. Молчанов// Ползуновский вестник. – 2010. – №3. – С. 24 – 27.

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)

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

$\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – очень важный продукт для промышленности, медицины и других отраслей. Наиболее важными параметрами, которые необходимо получить и контролировать, у оксида 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. Проведенные нами ранее исследования по синтезу комплексных карбонатных соединений железа (III) позволили получить устойчивую соль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O при термическом разложении которой образуется наноструктурированный  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Целью настоящей работы является изучение процесса термического разложения комплексной аммонийной соли гидроксокарбоната железа (III) и выявлением условий проведения процесса на фазовый состав и морфологию получаемого  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Комплексная аммонийная соль гидроксокарбоната железа (III) была получена путем осаждения из насыщенных растворов сульфата железа (II) и карбоната аммония с последующим окислительным гидролизом осадка (окислительный агент – кислород воздуха). Процесс разложения изучали методом дифференциально-термического анализа. На термограмме присутствует один эндотермический эффект в интервале 80 – 280 °С. В этом интервале наблюдается максимальная скорость разложения исходного соединения (прекурсора). Наблюдаются два экзотермических эффекта в интервале 280 – 360 °С и 460 – 550 °С. Разложение исходного продукта заканчивается при 550 °С.

Фазовый состав продуктов термического разложения изучался в условиях термоудара при температурах 300, 400, 500, 600 °С. По данным рентгенофазового анализа при температурах 300 и 400 °С фиксируется только исходная фаза при температурах 500 и 600 °С в продуктах выявлена фаза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исходного продукта.

Изотермическая выдержка образцов при температуре 600 °С 30 минут приводит к получения кристаллического  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без примесей исходной и аморфной фазы с ОКР 70 нм.

При разложении исходного вещества в газовую фазу переходит до 55 % от исходного в виде паров воды, аммиака и углекислого газа. Была разработана установка по рекуперации газообразных продуктов в виде карбоната аммония.

На основании полученных данных была разработана технология получения наноструктурированного  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенными адсорбционными и каталитическими характеристиками.

#### О ПРОГНОЗЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОЗЕРА КУЧУК

Мурашкина К.Ю., Складчикова А.Ю., Шнайдер О.В.- студенты,

Зацепин В.В. - к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Запасы солей озера Кучук сосредоточены в рапе и донных отложениях. С 1962 года из озера извлекается сульфат натрия 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, а слой образовавшегося мирабилита подвергается заводской переработке с получением сульфата натрия.

Возобновление извлеченного из рапы озера Кучук сульфата натрия происходит за счет донных отложений мирабилита - стеклеца. Геологоразведочными исследователями озера [1] установлено, что слой мирабилита – стеклеца сверху покрыт отложениями, состоящими из ила, тенардита и галита. Толщина этого покровного слоя изменяется во времени и создает препятствия для пополнения запасов сульфата натрия в рапе озера за счет диффузионного растворения линзы мирабилита – стеклеца [2].

Есть основания предполагать, что одной из причин увеличения толщины покровных отложений является антропогенное воздействие на равновесную систему.

В соответствии с принципом Ле-Шателье в озере, выведенном из состояния равновесия в результате внешнего воздействия, происходят изменения, направленные на ослабление воздействия факторов, выводящих систему из равновесия. Так, при повышении уровня рапы в озере увеличивается площадь зеркала испарения и уменьшается концентрация солей в рапе. Это способствует увеличению количества испаряемой воды и сдерживает рост уровня. И наоборот, при уменьшении уровня рапы, уменьшается площадь испарения и увеличивается концентрация солей в рапе, что способствует уменьшению количества испаряемой воды и сдерживает уменьшение уровня.

Если учесть, что запасы сульфата натрия в рапе восполняются не только за счет диффузионного растворения мирабилита – стеклеца, но и инконгруэнтного плавления его, то образующийся при этом слой защищает донные отложения от дальнейшего плавления, смещая, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие.

Следовательно, перспектива использования геотехнологического метода добычи сульфата натрия из рапы озера Кучук зависит от достоверности прогноза гидрохимического режима его.

Состояние и динамика изменений, претерпеваемых озером, определяется различными факторами, важнейшим из которых является сумма сорбируемой водной толщей лучистой энергии, а также массо- и теплообменом через водное зеркало со средой. Учитывая это, мы сравнили колебания урвенного режима озера [2,3] с изменением чисел Вольфа (рисунок 1).

Анализ данных зависимостей показывает, что существует определенная связь между ними. Колебания их значений находится в противофазе. Поэтому, с определенной вероятностью можно предположить, что уровень рапы озера после 2010 года начнет понижаться, т.к. числа Вольфа будут расти. Это может привести к повышению в летний период концентрации хлорида натрия, кристаллизация которого увеличит толщину покровных отложений и затруднит растворение и плавление мирабилита – стеклеца.

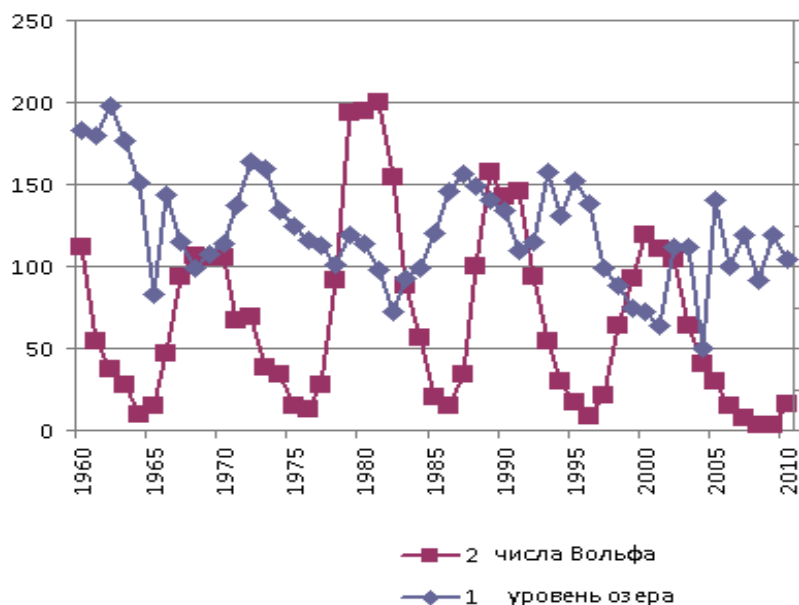


Рисунок 1- График зависимости урвенного режима озера и чисел Вольфа от времени

#### Литература

1. Баталин Ю.В., Эдигер В.Г. Гидрохимический режим и геологическое строение озера Кучук. // Тр.ин-та / геологический институт.- 1971.- Вып. 32. -с. 68 - 95
2. 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. -с. 32 – 59
3. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / Под ред. Е.Е. Фроловского. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001. - 444 с.

#### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

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

В последнее время к магниезиальным вяжущим веществам (ММВ) наблюдается повышенный интерес со стороны, как ученых, так и производителей. Это объясняется как широкой сырьевой базой (в России сосредоточено более половины мировых запасов

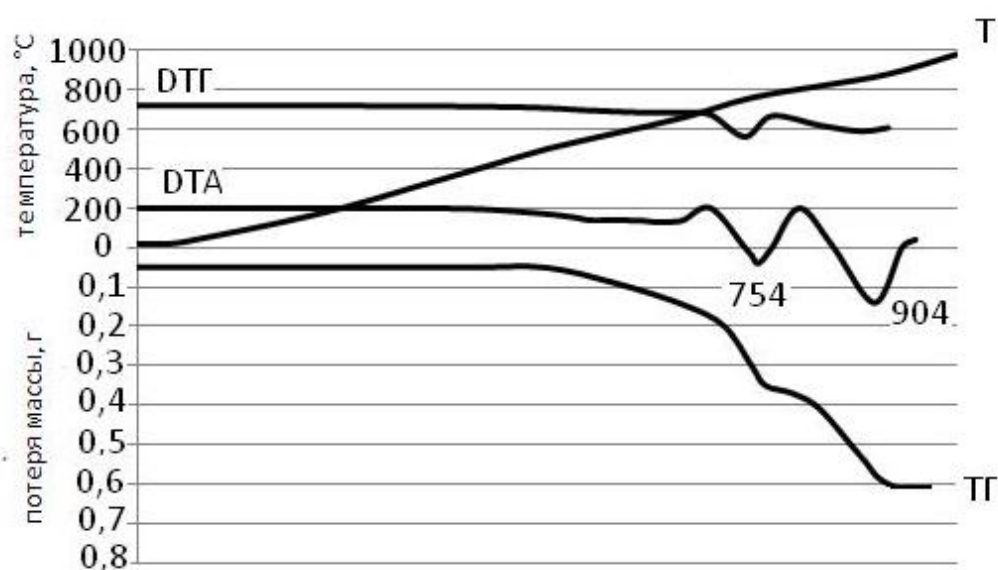
магнезиального сырья), так и высокими строительно-техническими характеристиками изделий на основе ММВ.

Основным природным сырьем для производства магнезиальных вяжущих веществ являются карбонатные породы: магнезиты и доломиты, которые подвергаются обжигу при соответствующих температурах.

На кафедре технологии неорганических веществ и строительных материалов в течение ряда лет проводилось изучение составов и свойств ММВ, полученных из брусита, доломита и магнезита.

С целью получения МВВ нами был изучен доломитизированный известняк Ново-Олхинского месторождения (Иркутская область).

Выполненный нами дифференциально-термический анализ Ново-Олхинского доломитизированного известняка, результаты которого представлены на рисунке 1, показал, что на термограмме имеется два глубоких эндотермических эффекта. Первый начинается при температуре 710 °С и заканчивается при температуре 840 °С. При этой же температуре начинается другой эндотермический эффект, который заканчивается при температуре около 940 °С.



Масса навески – 1,2983 г

Рисунок 1 – Дериwатограмма Ново-Олхинского доломитизированного известняка

Первый эндотермический эффект объясняется разложением карбоната магния:  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ , второй разложением карбоната кальция:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

В интервале температур от 554 °С до 740 °С наблюдаются 2 небольших эндотермических эффекта, которые можно объяснить разложением гидромагнезита  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , являющегося, по-видимому, примесью в сырье.

С целью получения каустического доломита доломитизированный известняк, необходимо обжигать при температуре, обеспечивающей разложение  $\text{MgCO}_3$ , но недостаточной для разложения  $\text{CaCO}_3$ . Содержание  $\text{CaO}$  в каустическом доломите строго нормируется ( $\text{CaO}_{\text{своб.}} \leq 2\%$ ). При повышении этого предела прочностные свойства изделий на его основе резко ухудшаются.

Таким образом, температура обжига Ново-Олхинского доломитизированного известняка, с целью получения каустического доломита, должна составлять от 730 °С до 800 °С. Если температура обжига будет менее 730 °С, то в продукте останется большое количество неразложившегося  $\text{MgCO}_3$ , что также снизит прочностные свойства изделий на его основе. Если выше 800 °С существует вероятность разложения кальциевой карбонатной составляющей.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА В СИСТЕМЕ ГРАФИТ-ОЛЕУМ

Труфанова Н.А. – студент, Винокуров В. М. – к.х.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Окисленный графит применяют для изготовления терморасширенного графита, который используют в производствах уплотнительных материалов, графитовой фольги, графитовых изделий и адсорбентов.

Технология получения окисленного графита включает три стадии. Первая – обработка графита сильной кислотой в присутствии окислителя. Вторая стадия это гидролиз интеркалированного графита и его отмывка от кислоты. Третья – сушка.

Для проведения второй стадии расходуется большое количество воды. 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, а также остаточную концентрацию окислителей. Для удаления из воды минеральных кислот и окислителей используют метод химической нейтрализации, что вызывает дополнительные расходы реагентов, стоимость которых переносится на себестоимость продукта. Следовательно, для снижения себестоимости окисленного графита необходимо уменьшить расход воды на стадию промывки.

В работе использовали олеум для получения интеркалированного графита, а стадию гидролиза проводили с минимальным количеством воды, исключив отмывку. Для нейтрализации остатков серной кислоты применяли  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Полученные образцы сушили при температуре 50-100°C. Образцы окисленного графита терморасширяли при 900°C и вычисляли коэффициент расширения. Величины коэффициентов расширения для некоторых образцов достигали 100%, что вполне приемлемо для изготовления адсорбентов из терморасширенного графита.

### Литература

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.

## ОБОГАЩЕНИЕ САДОЧНОЙ СОЛИ ОЗЕРА БУРЛИНСКОГО

Данчук Е.С., Белова И.А., Щёкотов Ю.П. - студенты, Зацепин В.В.- к.т.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В озере Бурлинском сосредоточены запасы минерального сырья в рапе и донных отложениях. Длительное время (более двух столетий) [1] из озера извлекалась пищевая поваренная соль. В отдельные годы добыча превышала 300 тысяч тонн за сезон. Первоначально добывалась новосадка и старосадка галита, а после значительного обводнения озера, когда эти разновидности хлорида натрия растворились, стали извлекать корневую соль – «каратуз». Разработка донных отложений производилась соледобывающим комбайном смонтированным на железнодорожной платформе. По дну озера укладывались два параллельных железнодорожных пути нормальной колеи. По рабочему пути двигался солекомбайн, а на погрузочный путь подавались вагоны. После одного рабочего прохода путепередвижитель перемещал пути на один метр в сторону. При поступательном движении комбайна вращающийся дисковый рыхлитель разрушал пласт соли глубиной 30 – 70 см, которая затем ковшевым элеватором подавалась в цилиндрический вращающийся грохот для отделения частиц диаметром 12 – 18 мм. По наклонной течке соль поступала в бункер шнека, где происходила промывка рапным душем. Перемещаемая шнеком соль поступала в зумпф элеватора с перфорированными ковшами, где происходила дополнительная промывка рапой. Промытая соль погружалась в вагоны и подавалась на береговую обогатительную установку, где очищалась до кондиций стандарта. При существовавшей технологии

разработки месторождения комбайн возвращался на отработанные участки через 5 – 7 лет. За это время выломы заполнялись мелкокристаллической новосадкой, представляющей собой рыхлую, плохо сцементированную массу. Железнодорожные пути на таких участках неустойчивы, поэтому часто происходили аварии. Кроме того при промывке соли на комбайне, мелкокристаллическая новосадка практически полностью терялась с промывными водами.

Наличие в озере «иловых окон» еще больше усложняло условия добычи.

Несовершенная, в данных условиях, технология обработки месторождения привела к тому, что добыча соли постепенно сокращалась, а затем совсем прекратилась.

Анализ существующего положения месторождения диктует необходимость объективной оценки и пересмотра исходных позиций в вопросах технологии обработки запасов солей. При этом следует учитывать, что это месторождение находится в природно-климатических условиях аридного климата Кулунды, имеет сложный солевой состав и значительные запасы хлористого и серноокислого натрия, хлористого магния и брома, поэтому проблема существования производства на базе озера Бурлинского должна решаться методами предусматривающими комплексное использование всех промышленных компонентов.

Для этого можно использовать метод динамического сгущения рапы и дробной кристаллизации солей в системе садочных и испарительных бассейнов, размещенных в местах имеющих наиболее благоприятные геологические и гидрогеологические условия.

Для проверки возможности получения поваренной соли, соответствующей кондициям пищевой (ГОСТ 51574-2000) нами была исследована проба хлорида натрия, полученная бассейновым методом из рапы озера Бурлинского. Очистка соли проводилась методом промывки её раствором, насыщенным относительно хлорида натрия. Анализ проб проводился по ГОСТ 13685-84.

Анализ качества добываемой ранее соли озера Бурлинского [2] показывает, что примесями не соответствующими кондициям первого сорта (ГОСТ 51574-2000) являются нерастворимый остаток и ион магния.

Таблица 1-Химический состав исходной соли

Размер фракции соли (мм)	Ионный состав, масс. %	
	н.о.	Mg <sup>2+</sup>
+5	0,30	0,16
2-5	0,27	0,09
0,5-2	0,27	0,08
0,25-0,5	0,35	0,07
-0,25	0,19	0,05

Таблица 2-Химический состав обогащенной соли

Размер фракции соли (мм)	Ионный состав, масс. %	
	н.о.	Mg <sup>2+</sup>
+5	0,41	0,15
2-5	0,16	0,08
0,5-2	0,05	0,07
0,25-0,5	0,23	0,05
-0,25	0,20	0,04

Для бассейновой небогатенной соли содержание нерастворимого в воде остатка соответствует кондициям 1 сорта. По содержанию иона магния все фракции небогатенной соли соответствуют кондициям только 2 сорта. Для повышения качества бассейновой соли её надо перед обогащением раздробить до размера обеспечивающего получение кондиционной соли 1 сорта при последующей промывке её насыщенным относительно хлорида натрия раствором.

## 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.
2. Поваренная соль и её растворы, справочник Л., Химия, 1970, - с.101.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Лапаева Е.Н. – студент, Маноха А.М. – к.т.н., ст. преподаватель  
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Портландцементный клинкер обычно получают в результате высокотемпературного спекания известково-глинистого сырья при температуре, достигающей 1400-1450 °С. Основными клинкерными минералами являются трехкальциевый силикат ( $C_3S$ ), двухкальциевый силикат ( $C_2S$ ), трехкальциевый алюминат ( $C_3A$ ) и четырехкальциевый алюмоферрит ( $C_4AF$ ). При помолке клинкера с гипсом и добавками получают портландцемент.

Начальные реакции портландцементного клинкера с водой протекают очень быстро и приводят к потере пластичности цементного теста, раствора или бетонной смеси. С целью удлинения сроков схватывания вводят различные химические добавки. На цементных заводах России в качестве такой добавки используется преимущественно природный гипсовый камень  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Сульфат кальция играет роль химически активной составляющей цемента, реагирующей с трёхкальциевым алюминатом при затворении цемента водой и связывающей его в гидросульфоалюминат кальция (минерал этtringит -  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). Этtringит выделяясь в коллоидном состоянии, замедляет гидратацию  $C_3A$  и продлевает схватывание цемента, а при оптимальной дозировке гипса повышает его механическую прочность. Однако в процессе службы бетона позднее образование этtringита может являться причиной уменьшения его прочности вплоть до разрушения.

В мировой практике широкое применение нашли такие добавки – замедлители схватывания как глюкоза, сахароза, глицерин, глюконат натрия, винная кислота, модифицированные фосфаты и др.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния добавок на процессы, происходящие в цементном тесте с применением потенциометрического метода контроля процессов гидратации. Определение изменения величины рН жидкой фазы цементного теста проводилось при помощи универсального ионометра ЭВ-74. Сроки схватывания также определялись по стандартной методике с помощью прибора Вика.

Цементные теста готовились на основе портландцементного клинкера Голухинского цементного завода. В качестве добавок использовали сахарозу, виннокислый натрий, лимонную кислоту и др. Добавки вводились в количестве от 0,05 % до 1,0 % от массы клинкера. Для контроля изменений показателя рН во времени водоцементное отношение для всех составов составляло 0,6.

На рисунке 1 показано изменение уровня рН жидкой фазы состава: клинкер + добавка виннокислого натрия (0,05 % от массы клинкера).

Для жидкой фазы теста, характерно повышение показателя рН от 12,75 до 13,35 в течение 45 мин, затем наблюдается его снижение, при 50 мин его величина составляет 13,25. В это время начинается схватывание теста, а показатель рН снова начинает увеличиваться.

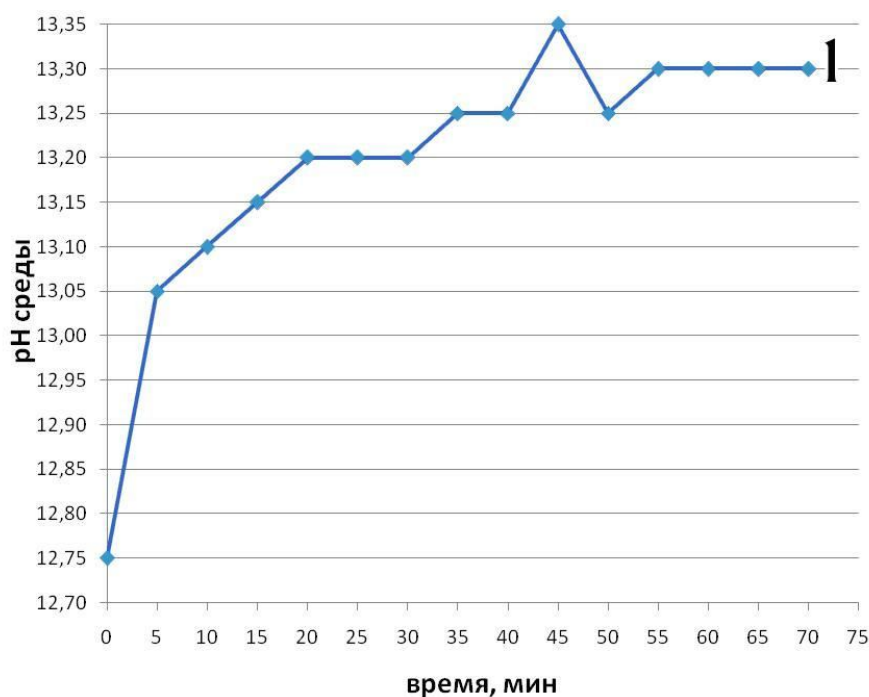


Рисунок 1 – Изменение показателя pH жидкой фазы состава: клинкер + 0,05 % виннокислый натрий + вода

Выполненные исследования показали, что потенциометрический метод определения изменений показателя pH цементных тест позволяет определить для них начало схватывания. Это согласуется с ранее опубликованными данными статьи «О механизме влияния карбонатных добавок на сроки схватывания цементного теста» [1].

#### Литература

1. Козлова В.К. О механизме влияния карбонатных добавок на сроки схватывания цементного теста / В.К. Козлова, А.В. Вольф, А.А. Лихошерстов, Е.В. Чепурнова // Ползуновский альманах, 2010. - № 3. – С. 112-115.

### ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Казакова О.И., Осипенко Е.С. – студенты, Свит Т.Ф. – к.т.н. профессор  
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Многочисленные соляные озёра сульфатного типа, сосредоточенные в Алтайском крае, являются источниками минерального сырья для производства различной химической продукции. Комплексное извлечение солей путем сгущения поверхностных и подземных рассолов в садочных бассейнах с последующей заводской переработкой концентрированных полупродуктов обеспечивает получение в промышленных масштабах сульфата и хлорида натрия, целого ряда магниевых соединений (бишофита, оксида, гидроксида, карбоната магния, магнезиальных вяжущих веществ) и других продуктов.

Одним из таких ценных продуктов переработки сгущенных хлормagneиновых растворов является гидроксид магния, выделяющийся в процессе осаждения магния известковым молоком.

Реакция образования гидроксида магния  $MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$  идёт практически нацело вследствие малой растворимости  $Mg(OH)_2$ , составляющей 0,019 г/л при температуре 25 °С, что значительно меньше растворимости  $Ca(OH)_2$  (1,6 г/л).



Возможность получения гидроксида магния из природного минерального сырья Алтайского края доказана исследованиями, проводившимися на кафедре технологии неорганических веществ АлтГТУ в течение ряда лет. Целесообразность и эффективность производства гидроксида магния и необходимость дальнейшей разработки технологии обосновывается возможностями широкого применения его в различных областях народного хозяйства страны, в том числе и в Алтайском регионе. В настоящем сообщении приводится краткое описание наиболее актуальных проблем в области применения гидроксида магния.

*Применение гидроксида магния для очистки промышленных газов.* Одной из серьезных проблем промышленных предприятий черной и цветной металлургии, энергетики, химической промышленности, строительной индустрии является образование в больших количествах отработанных газовых выбросов, содержащих оксиды серы и азота, галогеноводороды и др. токсичные примеси. Во избежание загрязнения окружающей среды для очистки промышленных газов применяется широкий спектр различных поглощающих реагентов (аммиачная вода, содовые растворы, гашеная известь и др.). Однако все они характеризуются образованием побочных продуктов, утилизация которых требует дополнительных средств. Особый интерес представляет т.н. мокрый магниевый метод поглощения кислых, токсичных газов, основанный на применении гидроксида магния в качестве адсорбента, отличающийся отсутствием трудно утилизируемых отработанных продуктов. Гидроксид магния обладает высокой сорбционной ёмкостью по отношению к ионам тяжелых металлов, возможностью регенерации слабыми растворами минеральных кислот (при этом сорбционная способность полностью восстанавливается) и улучшения сорбционных свойств путем его модифицирования. Гидроксид магния нетоксичный и безопасный в применении. Эффективность очистки составляет 90 – 95 %. К преимуществам использования гидроксида магния в качестве сорбента для сероочистки газов, образующихся при сжигании топлива с любым содержанием серы (каменный уголь, бурый уголь, жидкие или газовые топлива), следует отнести низкие инвестиционные затраты; отсутствие твёрдых осадков, что предотвращает забивание аппаратуры и трубопроводов; возможность получения дополнительного экономического эффекта за счёт перехода на более дешёвое топливо без ухудшения параметров выбрасываемых газов и от реализации произведенного продукта. При этом, чем мощнее установка и больше содержание серы в топливе, тем больше экономический эффект. Образующийся сульфат магния находит применение в строительной индустрии (как добавка для устройства дорожных и аэродромных оснований и покрытий), как наполнитель - в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности, как компонент, позволяющий сохранить и улучшить физико-механические показатели бумаги, - при использовании отбеливателей (особенно хлорсодержащих) и для получения огнестойких изделий из бумаги и для других целей. Изучение внутреннего рынка сульфата магния показало высокую заинтересованность в нем. Потенциальный объём внутреннего рынка оценивается в 150 – 200 тысяч тонн в год, что свидетельствует о том, что создание побочного производства будет обеспечено рынками сбыта.

*Применение суспензии гидроксида магния в процессах водоочистки.* Использование гидроксида магния для нейтрализации кислых сточных вод и снижения содержания в них ионов тяжелых и легких металлов (Zn, Fe, Cr с примесями Cu, Ni, Pb, Mn, Cd и др) позволяет существенно снизить количество осаждаемых шламов. Это преимущество  $Mg(OH)_2$  (по сравнению с негашеной известью или каустической содой) обусловлено увеличением времени осаждения примесей, приводящее к образованию более крупных кристаллов. Уменьшается объём отстоя и влажность осадка, что облегчает фильтрацию и, в конечном итоге, существенно снижает расходы предприятий на процессы осаждения осадка и последующего удаления отстоя. Исследования показали, что для нейтрализации 1 т соляной кислоты требуется гидроксида магния меньше, чем NaOH,  $Ca(OH)_2$  или  $Na_2CO_3$ , соответственно на 37,5 %, 27,5 % и 81,3 %. Для нейтрализации 1 тонны серной кислоты расход гидроксида магния сокращается, по сравнению с указанными реагентами, на 36,6 %, 26,6 % и 80,0 %, соответственно. При извлечении из промышленных стоков тяжелых

металлов замена каустической соды на гидроксид магния приводит к увеличению в 10 раз скорости осаждения солей тяжелых металлов, к уменьшению объема осадка на 60 % с одновременным увеличением его плотности и к увеличению скорости фильтрации образывавшегося осадка.

*Применение гидроксида магния как эффективного антипирена.* По официальной статистике МЧС, ежегодный ущерб, наносимый пожарами народному хозяйству страны, составляет около 12 млрд. рублей. Поэтому одной из приоритетных задач является снижения горючести изделий из полимеров, применяемых в различных областях (строительстве, электронике и др.), и уменьшение выделения дыма и ядовитых газов в процессе горения. В связи с этим большое внимание исследователями уделяется разработке высокоэффективных и относительно дешевых *антипиренов* – веществ, которые снижают или предотвращают возникновение и распространение процесса горения изделий, воздействуя на материал, теплоту горения, приток воздуха. Они могут прекратить горение за счет образования плотной коксовой корки на поверхности изделия, преграждающей доступ кислорода, могут поглощать тепло сгорания и выделять большое количество воды, снижая, тем самым, температуру пламени, могут выделять азот, галогены или воду, вытесняющие кислород. Некоторые добавки действуют комплексно, проявляя несколько таких эффектов.

Выделяют 4 основные группы антипиренов:

- неорганические (оксиды сурьмы, гидроксиды алюминия и магния, борат цинка);
- галогенсодержащие углеводороды (хлор- и бромсодержащие);
- фосфорсодержащие (сложные фосфатэфиры);
- азотсодержащие (меламин, цианураты).

Из всех известных антипиренов наилучшими качествами обладает гидроксид магния, что обеспечивает преимущества применения его в промышленности лакокрасочных материалов, пластмасс и резин. Температура разложения  $Mg(OH)_2$  составляет 330-450°C (выше, чем у гидроксида алюминия), процесс идет с выделением структурной влаги (до 31% по массе). Это позволяет применять его в полимерных составах, перерабатываемых при повышенных температурах. Гидроксид магния эффективен в системах, допускающих высокое наполнение (до 40-70 %). Антипирены на основе  $Mg(OH)_2$  характеризуются особыми дымоподавляющими свойствами. Эндотермический эффект температурной деструкции гидроксида магния на 17 % больше, чем у гидроксида алюминия, что в большей степени уменьшает тепловую деградацию пластмасс. По сравнению с галоген- и фосфорсодержащими антипиренами, способствующими образованию токсичных газов, гидроксид магния отличается экологичностью. Белый цвет, пластинчатая форма частиц, низкая абразивность (относительно гидроксида алюминия), регулируемая дисперсность в сочетании с другими свойствами обуславливает применимость его в полимерных системах как наполнителя со специальными огнезащитными и дымоподавляющими характеристиками, в том числе путем замены инертного карбоната кальция и более дорогостоящего гидроксида алюминия.

*Использование гидроксида магния для получения магнезиального цемента.* Гидроксид магния является одним из наиболее ценных видов сырья для производства магнезиальных вяжущих веществ, основой которых служит цемент Сореля. Они применяются для изготовления половых покрытий из ксилолита, стеновых перегородок из фибролита, конструктивных изоляционных материалов и др. изделий, производство которых обходится дешевле, чем из древесины.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МАГНИЯ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ БИШОФИТА КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Осипенко Е.С., Казакова О.И. – студенты, Свит Т.Ф. – к.т.н. профессор  
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В основе промышленного способа получения основного карбоната магния лежит осаждение его из растворов солей магния, преимущественно хлорида магния, растворами карбоната натрия (т.н. содовый способ получения лёгких магнезий). По существующей технологии основной карбонат магния (ОКМ) состава  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получают, смешивая растворы хлористого магния или карналлита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ ), содержащие 150-160 г/л  $\text{MgCl}_2$ , с содовыми растворами, содержащими 130-140 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , непрерывно перемешивая образующуюся суспензию, при температуре  $90^\circ\text{C}$ . Отфильтрованный и промытый горячей водой ( $50^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$ ) осадок содержит примерно 30 %  $\text{MgCO}_3$ . Выход готового продукта по  $\text{MgCl}_2$  в среднем составляет 65 % от теоретического. Содержание основного вещества (в пересчете на  $\text{MgCO}_3$ ) превышает 50 %.

По содовому способу основной карбонат магния осаждается в виде частиц размером 5-10 мкм со скоростью, не превышающей в среднем 200 мм/ч. Отстаивание осадка, фильтрование и промывка его затруднены вследствие малого размера частиц. Для получения легко фильтрующего осадка необходимо создать условия для медленной кристаллизации его при малом пересыщении раствора и относительно небольшом количестве центров кристаллизации.

На структуру и свойства осадка ОКМ влияют температура среды, концентрация смешиваемых растворов, скорость образования осадка и интенсивность перемешивания суспензии.

На кафедре технологии неорганических веществ в течение ряда лет проводились исследования процесса осаждения ОКМ с применением метода планирования эксперимента Бокса и Уилсона. В работе использовались природные хлормagneзиевые и содовые растворы разной концентрации (от 5 до 24 %), при различной скорости их смешения (в пределах от 20 до 60 минут), в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$ , в условиях интенсивного перемешивания суспензии и в состоянии покоя. Исследуемыми свойствами осадка ОКМ, характеризующими скорость фильтрации и отстаивания его, выбраны коэффициент фильтрации (Кф) и объем конечного отстоя осадка (Vк). Анализ результатов исследования процесса осаждения в условиях интенсивного перемешивания суспензии показал, что зависимость коэффициента фильтрации и конечного объема отстоявшегося осадка, изменяются не однозначно при повышении концентрации растворов, времени осаждения и температуры процесса. Кривые зависимости Кф от условий эксперимента имеют экстремумы (максимумы и минимумы), причем, коэффициент фильтрации принимает одинаковые значения как при относительно низких ( $20^\circ\text{C}$ - $30^\circ\text{C}$ ), так и при высоких температурах ( $60^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ ). Таким же образом влияют концентрации растворов реагентов и скорости их смешения. Наибольшие значения коэффициента фильтрации получены при содержании в растворах около 12 %  $\text{MgCl}_2$  и примерно такой же концентрации содового раствора.

В настоящей работе исследование процесса получения ОКМ были продолжены по той же методике. В отличие от ранее проведенных экспериментов, с целью установления возможности использования хлормagneзиевых растворов малой концентрации, исследование проведено с растворами  $\text{MgCl}_2$ , содержащими от 1,3 % до 6,0 %. Температуру процесса и время осаждения осадка меняли в тех же пределах, что и раньше. С целью достижения полноты осаждения ОКМ содовый раствор добавляли с большим избытком против стехиометрически необходимого количества.

Полученные результаты исследования показали, что значения коэффициента фильтрации образующейся суспензии изменяются в пределах от  $0,5 \cdot 10^{-5}$  до  $8,8 \cdot 10^{-5}$ . Выведены уравнения регрессии для коэффициентов фильтрации и конечного объема отстоя осадка ОКМ.

Одновременно с многофакторным экспериментом по методу Бокса и Уилсона проведено исследование процесса получения основного карбоната магния путем взаимодействия равных объемов эквимольных растворов хлорида магния и карбоната натрия, содержащих 0,21-1,44 моль/л, при обычной комнатной температуре, без перемешивания реакционной смеси и времени созревания суспензии в течение 24-48 часов. Результаты исследования подтвердили, что коэффициенты фильтрации суспензии имеют наибольшее значение, равное  $4,68 \cdot 10^{-5}$ , при концентрации растворов 1,44 моль/л (12,4 % масс.). При этом осадок образуется в виде сферических гранул размеров 2-5 мм.

Отдельные образцы осадка ОКМ после фильтрации выдерживали в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса и подвергали термогравиметрическому исследованию на дериватографе системы Paulik. Образцы, имеющие массу 200-220 мг, нагревали до 900 °С со скоростью 10 градусов в минуту. В таблице 1 приведены результаты термогравиметрического исследования.

Таблица 1- Результаты исследования осадков основного карбоната магния на дериватографе

Эндотермический эффект при температуре, °С	Уменьшение массы образца при нагревании его в области протекания эндотермического эффекта		
	Общая потеря массы, мг	Потеря массы в %	
		от общей массы образца	от суммарной потери массы образца
80-100	6-24	2,7-10,9	8,7-28,5
230-260	8-13	3,6-5,9	11,6-15,5
360	10	4,5	11,8-14,5
420-430	12-16	5,5-7,3	14,4-23,5
460-480	24-25	10,9-11,4	29,8-35,2
620	2-4	30,9-38,2	1,8

Результаты термогравиметрического исследования показали, что основной карбонат магния при нагревании разлагается с выделением кристаллизационной воды в интервале от 80 °С до 260 °С, углекислого газа (260 °С - 420 °С) и конституционной воды, входящей в состав гидроксида магния или гидрохлорида магния (460 °С). Эндотермический эффект при 620 °С практически не сопровождается потерей массы.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

В последние десятилетия на мировом рынке минерального сырья наблюдается повышенный интерес к волластониту, обусловленный постоянно растущим потреблением этого минерала в различных областях промышленности вследствие присущих ему целого ряда уникальных свойств.

Волластонит – природный метасиликат кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ) с характерной игольчатой структурой кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна игольчатой формы. Уникальная форма зерна волластонита определяет его основное направление использования в качестве микроармирующего наполнителя. В некоторых отраслях промышленности имеет значение и его химический состав, т. к. волластонит является одновременно источником СаО и SiO<sub>2</sub>. Волластонит ценится за его белизну (90-97 %), химическую инертность, величину рН (9,9), игольчатость (15:1 - 20:1), высокую температуру плавления (1540 °С), хорошие термоизоляционные свойства, низкую поглощаемость влаги и кислот.

Волластонит известен как слоистый шпат с конца XVIII века. В 1822 году минерал получил своё название в честь английского химика и философа Вильяма Хайда Волластона (William Hyde Wollaston). Первое промышленное использование волластонита относится к 1933 году, когда его начали добывать в Калифорнии в качестве сырья для производства минерального волокна. Однако широкое промышленное распространение волластонит получил только в 50-е годы XX века в США, когда он начал использоваться для производства красок, грунтовок, шпатлевок и керамики. Сегодня он в промышленных масштабах добывается более чем в 10 странах, осуществляется также выпуск синтетического волластонита.

Основные области применения волластонита: лакокрасочная промышленность, производство пластмасс, керамическая промышленность, производство огнеупорных и кислотостойких материалов, асбоцементная промышленность, производство резинотехнических изделий, бумаги, фрикционных материалов и др.

Высокая потребность в волластоните на мировом рынке обусловлена не только особенностями его структуры и свойств, но также и тем, что волластонитовое сырьё не оказывает отрицательного воздействия на здоровье человека и имеет относительно невысокую стоимость. Поэтому во многих странах Европы и Америки значительная часть волластонитового сырья используется в качестве заменителя асбеста и талька, потребление которых ежегодно сокращается из-за негативного влияния на здоровье человека. Основными производителями волластонита являются Китай, США, Индия, Мексика, Испания и Финляндия, на долю этих стран приходится около 98 % всего мирового объёма добычи его. Существующие мировые производственные мощности превышают 1 млн. т.

С 1997 года единственным поставщиком природного волластонита Верхне-Бодамского месторождения на Российский рынок минерального сырья является фирма «Транс-Ресурс». На предприятиях военно-промышленного комплекса Санкт-Петербурга отработана технология переработки волластонитовой руды для получения волластонитового концентрата с различными качественными и количественными характеристиками. Имеются месторождения волластонита и на Алтае. В частности, в 2002 году была основана волластонитовая фабрика в селе Сейка Чойского района. Руда, используемая для производства концентрата, имеет очень большой процент выхода готовой продукции, используется современная, экологически чистая технология, есть возможность глубокой переработки сырья с максимально полезным использованием вторичных примесей.

Волластонит является цепочечным силикатом с повторяющимися элементами кристаллической структуры, представленной чередованием тройных четырёхгранников кварца, соединённых между собой через ион кальция. Благодаря такой структуре кристаллы волластонита приобретают игольчатую форму частиц и сохраняют эту структуру при последующем помоле.

*Минералогический состав волластонитового концентрата, %*

Волластонит	81
Кварц	6
Кальцит	5
Гранит	2
Пироксен	4
Полевой шпат	2

*Химический состав волластонитового концентрата, %*

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	п.п.п
53,5	38,6	1,2	2,05	0,75	0,11	0,16	0,85	0,03	0,17	2,8

*Основные физико-механические свойства волластонита:*

Твердость по шкале Мооса	4,5-5,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2900
Показатель преломления	1,631-1,636
pH	8-9
Естественная влажность, %	0,2-0,5
Белизна, %	70-80

Твердость волластонита обеспечивается высокой плотностью кварцевых цепочек. Основной отличительной особенностью волластонита является его способность сохранять игольчатую форму частиц при измельчении. Соотношение длины частиц к их ширине определяет сортность волластонита. Промышленные сорта волластонита различаются на длинноразмерные (средняя длина иголок от 200 мкм) и микроигольчатые (до 20 микрон).

От других промышленных минералов волластонит отличается уникальным сочетанием белого цвета, игольчатой формы кристаллов и щелочной величиной pH водной взвеси. Промышленные сорта волластонита обычно обладают высокой степенью очистки, так как значительная часть побочных примесей извлекается в ходе влажной обработки и/или высокоинтенсивного магнитного разделения. Обычно сопутствующие волластониту минералы - результат естественного образования волластонита путем контактного метаморфизма кварца и известняка. Волластонит отличается химической чистотой, содержит незначительное количество вредных примесей (оксидов марганца, железа и титана), не растворяется в воде и органических растворителях, реагирует с соляной кислотой. Температура плавления чистого волластонита 1540 °С.

В настоящем сообщении кратко изложено применение волластонита в лакокрасочной промышленности. Волластонит имеет форму столбчатого продолговатого кристалла с отношением длины волокна к его диаметру в зависимости от марки (L:D) от 3:1 и выше. Игольчатость является определяющим свойством для упрочнения покровных пленок лакокрасочных материалов (ЛКМ) и для повышения их долговечности и износостойкости

Микроармирующие свойства волластонита и высокая адгезия его к поверхностям обеспечивают повышенные показатели прочности плёночного покрытия и сцепления его с окрашиваемой поверхностью. Он обладает хорошими матирующими свойствами и невысокой маслоёмкостью (20-25 мл / 100 г), что позволяет увеличить объемную концентрацию пигмента в краске, сократить расход связующих компонентов и снизить расход пигментного диоксида титана. Обладая более высокой твердостью, по сравнению с тальком, мелом и слюдой, волластонит обеспечивает возможность получения твёрдых плёнок ЛКМ. Сравнение волластонита с другими видами функциональных наполнителей в ЛКМ позволяет отметить следующие его свойства: универсальность, которая основана на игольчатой форме частиц, обеспечивающей матирующую способность, прочность в тонких покрытиях и общую стабильность; высокую яркость, более чистые оттенки; сравнительно высокую твердость, обеспечивающую стойкость к абразивному износу; щелочной показатель pH (одно из важнейших свойств волластонита) обеспечивает снижение расхода аммиака и улучшает стойкость покрытий к коррозии и плесени; высокая износостойкость незаменима в композициях специальных красок для разметки дорог. Отмечают также снижение себестоимости продукции и высокую стабильность при хранении.

Кристаллы волластонита образуют вокруг себя некие ассоциаты («домены») из окружающих материалов, составляющих матрицу основного состава ЛКМ, снижая тем самым степень их подвижности относительно друг друга, резко уменьшая возможные процессы усадки, например, при сушке и эксплуатации материалов. Поэтому применение волластонита, например, в составах для огнезащиты конструкций и кабелей позволяет избежать отслаивания покрытий при высоких температурах из-за резкого снижения степени усадки и растрескивания. При использовании 30-микронного волластонита цинковые белила были стабилизируются без применения большого количества диспергатора. К

преимуществам волластонита относятся достаточно высокая укрывистость. Применение его увеличивает адгезию пленки и улучшает прочностные характеристики, устойчивость к разрушению и короблению пленки; уменьшает концентрацию кислорода, мешающего синергизму противокоррозионных ингибиторов; уменьшает растрескивание, что благоприятно сказывается для наружного использования красок. Улучшается долговечность и продлевается срок службы покрытия.

Таким образом, волластонит - это новый, очень перспективный и многообещающий материал для использования в производстве лакокрасочных материалах различного назначения. Применение волластонита открывает большие перспективы и возможности для создания новых технологий.

## ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ОКИСЛЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

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

Изучение окисления аморфного красного фосфора ( $\alpha$ -Р<sub>к</sub>) важно с практической точки зрения с целью увеличения гарантированного срока хранения (ГСХ) дымовых и пиротехнических составов, изготовленных на его основе. Ранее установлено, что окисление красного фосфора практически не происходит в атмосфере сухого кислорода, что указывает на важнейшую роль паров воды в окислении красного фосфора. Поэтому исследование влияния влажности и температуры на окисление  $\alpha$ -Р<sub>к</sub> представляет научную целесообразность такой работы.

Исходя из изложенного задачи работы: 1 - определение гигроскопических свойств  $\alpha$ -Р<sub>к</sub>; 2 - изучение влияния влажности и температуры на окисление  $\alpha$ -Р<sub>к</sub>; 3 - выявление взаимосвязи между гигроскопичностью и окисляемостью  $\alpha$ -Р<sub>к</sub>.

Решение названных задач позволит управлять процессом окисления и теоретически прогнозировать конечные результаты по гарантированным срокам хранения (ГСХ) красного фосфора, а также гетерогенных смесей с его участием.

В работе использовалась фракция  $\alpha$ -Р<sub>к</sub> (ГОСТ 8655-75) с размерами частиц от 30 мкм до 80 мкм, предварительно очищенная от продуктов неконтролируемого окисления. Необходимые фракции были получены методом седиментации [1], а затем высушены в вакуумном шкафу в течение двух часов при температуре 40 °С и давлении 1000 Па. Навеску (1г) для опытов отбирали сразу же после окончания сушки.

Для изучения особенностей окисления красного фосфора во влажной атмосфере выбраны значения относительной влажности ( $\phi$ ): 70 % и 90 %. Относительная влажность выбрана на основании предварительных экспериментов, проведенных ранее, в которых максимальная скорость окисления  $\alpha$ -Р<sub>к</sub> наблюдалась при  $\phi = 70 \pm 5$  % в зависимости от температуры.

Окисление фосфора проводили в статических условиях в эксикаторе емкостью 1,8 литра. Требуемая влажность воздуха создавалась в закрытом эксикаторе над слоем налитой в него серной кислоты известной концентрации [2]. Эксикаторы помещались в сушильный шкаф, термостатируемый при температурах: 40, 55, 70 °С. Через определенные промежутки времени бюксы с образцами извлекали из эксикатора; продукты окисления промывали 100 мл дистиллированной воды, которая затем отделялась от красного фосфора на фильтре Шотта № 5 и анализировалась на содержание фосфорных кислот: фосфорноватистой (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), фосфористой (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) и фосфорной (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [3].

Определение гигроскопической точки. Образцы красного фосфора массой 4 грамма помещали в бюксы диаметром 20 мм и высотой 35 мм. Затем бюксы помещали в эксикаторы с заданной  $\phi$  и выдерживали в течение 2 часов, после чего определяли увеличение массы навесок ( $\Delta m$ ), строили графическую зависимость  $\Delta m = f(\phi)$ , которую затем экстраполировали до величины  $\phi = h$ , при которой  $\Delta m = 0$ . Найденная точка и является гигроскопической точкой (h).

Кинетика накопления продуктов окисления:  $P_{\text{общ}}$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$  – в зависимости от температуры имеет S-образный характер и процесс окисления сопровождается значительным индукционным периодом до температуры 50-60 °С (рис. 1). Ускорение накопления продуктов окисления выше 55-60 °С связано с химическим превращением  $H_3PO_2$  в  $H_3PO_3$  по реакции (1)



поскольку кинетика накопления  $H_3PO_2$  при всех исследуемых температурах имеет вид кривой с максимумом. При этом характерно, что чем выше относительная влажность, тем при меньшем времени окисления наблюдается максимум. При температуре 40 °С максимум концентрации кислот при  $\varphi = 70\%$  наблюдается через 96 часов, а при  $\varphi = 90\%$  – через 48 часов. При температуре 55 °С и  $\varphi = 90\%$  максимум наблюдается при 60 часах окисления, при  $\varphi = 70\%$  – через 96 часов. При температуре 70 °С и  $\varphi = 90\%$  максимум наблюдается при 72 часах, а при  $\varphi = 70\%$  максимум сдвигается к 96 часам. При этом наблюдается тенденция к увеличению количества  $H_3PO_2$  с ростом температуры с 0,3 мг/г при 40 °С и прочих равных условиях до 0,55-0,6 мг/г. При 55 °С и 70 °С концентрация  $H_3PO_2$  находится в пределах 0,8-1,2 мг/г.

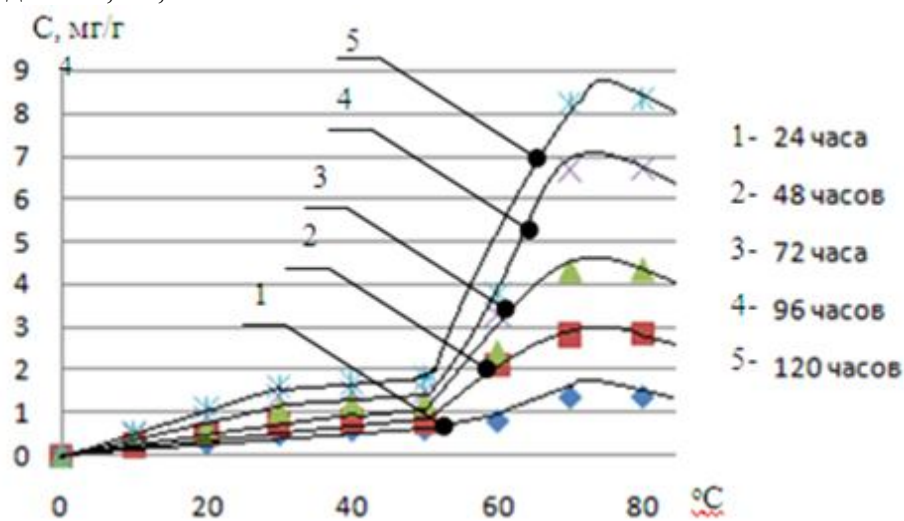


Рисунок 1 – Температурная зависимость накопления  $P_{\text{общ}}$  при окислении  $\alpha$ -Р<sub>к</sub> в зависимости от времени

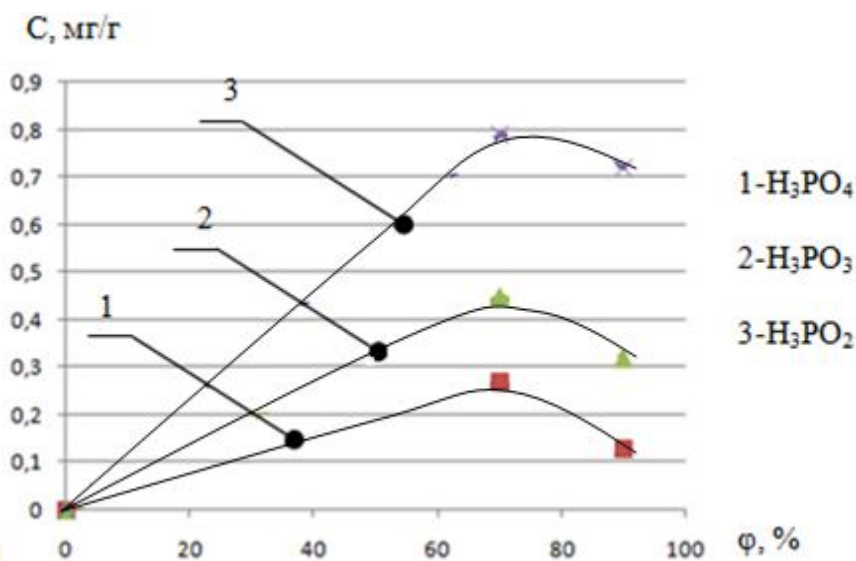


Рисунок 2 – Зависимость концентрации конденсированных продуктов окисления  $\alpha$ -Р<sub>к</sub> от относительной влажности



Особо отметим, что снижение концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_2$  после максимума при названных температурах и влажности  $\varphi = 90\%$  составляет 50 % для всех температур. При увеличении времени окисления до 120 часов и более и  $\varphi = 90\%$  наблюдается установление стационарного режима накопления  $\text{H}_3\text{PO}_2$  для всех исследуемых температур.

Анализируя опытные данные (рис. 2), мы получили соотношение продуктов окисления  $\alpha\text{-P}_k$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_2$ ) при температуре  $40\text{ }^\circ\text{C} - 0,15 : 0,26 : 0,43$ , при  $55\text{ }^\circ\text{C} - 0,20 : 0,34 : 0,60$ , при  $70\text{ }^\circ\text{C} - 0,27 : 0,45 : 0,79$ .

Установленным закономерностям окисления  $\alpha\text{-P}_k$  не противоречат определенные значения важнейших гигроскопических свойств  $\alpha\text{-P}_k$ : критическая влажность (критическая гигроскопическая точка) и критическое влагосодержание:  $\varphi_{\text{кр}}^{40^\circ\text{C}} = 80\%$ ,  $W_{\text{кр}}^{40^\circ\text{C}} = 0,017\%$ ,  $\varphi_{\text{кр}}^{25^\circ\text{C}} = 80\%$ ,  $W_{\text{кр}}^{25^\circ\text{C}} = 0,015\%$ . Относительная погрешность измерения составляет 10 %.

Полученные данные позволят в дальнейшем впервые определить кинетические параметры реакций образования фосфорных кислот ( $k$ ,  $n$ ,  $E_a$ ), а также уточнить механизм и топографию процесса окисления  $\alpha\text{-P}_k$ . Очевидно, что в процессе окисления  $\alpha\text{-P}_k$  необходимо изучать и учитывать процессы гидратации низших фосфорных кислот.

#### Литература

- 1 Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
- 2 Справочник химика: в 7 Т. – Л.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1006 с.
- 3 Мойжес И. Б. Руководство по синтезу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. – Л.: Химия, 1973. – 215 с.

### ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА КИНЕТИКУ НАКОПЛЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА

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

Окисление аморфного красного фосфора ( $\alpha\text{-P}_k$ ) кислородом и парами воды относится к классу малоисследованных и сложных топохимических реакций, в которых с твердым телом взаимодействуют сразу два газообразных реагента  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и образуется 5 продуктов реакции: 3 конденсированных ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) и 2 газообразных ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) [1]. Способность фосфора к окислению приводит к нарушению гарантированных сроков хранения и деградации физико-химических свойств композитов на его основе. Поэтому задача изучения кинетики окисления красного фосфора кислородом и парами воды вызывает не только практический, но и научный интерес.

Задачи работы – впервые изучить кинетику накопления и концентрацию конденсированных продуктов окисления ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ )  $\alpha\text{-P}_k$  в зависимости от относительной влажности ( $\varphi$ ) при температуре  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

Исследовали фиолетовую фракцию  $\alpha\text{-P}_k$  30-80 мкм (ГОСТ 8655-75). Фракционирование производили методом седиментации [3].

Окисление фосфора ( $m - 4\text{ г}$ ) вели в статических условиях в эксикаторах емкостью 1,8 литра. Фиксированную влажность создавали серной кислотой с концентрацией, соответствующей относительной влажности 20 %, 40 %, 70 %, 80 % и 90 % [4]. Влажность 0% и 100 % создавали соответственно над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и водой. Эксикаторы выдерживали в термостатируемом шкафу при температуре  $40 \pm 1,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Через определенные промежутки времени бюксы диаметром 20 мм извлекали из эксикатора, их содержимое промывали 100 мл дистиллированной водой на фильтре Шотта №5 и фильтрат анализировали на содержание фосфорных кислот [4].

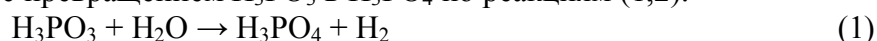
Отметим, что условия окисления красного фосфора близки к квазистатическим, поскольку при фиксированной температуре давление паров воды над растворами серной кислоты постоянно, а убылью кислорода в ходе реакции можно пренебречь.

Кинетика накопления продуктов окисления  $\alpha\text{-P}_k$  в виде общего фосфора (сумма всех кислот в пересчете на  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  представлены на рисунках 1-4 при  $40^\circ\text{C}$  и при относительной влажности ( $\phi$ ) соответственно 1 - 20, 2 - 40, 3 - 70, 4 - 80, 5 - 90, 6 - 100, 7 - 0%.

Накопление общего фосфора (рисунок 1) имеет  $\sigma$ -образный вид. Мы полагаем по классической кинетике, что до 4 суток процесс протекает в кинетической области, в интервале 4-5 суток – в переходной области и далее в диффузионной области.

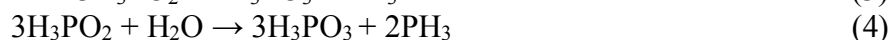
Образование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  идет в кинетической области (рисунок 2), однако, как и в случае с общим фосфором (рисунки 1,4), количество кислоты в зависимости от влажности проходит через максимум при  $70 \pm 5\%$  влажности, как и в случае  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (рисунок 3) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (рисунок 4). Таким образом это общая закономерность для всех кислот.

Образование  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (рис. 3) происходит со слабо выраженным максимумом на 5 сутки окисления, что мы связываем с превращением  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по реакциям (1,2).



Реакция (1) и особенно (2) резко ускоряются выше соответственно  $60$  и  $130^\circ\text{C}$ , что отмечено в работе [5] по выделению  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$ .

Образование  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (рисунок 4) происходит с максимумом на 4 сутки, максимум выражен гораздо резче чем для  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (рисунок 3), однако максимальная концентрация кислоты также наблюдается при  $\phi = 70 \pm 5\%$ , как и у других кислот (рисунки 1-3). Столь резкий спад концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_2$  после 4 суток вызван превращением ее в  $\text{H}_3\text{PO}_3$  по реакциям диспропорционирования (3) и гидратации (4):



Наблюдаемые закономерности образования фосфорных кислот указывают наряду с работой [6], что окисление  $\alpha\text{-P}_k$  начинается с одновременным началом образования трех фосфорных кислот, а затем процесс продолжается за счет последовательно параллельных процессов превращения  $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$  с выделением  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$ .

Из рисунка 5 следует, что  $\alpha\text{-P}_k$  практически не окисляется в сухой атмосфере. Прохождение кривых на рисунке 5 через максимум при  $\phi = 70 \pm 5\%$  мы объясняем достижением точки росы для  $\alpha\text{-P}_k$  которая согласно расчетам и экспериментам находится в области  $70\%$ .

Снижение общей скорости окисления  $\alpha\text{-P}_k$  выше  $70 - 80\%$  (рисунок 5) обусловлено переходом реакции окисления в диффузионную область где процесс лимитируется либо диффузией реагента  $\text{O}_2$  через пленку кислот [6], либо диффузией продуктов окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$  через ту же пленку.

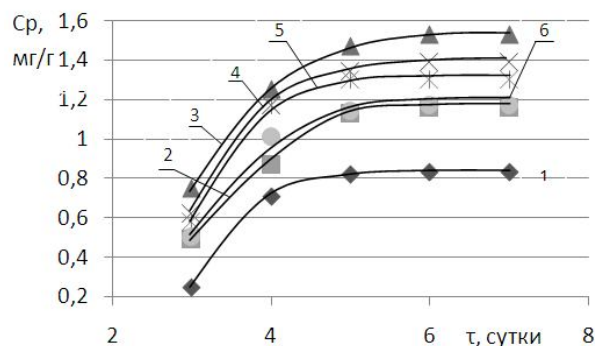


Рис.1 – Кинетика накопления общего фосфора ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в виде суммы кислот при окислении красного фосфора ( $T = 40^\circ\text{C}$ ).

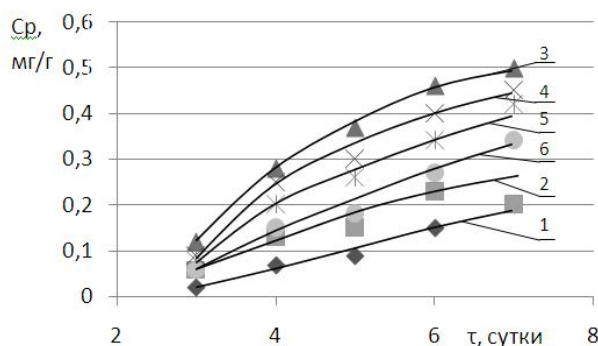


Рис.2 – Кривые накопления  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при окислении красного фосфора ( $T = 40^\circ\text{C}$ ).

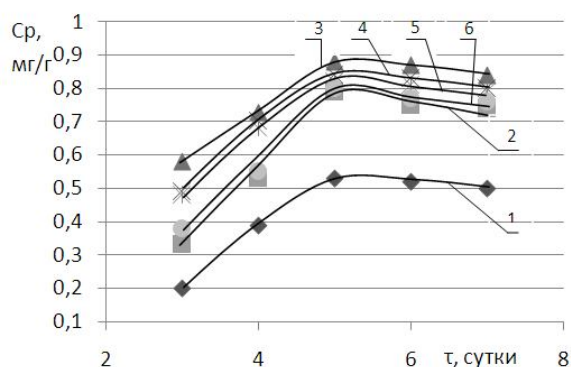


Рис.3 – Кинетика накопления  $H_3PO_3$  при окислении красного фосфора ( $T = 40\text{ }^{\circ}C$ ).

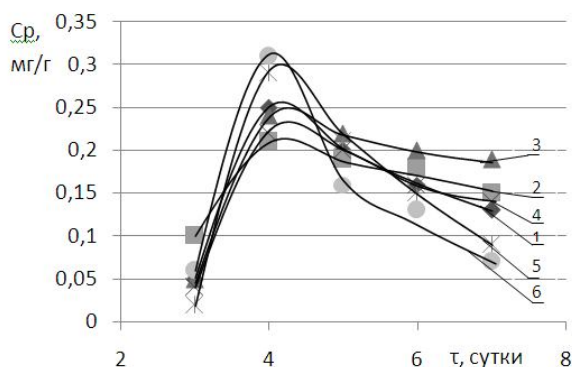


Рис.4 – Кинетика накопления  $H_3PO_2$  при окислении красного фосфора ( $T = 40\text{ }^{\circ}C$ ).

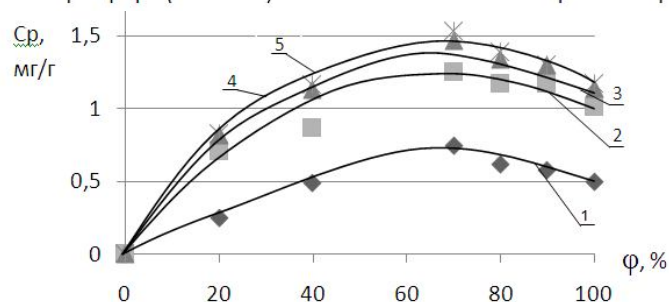


Рис.5 – Зависимость концентрации общего фосфора от относительной влажности ( $\phi$ ) при  $40\text{ }^{\circ}C$  через 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6, 5 – 7 суток.

Установлено, что фосфор практически не окисляется в сухой атмосфере ( $\phi = 0\text{ }%$ ). С повышением относительной влажности реакция окисления значительно ускоряется за счет участия  $H_2O$ , но лишь до определенной влажности  $\phi = 60 - 70\text{ }%$ , далее с увеличением влажности скорость процесса снижается и процесс переходит в область диффузионную область, вследствие того, что образующаяся пленка продуктов реакции становится сплошной и толщина будет расти быстрее за счет сорбируемой воды. В итоге доступ кислорода к поверхности красного фосфора затрудняется и скорость окисления снижается в целом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Везер В.Д. Фосфор и его соединения. – М.: Иностранная литература, 1962. – 688 с.
2. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. – Л.: Химия, 1985. - 200 с.
3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
4. Мойжес И.Б. Руководство по синтезу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. – Л.: Химия, 1973. – 215 с.
5. Шечков Г.Т., Ляпин Н.С. Тез. докл. семинара «пластическая деформация материалов в условиях внешних энергетических воздействий». – Новокузнецк. 1988. - с. 234-235.
6. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе. - Тез. докл. к научно-практ. конф. «Химизация нар. хоз-ва важное условие ускорения научно-технического прогресса». Барнаул.: 1987. - Ч.1. - 28-30с.