

планетарно-центробежной мельнице, после чего затворяли раствором $MgCl_2$ в количестве 24-30% от сухой смеси. Свойства полученных магнезиальных вяжущих представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства магнезиальных вяжущих

Система	Способы измельчения	Предел прочности при сжатии после твердения 28 сут. в среде, МПа; коэффициент хим. ст. отн. ед.						
		Воздух	Вода		3% $MgSO_4$		3% $MgCl_2$	
$MgO-MgCl_2-H_2O$		40 л -	0	0	0	0	0	0
$MgCl_2$ -брусит	шар. мел. ПЦМ	30 -	30	1,0	28	0,87	28	0,87
		50 -	45	0,90	40	0,78	45	0,90

Данные табл. 1 свидетельствуют, что в случае использования брусита в составе магнезиального вяжущего наблюдается увеличение прочности в 1,13–2,18 раза (до 50 МПа), коэффициент размягчения достигает 0,8–0,9.

Материал обладает соле- и кислотостойкостью.

Это может быть объяснено тем, что брусит выполняет двойную роль: с одной стороны, частица брусита представляет собой ядро заполнителя, обладающего водо- и химической стойкостью, с другой стороны, активная поверхность частиц играет роль подложки, на которой начинается акт химического взаимодействия брусит – $MgCl_2$.

Основа твердения каустического магнезита – химическое взаимодействие MgO и $MgCl_2$ в системе. При таком взаимодействии образуются в различных соотношениях три соединения: гидроксид магния, пента-, тригидроксид магния. Кинетику химического взаимодействия и фазовые переходы продуктов твердения в смешанных магнезиальных вяжущих и параллельно в системе каустический магнезит–раствор $MgCl_2$ изучали при твердении их в низкоконцентрированных суспензиях (соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:50) по изменению состава жидкой и твердой фаз химическими и рентгеновскими анализами.

По данным ДТА и РФА основным продуктом твердения классического магнезиального вяжущего является триоксигидрохлорид магния, пентаоксигидрахлорид магния и брусит.

В продуктах твердения разработанного вяжущего обнаруживаются такие же соединения. Дополнительно обнаружены новообразования, разлагающиеся при 625 °С.

Вероятно, что на поверхности частиц наблюдается химическое срастание с образующимся триоксигидрохлоридом, пентаоксигидрахлоридом магния.

Подтверждением тому служит механической прочности, водо- и химической стойкости при увеличении удельной поверхности магнезиальных силикатов при одинаковом соотношении компонентов смешанного магнезиального вяжущего. То есть, по мере увеличения дисперсности магнезиальных силикатов увеличивается вероятность образования продуктов гидратации с новыми свойствами за счет срастания продуктов кристаллизации смеси $MgO-MgCl_2$ с поверхностью заполнителя.

Таким образом, использование брусита в сочетании с цементом Сореля позволяет получить новый класс магнезиальных вяжущих, отличающихся повышенными водо- и химической стойкостью.

Литературы

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Зинатне, 1972. – 310 с.
3. Использование попутных продуктов обогащения железных руд в строительстве на Севере / Под ред. П.И. Боженова. – Л.: Стройиздат. Ленингр. отделение, 1986. – 176 с.
4. Верещагин В.И., Кашук И.В., Котенко Л.К. Воздействие высоковольтного импульсного разряда на карбонаты и силикаты // Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии тв. тел. – Чернигов, 1990.
5. А. с. № 1353787 Способ получения неорганических пигментов. Верещагин В.И., Майдунов В.А., 1987. – № 43.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ НА ЕГО ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Н.В. Усольцева

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время уделяется большое внимание синтезу таких соединений, как слоистые двойные гидроксиды (СДГ), в межслоевом пространстве которых располагаются различные анионы, в частности, карбонат-ионы [7]. Медь-алюминиевый слоистый двойной гидроксид, как прекурсор широко распространенной медь-алюминиевой оксидной системы, привлекает большое внимание исследователей. Современные способы получения СДГ предполагают использование реагентов – источников карбонат-ионов в избыточном количестве

[6, 8]. Разработанный электрохимический способ получения наноразмерных энергонасыщенных оксидных систем позволяет осуществлять самопроизвольную карбонизацию на воздухе с формированием СДГ [1].

Содержащийся в воздухе диоксид углерода, адсорбируясь на поверхности металлов или оксидов, формирует карбонаты или гидрокарбонаты в случае, когда данные соединения обладают низким произведением растворимости. Повышенная активность наноматериалов способствует интенсификации процесса образования указанных соединений. При растворении диоксида углерода в жидкости образуется угольная кислота, диссоциирующая в нейтральной среде преимущественно до гидрокарбонат-ионов, связывание которых за счет формирования основных карбонатов способствует растворению диоксида углерода.

Установлено, что процесс карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия под раствором протекает не в объеме осадка, а начинаясь сверху слоя осадка, распространяется вглубь [4]. Полагаем, что низкое содержание диоксида углерода в воздухе, следовательно, в растворе недостаточно для полной карбонизации продукта электролиза. Таким образом, непрерывный подвод ионов карбонизации является необходимым условием для проведения процесса полной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.

Высокого содержания растворенного диоксида углерода при проведении процесса карбонизации за счет неприродного источника диоксида углерода создает условия, благоприятные для формирования гидрокарбоната меди, а не медь-алюминиевого гидрокарбоната, соединения из класса слоистых двойных гидроксидов, имеющего наибольшую практическую ценность [5]. Принимая во внимание негативное влияние высокого содержания растворенного диоксида углерода на фазовый состав продукта карбонизации, процесс карбонизации проводился в самопроизвольном режиме.

Среди факторов, стимулирующих процесс карбонизации, наиболее значимыми являются концентрация раствора электролита и гидродинамические условия. Предполагая существование зависимости фазового состава продуктов электролиза от условий проведения процесса карбонизации, цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации раствора электролита и перемешивания системы на фазовый состав продукта самопроизвольной карбонизации.

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. проводилось согласно методике, приведенной в [2]. Исследование влияния условий проведения процесса карбонизации на фазовый состав продукта электролиза осуществлялось посредством рентгенофазового анализа, проводимого на приборе ДРОН-3М при следующих условиях: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $I = 25 \text{ мкА}$, $U = 35 \text{ кВ}$, скорость съемки $4 \text{ }^\circ/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) $10\text{--}70^\circ$. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных PDF-2.

Для исследования влияния концентрации раствора электролита продукт электролиза разделили на части по 150 мл. К одной из них добавили 300 мл раствора электролита, концентрация которого соответствует концентрации раствора, использованного для проведения процесса электрохимического окисления (образец 1), к другой – 300 мл дистиллированной воды (образец 2). Общая высота слоя системы составляла 40 мм, после осаждения высота слоя осадка – около 10 мм. В ходе эксперимента образцы хранились под раствором без перемешивания до окончания процесса карбонизации.

Визуально карбонизация продукта электрохимического окисления меди и алюминия, хранившегося под раствором электролита (образец 1), наблюдается уже через сутки ($\tau_n=1$), в то время, как для карбонизации образца, залитого дистиллированной водой (образец 2), потребовалось 4 суток ($\tau_n=4$). Независимо от концентрации раствора для полной карбонизации образцов потребовалось 12 суток ($\tau=12$) (табл.).

Таблица

Влияние природы электролита на скорость процесса карбонизации

	Объем суспензии, мл	Объем добавки, мл	Природа добавки	τ_n , сут.	τ , сут.
1	150	300	раствор хлорида натрия	1	12
2	150	300	дистиллированная вода	4	12 *
* Образец имеет серый оттенок					

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным на рис. 1, независимо от концентрации раствора электролита, главной медьсодержащей фазой является гидроксохлорид меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (19-0389). При хранении продукта электролиза под раствором электролита частично протекает процесс карбонизации – формируется медь-алюминиевый гидрокарбонат $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (46-0099). В то же время, при контакте продукта электролиза с разбавленным раствором электролита происходит формирование оксида меди CuO (5-0661), придающего образцу серый оттенок.

На основании представленных результатов можно заключить, что электролит (хлорид натрия) способствует формированию медь-алюминиевого гидрокарбоната при активном образовании нежелательной фазы основного хлорида меди.

Для оценки влияния гидродинамических условий протекания процесса карбонизации на фазовый состав продукта электролиза одна его часть перемешивалась по мере образования слоя карбонатов, то есть через сутки (образец 1), в то время, как другая (образец 2) не подвергалась никаким изменениям в процессе карбонизации. Карбонизация образца 2 завершилась через 6 суток, в то время как для полной карбонизации образца 1 потребовалось 12 суток.

Старение под раствором электролита в статических условиях приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и медь-алюминиевого гидрокарбоната. Периодическое перемешивание системы позволяет избежать формирования основного хлорида меди и дает возможность получения системы, основной медьсодержащей фазой в составе которой является медь-алюминиевый гидрокарбонат (рис. 1).

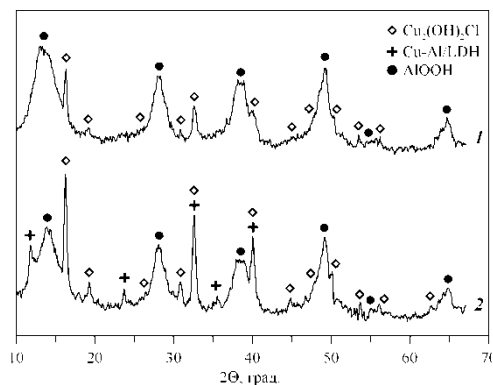


Рис. 1 Рентгенограммы продуктов карбонизации оксидной системы в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. (1) и в растворе электролита, разбавленном водой в соотношении 1:1 (2)

Двукратное сокращение продолжительности процесса карбонизации благодаря периодическому перемешиванию системы свидетельствует о существовании препятствия в виде слоя продуктов карбонизации на пути взаимодействия растворенного диоксида углерода с продуктом электрохимического окисления. Помимо интенсификации процесса взаимодействия продукта электролиза с компонентами системы периодическое перемешивание оказывает влияние на механизм этого взаимодействия таким образом, что основным медьсодержащим соединением является требуемый медь-алюминиевый гидрокарбонат (рис. 2).

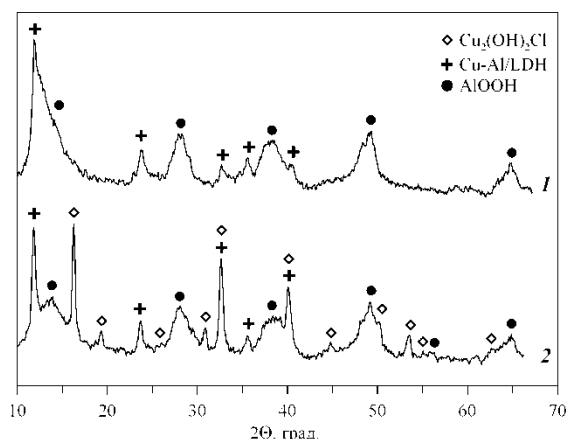


Рис. 2 Рентгенограммы продуктов карбонизации оксидной системы в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при перемешивании (1) и в статический условиях (2)

В результате комплексного исследования самопроизвольной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия установлено, что хранение продукта электролиза под раствором электролита с периодическим перемешиванием системы обеспечивает наиболее благоприятные условия для карбонизации с формированием целевого продукта – медь-алюминиевого гидрокарбоната.

Ранее [3] установлена чувствительность структуры к условиям старения для образцов, карбонизация которых проводилась в процессе их отмывки от ионов электролита, то есть для образцов, не хранившихся длительное время в концентрированном растворе электролита. Таким образом, дальнейшие исследования будут направлены на исследование зависимости структуры продуктов карбонизации от условий старения, проводимого в концентрированных растворах электролита.

Литература

1. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59 – 63.
2. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – Москва, 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20 – 23.

3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В. Зависимость структуры продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия от старения и условий термообработки // Высокие технологии в современной науке и технике: Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 143 – 145.
4. Усольцева Н.В. Моделирование условий карбонизации продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 184 – 186.
5. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 116 – 124.
6. Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neatǎ M., Udrea I. Removal of reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 96. – No. 3. – P. 548 – 556.
7. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. – Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. – 646 p.
8. Trujillano R., Holgado M.J., Pigazo F., Rives V. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu–Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer // Physica B. – 2006. – V. 373. – N 2. – P. 267 – 273.

НЕРАВНОВЕСНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Н.В. Усольцева

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Минеральные руды являются основным сырьем для получения металлов. Переработка медных руд главным образом проводится гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. Для переработки алюминиевых руд наибольшее распространение получил способ Байера, заключающийся в производстве оксида алюминия из руд с последующим его электролитическим восстановлением до металлического алюминия [8]. Используя литейные формы получают заготовки металлов в виде брусков, листов, прутков, которые используются для производства материалов различного назначения. Среди разнообразных путей использования металлов можно выделить их переработку в оксиды металлов.

Высокая потребность промышленности в оксидах металлов и неудовлетворительное качество природных оксидов (потребность в высокодисперсных особочистых оксидах) предопределили развитие способов получения оксидов металлов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям. К ним относят электрохимический, плазмохимический, электроимпульсный синтез, механохимическую активацию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1, 5, 6]. Из указанных способов получения оксидов металлов особый интерес представляет электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока [2].

Основой многих катализаторов нефтехимии и нефтепереработки является оксид алюминия различных модификаций, который в сочетании с различными соединениями других металлов формирует эффективные катализаторы [7].

Неравновесное электрохимическое окисление металлов позволяет получать оксиды металлов, которые при контакте с атмосферным воздухом поглощают содержащийся в нем диоксид углерода. При существовании стабильных карбонатов происходит формирование соответствующих соединений. Для меди таким устойчивым соединением является гидрокарбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При атмосферной карбонизации продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, состоящего из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия (бемита) в растворе хлорида натрия, формируется соединение из класса слоистых двойных гидроксидов, в межслоевом пространстве которого располагаются карбонат-ионы [4].

Нестабильность процесса атмосферной карбонизации продукта электрохимического окисления металлов (слоистого двойного гидроксида на основе меди и алюминия) [9] предопределила целесообразность рассмотрения возможности проведения синтеза данного соединения в процессе электролиза в растворе карбоната натрия.

Электродные потенциалы реакций окисления меди с образованием гидрокарбонатов имеют значительно более положительные значения, чем потенциалы реакций окисления меди до оксидов меди. Таким образом, при проведении процесса электрохимического окисления меди в растворе карбоната натрия должно происходить формирование оксидов меди, а не гидрокарбонатов.

Исходя из этого, электрохимическое окисление металлов в растворе карбоната натрия проводилось с целью исследования возможности химического взаимодействия формирующейся оксидной системы с ионами раствора в процессе электролиза.

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия в растворе гидрокарбоната натрия с концентрациями 3 % мас. проводилось согласно методике, приведенной в [3]. Фазовый состав продукта электролиза определялся посредством рентгенофазового анализа, проводимого на приборе ДРОН-3М при