

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА – РЕГИОНАМ»

8-9 апреля 2013 года

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.881.5:542.942.7:542.61

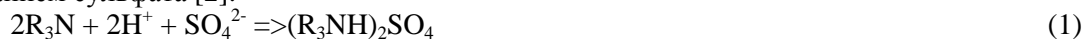
ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) ТРИОКТИЛАМИНОМ

Курбатова Л. Д., Корякова О. В., Валова М. С., Гырдасова О. И., Янченко М. Ю.
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Экстракция является наиболее перспективным методом получения чистых и высокочистых соединений ванадия. Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ перед методами сорбции, осаждения и другими процессами очистки и разделения. Они отличаются высокой производительностью, легко автоматизируются, позволяют создавать непрерывные технологические схемы. В мировой практике ванадий обычно экстрагируют из кислых растворов. Так, нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат, спирты) извлекают ванадий в степени окисления пять из концентрированных растворов хлороводородной кислоты. Однако их применение недостаточно эффективно, поскольку в концентрированных растворах хлороводородной кислоты возможна соэкстракция последней и восстановление ванадия (V) до ванадия (IV), что приводит к уменьшению степени извлечения ванадия (V). Катионообменный экстрагент ди-2-этилгексилфосфорная кислота в технологии обычно применяется только для экстракции ванадия в степени окисления четыре [1]. Но её использование для извлечения ванадия (IV) также связано с определенными трудностями. В технологических растворах ванадий обычно находится в степени окисления пять и для его извлечения ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в технологической схеме необходима предварительная стадия восстановления ванадия (V) до ванадия (IV). Кроме того, ванадий (IV) может окисляться кислородом воздуха, поэтому для уменьшения потерь в окружающую среду в процессе экстракции ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой необходима инертная или восстановительная атмосфера. При этом экстракция ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит с невысоким коэффициентом распределения ($K_{pV(IV)} = 6-8$), поэтому для извлечения ванадия (IV) требуется не менее шести ступеней экстракции.

Исходя из этого, нахождение доступного экстрагента, позволяющего осуществить процесс экстракции ванадия с достаточно высокими коэффициентами распределения является актуальной задачей. В настоящей работе предлагается проводить экстракцию ванадия (V) из слабокислых растворов триоктиламиноом. Для определения оптимальных условий экстракции была исследована экстракция ванадия (V) триоктиламиноом в зависимости от таких факторов как pH среды, температура, тип растворителя.

Известно, что амины взаимодействуют с серной кислотой по реакции нейтрализации с образованием сульфата [2]:



или гидросульфата

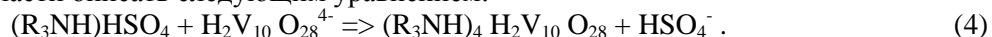


При высоких концентрациях серной кислоты происходит реакция присоединения «сверхстехиометрического» количества серной кислоты



Поскольку с уменьшением количества воды в электролите повышается его активность, а, следовательно, и эффективность экстракции, то для изучения экстракции ванадия (V) в слабокислой области и установления закономерностей процесса экстракции нами была использована солевая форма амина с серной кислотой.

Исследование изменения коэффициента распределения ванадия (V) триоктиламином в зависимости от pH равновесной водной фазы показывает, что с уменьшением концентрации ванадия (V) в исходном растворе происходит смещение максимума экстракции ванадия (V) триоктиламином в область более высоких значений pH. Проведенные исследования показали, что экстракцию ванадия (V) триоктиламином, более предпочтительно проводить в интервале pH 2,0-4,5. Увеличение концентрации ванадия (V) в исходном растворе приводит к смещению максимума экстракции в более кислую область. Полученные данные, а также проведенное ранее исследование ионного состояния ванадия (V) в зависимости от его концентрации и pH раствора показывают, что в слабокислой области триоктиламин экстрагирует ванадий (V) в анионной форме в виде дипротонированного декаванадат-аниона $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ [3]. Для определения соотношения ванадий: экстрагент была исследована зависимость коэффициента распределения ванадия (V) от концентрации экстрагента при постоянном значении pH и концентрации ванадия (V) в растворе. Тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения ванадия (V) от концентрации экстрагента соответствует четырем. Это позволяет реакцию экстракции ванадия (V) триоктиламином в слабокислой области описать следующим уравнением:



Исследование влияния температуры на экстракцию ванадия (V) триоктиламином проводили при концентрации ванадия (V) в исходном растворе, равной $0,1 \times 10^{-1}$ моль/л. Экстрагентом служил раствор триоктиламина в изододециловом спирте. Равновесное значение pH соответствовало 2,0-2,5. Проведенные исследования показали, что с увеличением температуры от 25 °С до 60 °С коэффициент распределения ванадия (V) триоктиламином возрастает в несколько раз. Дальнейшее увеличение температуры более 60 °С приводит к уменьшению коэффициента распределения. Полученные результаты дают основание для увеличения эффективности экстракционного процесса рекомендовать проведение экстракции ванадия (V) триоктиламином при повышенных температурах.

Известно, что соли аминов в малополярных и неполярных растворителях ассоциированы. Уменьшению ассоциации способствует сольватация солей аминов полярными растворителями. Обычно в качестве добавки к аминам используют спирты. В связи с этим нами было исследовано влияние длины алкильной цепочки спирта на количество спирта, которое необходимо добавить для полной гомогенизации в системе $(\text{R}_3\text{NH})_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ -керосин-спирт. Исследование в качестве добавок спиртов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ позволило установить, что увеличение длины алкильной цепочки спирта приводит к уменьшению его количества, необходимого для полной гомогенизации системы. Из всех изученных спиртов наилучшими солюбилизующими свойствами обладает изододециловый спирт $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$.

Проведенные исследования показали, что в оптимальных условиях триоктиламин экстрагирует ванадий (V) с высокими коэффициентами распределения ($\lg K_p \geq 2$), что позволяет его рекомендовать в качестве эффективного экстрагента ванадия (V) из слабокислых растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хярсинг И. В., Филиппов А. П. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 900-904.
2. Шмидт В. С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат. 1970. 312 с.
3. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В., Медведева Н. И. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 388-392.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ В ЗАДАЧАХ МОДЕЛИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ СЛОЖНЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Вершинин С. В.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

При моделировании технологических процессов часто исходную задачу приходится разбивать на классы задач, исследуемых независимо с последующей их интеграцией для построения адекватной модели. При этом необходимо учитывать все особенности моделируемого процесса. Для описания нелинейных процессов часто удобным оказывается использовать классы многомерных аппроксимирующих функций с их развитой аппаратной базой, причем для реализации задачи управления существенными оказываются процедуры построения многомерных аналитических оценок решения. Ниже приводятся содержательные классы задач, в которых автору удалось реализовать аналитические конструкции при моделировании сложных явлений, возникающих в ряде технологических процессов, используемых при извлечении редкоземельных металлов из техногенных преобразований [1-3].

В задачах возгонки германия из промпродуктов предложена схема доопределения многомерных таблиц данных с последующей аппроксимацией этих данных в классе полиномиальных функций.

В задачах исследования металлургических пылей предложены алгоритмы оптимизации процессов извлечения металлических компонентов в системах газоочистки.

Исследованы основные физико-химические характеристики металлургических пылей, включая химический состав, температуры и режимы окисления-восстановления, возгона и конденсации их ингредиентов. Рассчитан предотвращенный эколого-экономический ущерб при утилизации металлургических пылей.

На основании проведенных исследований по утилизации шламов и илов была разработана принципиальная схема переработки шламов и илов автоагрегатных предприятий, включающая следующие основные технологические операции: двухстадийное выщелачивание исходного сырья, очистка растворов выщелачивания от примесей путем осаждения сульфидов меди и мышьяка, выпаривание растворов выщелачивания для получения товарных растворов сульфата цинка.

Суммарная степень двухстадийного выщелачивания цинка из шламов и илов составляет 94,4%. Степень утилизации меди в пирометаллургическом переделе получения черного металла в составе кеков выщелачивания и шламов очистки растворов выщелачивания равняется 99,9%.

Для создания систем по эффективному управлению и автоматизации разработанной технологии переработки шламов и илов автоагрегатных предприятий с использованием метода многомерного регрессионного анализа и стандартных программных пакетов получены уравнения (1, 2) зависимости степени выщелачивания цинка ($Y_{1,2} = 63,6-90,9\%$) от величины основных параметров процесса (X_i):

$$Y_1 = 55.82697656 + 6.500776211X_1X_2 - 0.356249823X_2X_3 - \\ - 1.579944856X_2X_4 + 5.473777604X_3X_4 - 10.55263277X_1^2 - \\ - 0.473308033X_2^2 - 0.735230534X_3^2 - 2.701161183X_4^2; \quad R^2 = 0.984 \quad (1)$$

$$Y_2 = -26.8111043 + 13.87244615X_1 + 2.204032232X_2 + \\ + 4.459206957X_3 + 7.1X_4 + 0,077578044X_5; \quad R^2 = 0.825 \quad (2)$$

где $X_1 \cdot 10^2 = (150-300)$ – концентрация кислоты, г/дм³; $X_2 \cdot 10^1 = (25-95)$ – температура пульпы, °С; $X_3 = (3-8)$ – продолжительность процесса выщелачивания, ч; $X_4 = Ж:Т = (1:1-5:1)$ – соотношение жидкой и твердой фаз в пульпе; $X_5 = (14.6-37.2)$ – содержание цинка в сырье, %; R^2 – величина достоверности аппроксимации.

В задачах выделения металлов-примесей из растворов промышленных сточных вод получены решения технологического уровня.

Таким образом, в задачах инженерной оптимизации многопараметрических процессов по извлечению редкоземельных металлов и компактированию деталей из многокомпонентного порошка отработаны алгоритмы получения экстремальных значений величин, представимых гиперповерхностями в пространстве технологических параметров.

Оптимизация процессов в цветной металлургии как на инженерном уровне, так и в строгой многокритериальной постановке требует привлечения раздела компьютерной математики. Это необходимо как для максимальной визуализации процесса на всех этапах, так и для проверки результата на более простых моделях.

Аналитическое представление решения оказалось предпочтительным, ввиду многократных повторений вариантов при отработке процессов.

Выбор аппроксимирующих функций, согласованных с исходными многомерными экспериментальными данными, для одного из типов технологического процесса представлен в работе [3]. Предварительная апробация используемых алгоритмов проведена в научных изданиях СПИ-2005-2008. Удачное сочетание доступных математических пакетов и эвристических оценок технологов позволило максимально увеличить адекватность построенных моделей.

Применение графических и аналитических методов компьютерной математики для оптимизации технологических процессов оказалось оправданным для решения задач гидрометаллургии, поскольку позволило максимально визуализировать анализ многомерных вариантов на поверхностях состояния технологических параметров.

Поскольку задачи оптимизации технологических процессов изначально оказались плохо формализованными и некорректно поставленными, то методами компьютерной математики удалось учесть эти факторы с помощью регуляризующих алгоритмов, что позволило проводить анализ в режиме реального времени и полученный результат транслировать в общедоступную Excel-форму.

Окончательные решения получались в виде полиномиальных функций с количеством переменных 20-30. Для верификации полученных результатов проводилось проецирование в пространство 2D и 3D для проверки на тестовых задачах.

Возможности для визуализации в разных пакетах компьютерной математики различны, поэтому при анализе технологических процессов осуществлялся переход с одного уровня сложности на другой. При этом необходимо было соблюсти оптимальное сочетание математической строгости и технологической достоверности.

Компоненты моделей: постановочная, алгоритмическая и результативная связаны сквозным тестированием и результатами пробных серий экспериментов, поэтому корректировка допускалась на разных этапах моделирования для повышения адекватности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вершинин С. В. Оптимальное управление для сложных технологических процессов в нелинейных средах // Современные проблемы информатизации в моделировании и анализе сложных систем: сб. трудов. Вып. 12 / Под ред. д-ра техн. наук, проф. О. Я. Кравца. – Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2007. С. 217-220.
2. Мальцев Г. И., Вершинин С. В., Лебедь А. Б., Набойченко С. С. Построение математической модели сульфидной возгонки германия из промпродуктов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1.
3. Лебедь А. Б., Скопин Д. Ю., Мальцев Г. И., Вершинин С. В. Оптимизация процесса растворения серебряного сплава с помощью компьютерной математики // Сб. трудов 10-й Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Санкт-Петербург, 2010. Т. 2. С. 285.

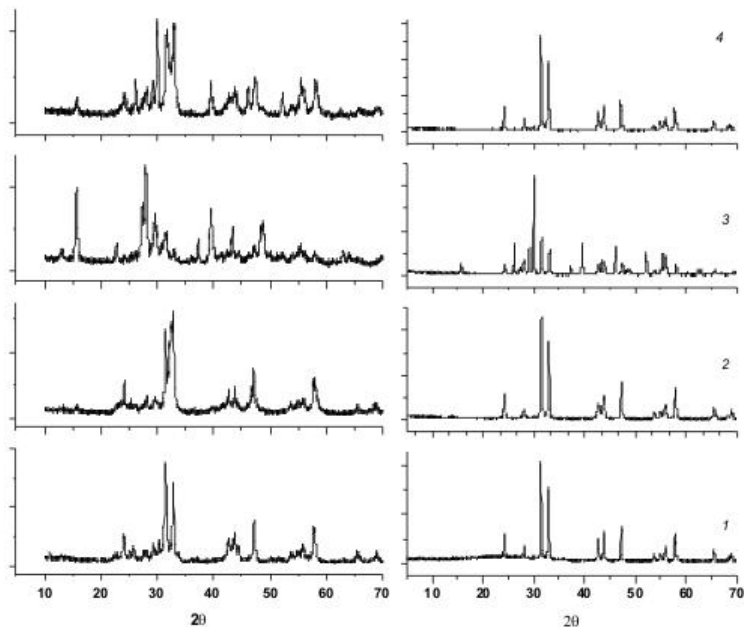
**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$
($0 \leq x \leq 1,775$)**

Соснин Д. А.¹, Чупахина Т. И.^{1,2}, Попова М. Н.¹, Гырдасова О. И.²
¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»
²ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Открытие двумерного антиферромагнитного упорядочения в K_2NiF_4 вызвало интерес к исследованию сложных оксидов никеля с аналогичной кристаллической структурой, в частности, La_2NiO_4 . Керамика на основе твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) перспективна для использования в качестве электродных материалов для твердотельных электрохимических устройств [1]. Монокристаллический образец $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ имеет гигантское значение диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 10^6$ [2]. Ключевым моментом наблюдаемого эффекта в монокристалле $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ является независимый характер ϵ в широком диапазоне частот. Результаты исследования керамики на основе твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [3] направлены на установление взаимосвязи диэлектрических свойств и структурных параметров полученных образцов. Настоящая работа связана с синтезом нанопорошков и керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$) методами золь-гель технологии. Исследованы структурные и морфологические характеристики полученных твердых растворов.

Оптимизацию параметров синтеза твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$) проводили для образца состава $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ и затем тестировали на всех составах указанного диапазона.

Переход от полимерных композиций к оксидам. Пиролиз органо-солевых композиций 1, 2 и 4 при 200°C протекает в режиме СВС-процесса, в то время как разложение тартратных комплексов (композиция 3) протекает в режиме медленного сгорания органических компонентов. Дифрактограммы прекурсоров (рисунок 1) свидетельствуют о неоднородности полученных продуктов. Тем не менее, следует отметить наличие в образце с добавкой 1 практически сформированной структуры типа K_2NiF_4 , в которой кристаллизуются твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Увеличение содержания Pr ($x > 0,3$) повышает температуру разложения даже цитратного комплекса. Так, образец $x = 0,4$ требует более длительной выдержки (8 ч по сравнению с 4 ч для образцов с меньшим содержанием). Из данных рентгенофазового анализа образцов, обработанных при 900°C в течение 2 ч



1 – цитрат аммония; 2 – глицин; 3 – винная кислота;
4 – полиэтиленгликоль

Рисунок 1 – Данные РФА продуктов пиролиза органо-солевых композиций с различными органическими добавками

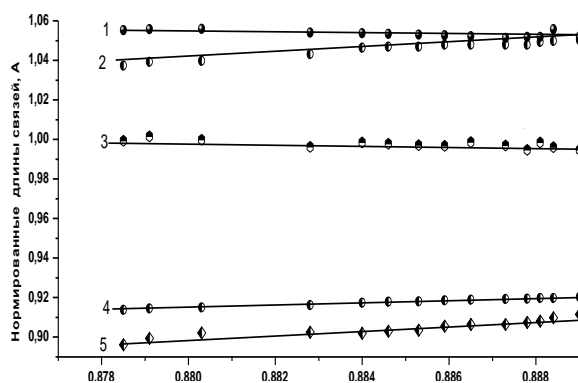
(рисунок 1) видно, что процесс фазообразования практически завершен для композиций 1, 2, и 4. В реакционной смеси композиции 3 процесс формирования структуры типа K_2NiF_4 только начинается.

Получение керамических образцов. Керамика из готовых порошков твердых растворов $La_{2-x}Sr_{0,125}Pr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$), синтезировалась в одну стадию термической обработки. Продукты пиролиза реакционных смесей на основе всех четырех композиций ($200\text{ }^\circ\text{C}$) обработанные в режиме нагрева со скоростью $100\text{ }^\circ\text{C/ч}$ до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержанные при этой температуре в течение 4 ч были однофазными. Исследования морфологии поверхности таблеток, спрессованных из этих порошков и обожженных при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствуют о сформированной кристаллической структуре и отсутствии магистральных пор..

Диэлектрические свойства оксидов, принадлежащих к данному гомологическому ряду, по данным работы [2] обусловлены зарядовым упорядочением за счет неравномерного распределения зарядов. С точки зрения свойства – структура, на диэлектрические свойства влияют искажения додекаэдров AO_9 , где позиции А занимают редкоземельные и щелочноземельные элементы. Поскольку исследуемые оксиды принадлежат к структурам когерентного срастания, то совместимость октаэдров NiO_6 (перовскитных блоков) и додекаэдров AO_9 , в которых по позициям А статистически распределены катионы La, Pr и Sr, характеризует фактор толерантности $t = [(r_A + r_O)/2 + r_O]/\sqrt{2}(r_B + r_O)$, где r_A , r_O , r_B – эффективные ионные радиусы La, Pr, Sr, Ni и O. С увеличением содержания Pr^{3+} происходит закономерное уменьшение объема элементарной ячейки, связанное с замещением La^{3+} (ионный радиус по Шеннону $r(La^{3+}) = 1,216\text{ \AA}$, $r(Pr^{3+}) = 1,179\text{ \AA}$).

Оценка искажений структуры может быть сделана на основе нормированных длин связей (отношение вычисленных длин связей к сумме эффективных ионных радиусов). Если

это соотношение >1 , то имеет место удлинение связи, если <1 , то наблюдается ее сжатие. В структуре твердых растворов $La_{2-x}Sr_{0,125}Pr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$) среди пяти типов связей, определяющих регулярность октаэдров NiO_6 и додекаэдров $(La,Pr,Sr)-O_9$ сжаты связи $(La,Pr,Sr)-O2b$ и $Ni-O1$; связи $(La,Pr,Sr)-O2a$ и $Ni-O2$, наоборот, вытянуты (рисунок 2). Увеличение содержания Pr не влияет на значение нормированной величины связи $(La,Pr,Sr)-O2a$, но снижает напряженность связи $Ni-O2$. Повышение нестабильности структуры, характеризующееся снижением величины фактора толерантности происходит за счет усиления сжатия связей $(La,Pr,Sr)-O2b$ и $Ni-O1$. По данным работы [3] величина измеряемой диэлектрической проницаемости уменьшается при



1 – La-O2a; 2 – Ni-O2; 3– La-O1; 4– Ni-O1; 5 – La-O2b

Рисунок 2 – Нормированные длины связей металл-кислород в структуре твердых растворов $La_{2-x}Sr_{0,125}Pr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$)

сильном сжатии связей А-О1 и А-О2b по сравнению с теоретической. Связь А-О1 колеблется около единичного значения и не вносит вклад в искажения структуры. Используя методику [3], на основании структурных данных, можно сделать предположение о постепенном уменьшении диэлектрической константы в ряду $La_{2-x}Sr_{0,125}Pr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-3-1016.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. L. V. Makhnach, V. V. Pankov, P. Strobel //Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 111. P. 125.
2. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et. al // Appl. Phys.Lett. 2009. V. 94. 122903.
3. Xie Cheng Fan, Xiang Ming Chen, Xiao Quiang Liu. //Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 4092.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКСИГИДРОКСИДЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Бакланова Я. В., Таракина Н. В., Максимова Л. Г., Бакланова И. В.,
Поляков Е. В., Денисова Т. А.

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Данная работа предпринята с целью установления взаимосвязи строения и физико-химических свойств кристаллических оксигидроксидов $MO(OH)_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$), полученных путем ионного обмена из низкотемпературных фаз Li_2MO_3 . Установлено, что кристаллическая решетка оксигидроксидов является производной от моноклинной структуры соответствующих металлов лития. На основе анализа рентгенограмм Li_2TiO_3 и $TiO(OH)_2$ [1] показано сохранение слоистого мотива строения в структуре оксигидроксида титана с несколько иным по сравнению с металлом порядком укладки слоев в структуре. Моделирование структур с различной последовательностью укладки слоев кислорода и слоев $LiTi$ относительно друг друга показало, что наибольшее соответствие с экспериментальными данными наблюдается для последовательности $3R_1 = Ba i C \square C b j A \square A c k B \square$ ($i, j, k=1$ или 2 или 3) со статистическим распределением слоев титана. В ходе уточнения установлено, что уширение дифракционных максимумов на рентгенограмме связано как с нарушением $3R_1$ последовательности кислородных слоев, так и со статистическим распределением слоев титана вдоль оси c . Параметры решетки $TiO(OH)_2$ равны $a = b = 5,266(2) \text{ \AA}$; $c = 4,750(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [1].

Кристаллические структуры оксигидроксидов Zr, Hf определены прямым методом на основе рентгеновских дифракционных данных в пакете программ EXPO 2009 [2], и далее уточнены методом Ритвельда. Дифракционные картины оксигидроксидов описаны в $P2_1/c$ моноклинной пространственной группе с параметрами ячейки: $a = 5,5996(8) \text{ \AA}$, $b = 9,2928(14) \text{ \AA}$, $c = 5,6993(8) \text{ \AA}$, $\beta = 119,152(9)^\circ$ для $ZrO(OH)_2$ и $a = 5,5578(5) \text{ \AA}$, $b = 9,0701(10) \text{ \AA}$, $c = 5,7174(5) \text{ \AA}$, $\beta = 119,746(5)^\circ$ для $HfO(OH)_2$ [3]. Кристаллическая структура $HfO(OH)_2$ представлена на рисунке 1.

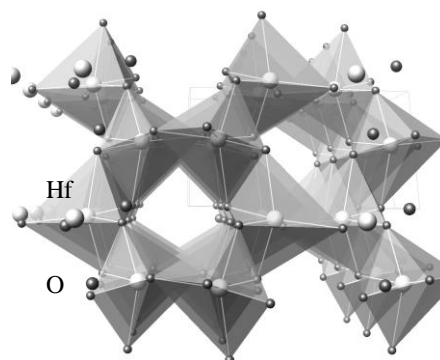


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $HfO(OH)_2$

Таблица 1 – Межатомные расстояния (\AA) в Li_2MO_3 и $MO(OH)_2$ ($M = Zr, Hf$) по данным рентгеновской дифракции (*жирным шрифтом выделены средние значения, курсивом – степени искажения октаэдра, определенные по [4]*)

Li_2ZrO_3	Li_2HfO_3	$ZrO(OH)_2$	$HfO(OH)_2$
Zr - O	Hf - O	Zr - O	Hf - O
2,08281	2,04417	1,85942	1,91383
2,08281	2,04417	2,00081	2,05814
2,08720	2,07429	2,04626	2,12181
2,08720	2,07429	2,20090	2,29369
2,10541	2,08989	2,28328	2,29934
2,10541	2,08989	2,33370	2,36152
2,09181	2,06945	2,12073	2,17472
<i>0,01146</i>	<i>0,02246</i>	<i>0,19236</i>	<i>0,17757</i>

Изменения в искажении ближайшего окружения атомов металла в структурных элементах MO_6 и LiO_6 исследованных оксигидроксидов хорошо прослеживаются в колебательных спектрах и подтверждаются данными рентгеновской дифракции. Анализ

спектров КР показал, что кристаллы соединений Li_2MO_3 и $\text{MO}(\text{OH})_2$ обладают сложной структурой колебательного спектра. Линии комбинационного рассеяния света (КР) в интервале $550\text{--}600\text{ см}^{-1}$ отнесены к полносимметричным валентным колебаниям связей M--O [5, 6], а расщепление линий в спектре Li_2HfO_3 указывает на более сильное искажение октаэдров HfO_6 по сравнению с ZrO_6 , что подтверждается данными рентгеновской дифракции (таблица). Сдвиг линий валентных колебаний Hf--O в область больших частот для гафната лития по сравнению с аналогом циркония объясняется меньшими величинами длин связей в Li_2HfO_3 . В спектрах оксигидроксидов искажения октаэдров MO_6 проявляются еще более значительно по сравнению с металлатами вследствие замещения ионов лития на протоны в кристаллической решетке металлатов лития и образования связей M--OH , на что указывает присутствие в колебательных спектрах оксигидроксидов широкой полосы при $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, асимметричная форма которой дает основание предположить наличие нескольких типов структурных OH -групп. Это подтверждается данными ЯМР (MAS) ^1H . Сигнал ЯМР от структурных протонов в исследуемых оксигидроксидах является наложением двух линий с различными величинами химических сдвигов δ (11,4 и 5,8 м.д. для $\text{TiO}(\text{OH})_2$; 6,9 и 6,3 м.д. – для $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, 6,9 и 5,9 м.д. – для $\text{HfO}(\text{OH})_2$). Меньшая величина δ для $\text{HfO}(\text{OH})_2$ и смещение полос валентных колебаний O--H групп в высокочастотную область свидетельствуют о более основном характере гидроксильных групп оксигидроксида гафния. Следствием этого является наибольшая термическая устойчивость $\text{HfO}(\text{OH})_2$ в ряду кристаллических оксигидроксидов d -элементов IV группы (Ti, Zr, Hf). Максимум эндоэффекта разложения оксигидроксида гафния наблюдается в интервале $260\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$, что на $\approx 70\text{ }^\circ\text{C}$ и на $\approx 90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ выше по сравнению с оксигидроксидами циркония и титана соответственно.

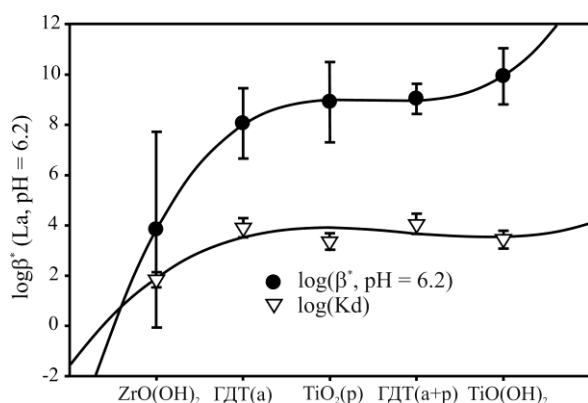


Рисунок 2 – Изменение константы кислотно-основной диссоциации $\beta^*(\text{La})$ и коэффициента распределения K_d в ряду соединений $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$, TiO_2 (рутил), гидратированных оксидов (ГДТ) состава $\text{TiO}_2 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$ (анатаз) и $\text{TiO}_2 \cdot 0,97\text{H}_2\text{O}$ (анатаз+рутил)

– $\beta^*(\text{La})$ (рисунок 2), согласно которым соединение $\text{TiO}(\text{OH})_2$ по кислотным характеристикам близко к гидратированному диоксиду титана $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и на порядок превышает кислотные свойства $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 12-03-00377 и грантов УрО РАН № 12-Т-3-1019 и № 13-3-НП-658.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tarakina N. V., Neder R. B., Denisova T. A., et al. // Dalton Transactions. 2010. **39**. P. 8168.
2. Altomare A., Camalli M., et al. // J. Applied Crystallography. 2009. **42**. P. 1197.
3. Tarakina N. V., Tyutyunnik A. P. // Powder Diffraction. 2013. (in press).
4. Пантюхина М. И., Адреев О. Л., Зубков В. Г. [и др.] // Журнал неорганической химии. 2001. **46**. С. 1716.
5. Голубева Л. В., Поротников Н. В. [и др.] // Журнал неорганической химии. 1990. **35(7)**. С. 1804.
6. Голубева Л. В., Поротников Н. В. [и др.] // Журнал неорганической химии. 1990. **35(10)**. С. 2604.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$)

Чупахина Т. И.^{1,2}, Гребенюков В. С.¹, Кабилов Ю. В.³, Гавриляченко Т. В.³, Зайцева Н. А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

³ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Керамика на основе соединений со структурой типа K_2NiF_4 , и в частности, сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$, перспективна для использования в различных сферах современных технологий. Наиболее хорошо изучены никелаты лантана-стронция, устойчивые в широком интервале кислородной нестехиометрии и обладающие смешанной проводимостью, вследствие чего их часто рассматривают в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов [1]. В монокристалле состава $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$, проводимость которого существенно ниже у керамических образцов, обнаружена гигантская диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 10^5$, которая сохраняет свои значения в широком диапазоне частот [2]. Такие оксиды перспективны для создания высокоемкостных элементов СВЧ-электроники. Поскольку в величину ϵ и диэлектрических потерь вносят вклад как структурные, так и морфологические характеристики образцов, изучение свойств твердых растворов на основе никелата лантана является актуальной задачей. В настоящей работе приводятся данные исследования влияния празеодима на структурных и проводящие свойства твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$).

На рисунке 1 приведена дифрактограмма образца $\text{La}_{1,375}\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$, проиндексированная на основе пространственной группы $I/4mmm$. Дифрактограммы остальных оксидов ряда при любом x имеют аналогичный вид и показывают отсутствие каких-либо примесей. Рисунок 2 иллюстрирует линейное уменьшение объема элементарной ячейки по мере увеличения степени замещения La на Pr, что согласуется с размерами радиусов La^{3+} и Pr^{3+} (координационное число 9). Уменьшение объема происходит за счет снижения величин обоих параметров тетрагональной ячейки оксида – как a , так и c , хотя уменьшение параметра c более заметно вследствие большего градиента сжатия октаэдров NiO_6 по сравнению с додекаэдрами AO_9 .

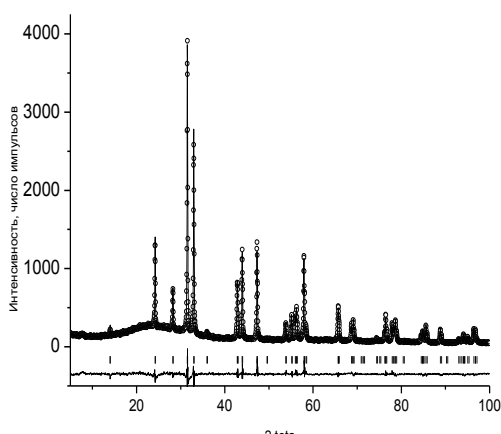


Рисунок 1 – Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы твердого раствора $\text{La}_{1,375}\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$

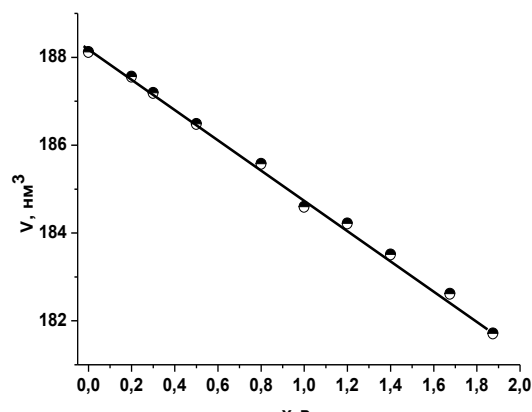


Рисунок 2 – Зависимость объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$) от степени замещения La на Pr

На рисунке 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов с разным содержанием празеодима. Образцы с малым содержанием Pr имеют более высокие значения ρ (кривая 1, $x = 0, 1$), далее по мере роста содержания Pr удельное

сопротивление образцов понижается (кривая 2, $x = 0, 2$). Зависимости $\rho(T)$ с $0, 3 < x < 1, 775$ очень близки и укладываются вблизи кривой 3.

На рисунке 4 в координатах Аррениуса приведены температурные зависимости $\rho(T)$. Величина E_a лежит в пределах $100 - 105$ meV и слабо зависит от концентрации празеодима. Для образцов с серебряными электродами E_a примерно на 5 meV меньше, чем с электродами из аквадага. Все изученные образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ имеют электронный тип проводимости, что показало исследование эффекта Зеебека. По аналогии с транспортными свойствами $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$, [3], можно сделать предположение о характере проводимости твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$. Так, в никелате лантана-стронция сосуществуют электронная и ионная проводимость [1]. При этом состояние электронов связано с локализацией Андерсена, которая обусловлена хаотическим распределением примесей, собственных дефектов. Электроны под действием внешнего поля совершают прыжки между местами локализации при равенстве потенциалов незанятых центров локализации в ближайшем окружении. Этот процесс носит случайный характер, и длина прыжка не имеет постоянной величины.

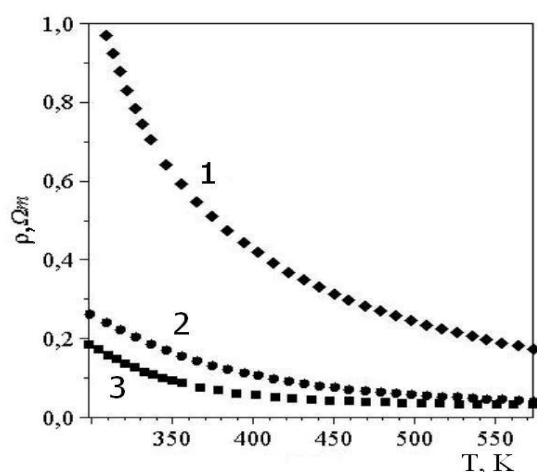


Рисунок 3 – Зависимость удельного сопротивления $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ (1- $x=0,1$; 2 – $x=0,2$; 3 – $x>0,3$) от температуры

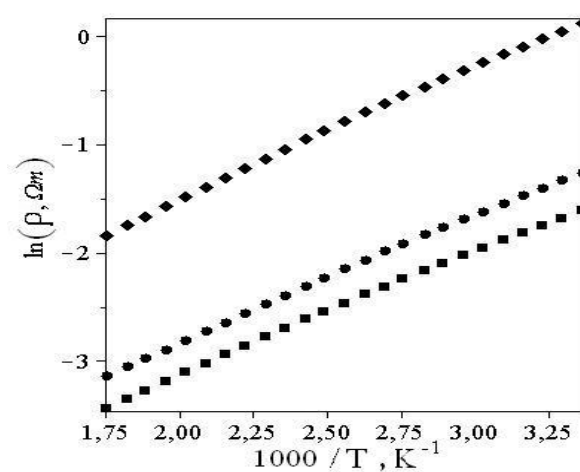


Рисунок 4 – Температурные зависимости образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0,125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ в координатах Аррениуса

По-видимому, прыжковый механизм проводимости обеспечивает перенос заряда между электродами также и в керамических образцах никелата лантана с празеодимом.

В заключение следует отметить, что энергия активации прыжкового механизма проводимости керамики, модифицированной добавками празеодима, примерно на 50 meV меньше, чем в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ [4], что связано, вероятно, с уменьшением энергии локализации носителей на центрах. С увеличением концентрации празеодима в керамике уменьшается удельное сопротивление образцов, при этом энергия активации слабо меняется. В связи с приведенными фактами весьма желательны низкотемпературные исследования проводимости никелата лантана с празеодимом.

Результаты настоящей работы могут быть использованы при проектировании высокотемпературных топливных элементов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-3-1016

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vashook V. V., Trofimenko N. E., Ullmann H., Makhnach L. V. //Solid State Ionics. 2000. V. **131**. P. 329.
2. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. Pronin A. V., Brom H. B., Nugroho A. A., Diantoro M., Loidl A. //Applied Physics Letters 2009. V.**94**. С. 122903.
3. Иванова Т. А., Ясина-Онышкевич И., Яблоков Ю. В. Транспортные свойства керамик LaSrNiO_4 // ФТТ. 2002. Т. **44**. С. 1547.
4. Podpirka and S.Ramanathan. // J. Appl. Phys. 2011. V. **109**. P. 014106.

СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ 1-D ОКСИДОВ ЦИНКА И ТИТАНА (IV), АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Гырдасова О. И., Бакланова И. В., Красильников В. Н., Шалаева Е. В., Мелкозерова М. А.,
Булдакова Л. Ю.

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Согласно литературным данным, допирование ZnO и TiO₂ углеродом, а также перевод их в нанодисперсное состояние, при котором размер частиц сопоставим с размером экситона, сопровождается смещением фотоактивности этих оксидов из ультрафиолетового в низкоэнергетический диапазон спектра [1]. Возникающие при этом поверхностные точечные дефекты выступают в качестве окислительных центров и центров сорбции в процессах окислительного фотокатализа [2]. В настоящей работе с привлечением методов комбинационного рассеяния света (КР), УФ/видимой спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы полученные по прекурсорной технологии получены композитные фотокатализаторы ZnO_{1-x}C_x:nC и TiO_{2-x}C_x:nC. Определено оптимальное содержание углерода в данных материалах. Прекурсорные комплексы Zn(HCOO)(НОСН₂СН₂О)_{1/2} и Ti(ОСН₂СН₂О)₂ синтезировали по сольвотермальной методике [3]. Термолиз прекурсоров проводили при 500°C в атмосфере гелия до образования соответствующих композитов ZnO_{1-x}C_x:nC и TiO_{2-x}C_x:nC. После этого композиты подвергались ступенчатому отжигу на воздухе при температурах 250°C - 700°C с выдержкой в течение двух часов на каждой ступени.

Согласно данным СЭМ микроскопии агрегаты ZnO_{1-x}C_x:nC и TiO_{2-x}C_x:nC имеют протяженную морфологию. По данным ПЭМ, частицы ZnO_{1-x}C_x:nC представляют собой квазиодномеры, со средним диаметром ~200 нм (рисунок 1, а). На электронно-дифракционных картинах наблюдается система сплошных дебаевских колец, соответствующих нанодисперсному поликристаллическому состоянию оксида цинка в трубчатых агрегатах (рисунок 1, вставки) со средним размером кристаллита ~15 нм. По результатам химического и термогравиметрического анализов углерод в исходных композитах находится в двух состояниях – в виде свободного (~21.5 масс.%) и структурно-связанного (около 1.5 масс.%), также присутствующего в образцах, прокаленных до 500°C. ПЭМ изображения композитов демонстрируют дисперсные частицы оксида цинка, окруженные плотным слоем аморфного углерода. Толщина углеродного слоя на нанотрубках составляет ~130 нм.

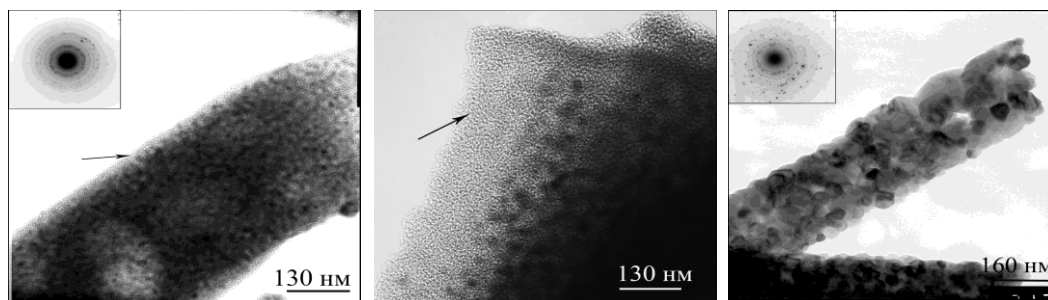


Рисунок 1 – ПЭМ и ТЭМ изображения исходного ZnO_{1-x}C_x:nC (а, б)
и прокаленного при 500 °С (в)

На спектрах КР ZnO_{1-x}C_x:nC и TiO_{2-x}C_x:nC наряду в высокочастотной области КР спектра наблюдаются две интенсивные линии, характерные для свободного углерода: 1357 см⁻¹ и 1599 см⁻¹. Линия при 1357 см⁻¹ соответствует D-линии C–C связей с sp³-типом гибридизации. Высокая интенсивность и заметное уширение линии также указывает на аморфное состояние

углерода в данном образце. При увеличении температуры отжига образца до 450 °С обе линии исчезают. При данной температуре согласно результатам ДТА происходит удаление свободного углерода. Композиты $ZnO_{1-x}C_x:nC$ и $TiO_{2-x}C_x:nC$, полученные отжигом прекурсоров в гелии при 500 °С, а также прокаленные на воздухе до 300°С, не проявляют края полосы поглощения характерного для ZnO и TiO_2 (рисунок 2). Это связано с экранированием частиц ZnO и TiO_2 в $ZnO_{1-x}C_x:nC$ и $TiO_{2-x}C_x:nC$ плотным слоем аморфного углерода. На спектре образца, прокаленного при 350 С, край полосы поглощения оксидов наблюдается только в УФ диапазоне. При увеличении температуры отжига до 450 °С (полное удаление свободного углерода) край полосы поглощения претерпевает красное смещение в видимую область. Уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с недопированными оксидами цинка и титана обусловлено присутствием в ZnO и TiO_2 структурного углерода.

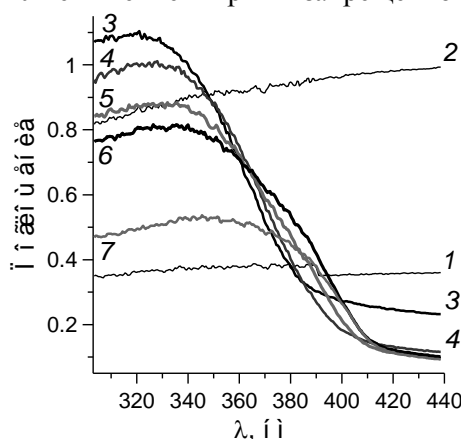
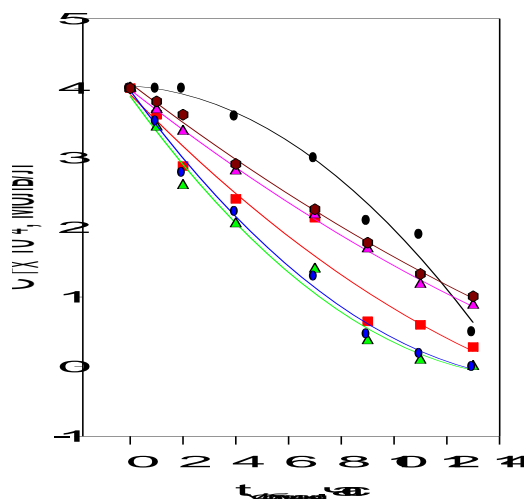


Рисунок 2 – Спектры поглощения в УФ/видимой области $TiO_{2-x}C_x:nC$ (1) и продуктов отжига при: 250 С (2), 350 С (3), 450 С (4), 550 С (5), 600 С (6), 700 С (7)

На спектрах ЭПР $TiO_{2-x}C_x:nC$ (21.5 масс % С), присутствуют две симметричных линии лоренцевой формы с близкими значениями g-факторов 2.000 ($\Delta H = 4$ Гс) и 2.001 ($\Delta H = 11.5$ Гс). По мере увеличения температуры отжига наблюдается исчезновение широкой полосы. Узкий сигнал имеет максимум интенсивности в случае образца прокаленного при 250 °С. При повышении температуры интенсивность сигнала экспоненциально убывает. Согласно литературным данным, линия с g-фактором близким по величине к спиновому значению в ZnO относится к кислородным вакансиям с одним захваченным электроном V_o^+ . В отличие от ZnO сигналы ЭПР на спектрах TiO_2 связаны не только с собственными дефектами, но и с сорбированными на поверхности частицами, например, супероксидным радикалом O_2^- и гидроксильным радикалом OH^\cdot .

Рисунок 3 – Кривые окисления ГХ при УФ-облучении с катализатором $TiO_{2-x}C_x:nC$, прокаленным при разных температурах

Анализ фотокаталитической активности образцов $ZnO_{1-x}C_x:nC$ и $TiO_{2-x}C_x:nC$ в реакции окисления гидрохинона (ГХ) проводился при облучении его водных растворов в двух световых диапазонах: длина волны $\lambda_{\text{макс}}=253$ нм соответствует ультрафиолетовому, $\lambda_{\text{макс}}=460$ нм – видимому свету. Установлено, что максимальной каталитической эффективностью обладают составы, прокаленные при температуре 450°С. Углерод в этих образцах присутствует в виде допанта в кислородной подрешетке (рисунок 3).



Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 12-03-00453-а, 13-03-00265-а

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

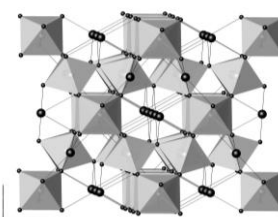
1. Narayanasamy Sobana, Man. Muruganandam at al // Catal. Comm. 9 (2008) 262; Xianbin Liu, Xiao Wei Sun, Bo Liu at al // CrystEngComm, 14 (2012) 2886.
2. Strunk J., Kähler K., Xia X., Muhler M. // Surface Sci. 603 (2009) 1776; J. Wang, P. Liu, X. Fu, Zh. Li et al. // Langmuir. 25 (2009) 1218.
3. Красильников В. Н., Штин А. П., Гырдасова О. И. [и др.] // ЖНХ. 2010. Т. 55. №. 8. С. 1258.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Cd_2Nb_2O_7$

Ротермель М. В., Красненко Т. И.
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ при комнатной температуре обладает частотно независимой ($1 - 10^5$ Гц) высокой диэлектрической проницаемостью (~ 350) [1]. Керамика на основе этого соединения и композитов с его участием перспективна для использования как в низкочастотных приёмных устройствах с высокими коэффициентами электромеханической связи, так и в СВЧ устройствах. Являясь пьезоэлектриком, пирониобат кадмия может быть применим в акселераторах, ультразвуковых дефектоскопах. Пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$, сегнетоэлектрик со структурой пирохлора и температурой Кюри в области $-73^\circ C$, демонстрирует несколько последовательных фазовых переходов при $T < 25^\circ C$, близко расположенных друг к другу по температуре и, следовательно, оказывающих взаимное влияние [2]. Пристальное внимание к данному соединению привлекли различные диэлектрические аномалии вблизи $-73^\circ C$, которые взаимосвязаны с тремя фазовыми переходами в этой области [3]. Данных о термическом поведении соединения выше комнатной температуры явно недостаточно [4], что и определило проведение данной работы.

Рисунок 1 – Проекция кристаллической структуры $Cd_2Nb_2O_7$



Образцы для исследования были получены по стандартной керамической технологии из $CdCO_3$ и Nb_2O_5 , взятых в необходимой пропорции. Рентгенографические исследования при высоких температурах проводили *in situ* на воздухе (дифрактометр D8 ADVANCE, $Cu_{K\alpha}$ -излучение, β -фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC) в диапазоне температур от 30 до $800^\circ C$. Нагрев осуществляли с шагом 10° со скоростью $0,5^\circ/c$. Дифрактограммы снимали с экспозицией в точке 30 с.

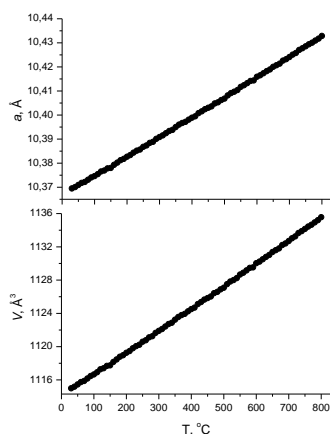


Рисунок 2 – Политермы параметров $Cd_2Nb_2O_7$ в интервале температур $30-800^\circ C$

При комнатной температуре $Cd_2Nb_2O_7$ кристаллизуется в кубической сингонии, структура типа пирохлора, пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Структура складывается из трёхмерной сетки соединённых по вершинам октаэдров $[Nb(O_2)_6]$ и зигзагообразных цепочек $O1(O_2)-Cd-O1(O_2)$, расположенных вдоль направления (110) (рисунок 1) [5]. Параметры кристаллической решётки при комнатной температуре равны $a = 10,3694(9) \text{ \AA}$, $V = 1114,99(4) \text{ \AA}^3$. Термическое расширение структуры исследовано в интервале температур от комнатной до $800^\circ C$ (рисунок 2). Структурных фазовых переходов не обнаружено. Параметр a монотонно возрастает во всём исследованном интервале температур. Коэффициент объёмного термического расширения структуры составляет $\alpha_V = 2,39 \cdot 10^{-5} 1/^\circ C$. Расчёт межатомных расстояний Nb-O2 и Cd-O1(O2) проведённый в исследованном интервале температур показал, что скорость их изменения одинакова и составляет $7,94 \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00779-а).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Swartz S. L., Randall C. A., Bhalla A. S. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. 72. P. 637
2. Ang C., Yu Z. // Phys. Rev. 2004. В 70. 134103.
3. Исупов В. А. // Физика твёрдого тела. 2005. Т. 47. Вып. 11. С. 2032.
4. Kolpakova N. N., Pietraszko A., Walpak S., Szczepanska L. // Sol. St. Comm. 1991. V. 79. № 9. P. 707.
5. Brisi F., Stewart D. J., Seidl V. and Knop O. // Canadian J. Chem. 1972. 50. P. 3648.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАНАДИЯ (V) И ВАНАДИЯ (IV) В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Курбатова Л. Д.
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

В научной литературе и мировой практике сведения по совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления (пять и четыре) одним экстрагентом отсутствуют. Ванадий обычно экстрагируют в одной степени окисления. Между тем, в технологических растворах, особенно при извлечении ванадия из отходов глиноземного производства и отработанных катализаторов сернокислотного производства, ванадий всегда присутствует в двух степенях окисления – одна преобладающая, основная (например, пять) и вторая сопутствующая (например, четыре) или наоборот. Поэтому в технологии получения чистых соединений ванадия стадии экстракционного извлечения всегда предшествует стадия перевода ванадия в одну степень окисления. Нами впервые предложено осуществить совместную экстракцию ванадия одним экстрагентом сразу в двух степенях окисления (пять и четыре) [1]. В разработанных условиях предлагаемый нами экстрагент – ди-2-этилгексилфосфорная кислота – может одновременно извлекать как ванадий (V), так и ванадий (IV) с достаточно высокими коэффициентами распределения, на порядок превышающими существующие.

С применением инфракрасной и электронной спектроскопии исследован механизм совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Анализ инфракрасных спектров экстрактов ванадия(V, IV) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой показал, что при совместной экстракции ванадия в двух степенях окисления ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий(V) по гидратно-сольватному механизму, а ванадий(IV) – по катионообменному механизму, что подтверждается наличием соответствующих полос в инфракрасных спектрах экстрактов. Состав экстрагируемых комплексов ванадия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой был установлен методами инфракрасной и электронной спектроскопии, молярных отношений и химического анализа. Показано, что при совместной экстракции ванадия(V) и ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует ванадий(V) по гидратно-сольватному механизму в виде ионного ассоциата состава $[H_5O_2^{+ \cdot n} \text{ ДЭГФК} \cdot (4-n) \cdot H_2O][H_2V_{10}O_{28}^{4-}]$, где $n \leq 1$. Ванадий(IV) экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой по катионообменному механизму и образует комплекс состава $VO R_2$, где R – анион ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Таким образом, в органической фазе концентрируется большое количество катионов ванадия (IV) VO^{2+} и декаванадат-анионов $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, которые могут взаимодействовать между собой.

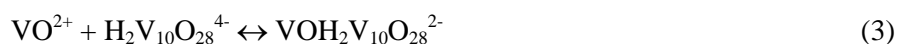
Для подтверждения этого предположения нами были исследованы реакции взаимодействия катионов ванадия (IV) VO^{2+} с анионами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и декаванадат-анионами $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$:



Для определения константы равновесия реакции взаимодействия катионов ванадия (IV) VO^{2+} с анионами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты была приготовлена серия растворов, в которых концентрация ди-2-этилгексилфосфорной кислоты была постоянной. Концентрация ванадия(IV) изменялась от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Расчет константы равновесия реакции взаимодействия катионов ванадия (IV) VO^{2+} с анионами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты показал, что ее величина постоянна и соответствует $0,19 \pm 0,01$.

Образование смешанного комплекса ванадия (IV) органической фазе подтверждает исследование взаимодействия ионных форм ванадия (V) и ванадия (IV) в слабокислой области. Изучение проведено методом электронной спектроскопии. Для исследования была приготовлена серия растворов, концентрация ванадия(IV) в которых соответствовала

$2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация ванадия (V) изменялась в интервале $2,5 \cdot 10^{-3} - 7,85 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Величина pH растворов поддерживалась постоянной. Сравнение спектров поглощения растворов ванадия (IV) и его комплексов с анионами декаванадиевой кислоты показывает, что характер спектров не изменяется, однако оптическая плотность растворов ванадия (IV) в присутствии ванадия (V) возрастает. Это свидетельствует об образовании комплексов, в которых центральной группой является оксокатион ванадия(IV) VO^{2+} , а лигандами - анионы декаванадиевой кислоты [2]. Предварительно для выбора модели комплексообразования оксокатиона ванадия (IV) VO^{2+} с декаванадиевой кислотой было определено количество комплексов ванадия(IV), образующихся в исследуемой нами области. Обработка экспериментальных данных по тестам [3] показала, что в системе V(IV)-V(V)- $NaClO_4-H_2O$ образуется один комплекс. Это позволяет реакцию комплексообразования ванадия (IV) с анионами декаванадиевой кислоты представить следующим образом:



Расчеты, проведенные при двух значениях волнового числа 14000 и 16000 cm^{-1} , показывают, что в системе образуется только один комплекс состава $VOH_2V_{10}O_{28}^{2-}$, константа устойчивости которого равна $55,59 \pm 0,02$. Для проверки достоверности полученной константы устойчивости комплекса $VOH_2V_{10}O_{28}^{2-}$ была рассчитана оптическая плотность растворов в системе V(IV)-V(V)- $NaClO_4-H_2O$. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений оптической плотности растворов подтверждает адекватность выбранной нами модели комплексообразования оксокатиона ванадия (IV) с декаванадат-анионами и достоверность полученного значения константы устойчивости комплекса $VOH_2V_{10}O_{28}^{2-}$.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают образование смешанного комплекса ванадия (IV) с анионами декаванадиевой кислоты. Как видно, константа реакции взаимодействия катионов ванадия (IV) VO^{2+} с анионами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (реакция 1) соответствует $0,19 \pm 0,01$, в то время как константа образования комплекса ванадия (IV) и ванадия (V) состава $VOH_2V_{10}O_{28}^{2-}$ на два порядка выше и соответствует $55,59 \pm 0,02$. Поэтому в органической фазе более предпочтительной будет реакция образования смешанного комплекса ванадия (IV) и ванадия (V) $VOH_2V_{10}O_{28}^{2-}$ (реакция 2). Это подтверждается появлением в электронном спектре экстракта ванадия (V) и ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой новой полосы при 17000 cm^{-1} . Полоса появляется только при совместной экстракции ванадия (V) и ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

В электронном спектре экстракта ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой эта полоса отсутствует.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курбатова Л. Д., Курбатов Д. И. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 512-514.
2. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. 360с.
3. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М.: Мир, 1965. 564с.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

Федоров С. А.

Научный руководитель Амдур А. М., д-р техн. наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Ещё давно было обнаружено, что вода иногда сохраняется в жидком виде и не замерзает при довольно низкой температуре. Согласно современным представлениями, процесс кристаллизации в воде при температуре ниже нуля градусов является следствием микроскопических возмущений, которые приводят к образованию центров кристаллизации. Вместе с тем, если подобных возмущений нет, то вода может оставаться жидкой и при температуре ниже нуля градусов. При этом она называется переохлажденной. Переохлажденная жидкость получается из обычной путём охлаждения при отсутствии центров кристаллизации. Чаще всего переохлажденная и незамёрзшая вода встречается в атмосфере. Микрокапельки облаков не замерзают даже до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и иногда ниже (облака нижнего яруса). Но любое внешнее воздействие на переохлажденную воду приводит к кристаллизации жидкости. Согласно результатам работ Эмили Мур (Emily Moore) и Валерия Молинеро (Valeria Molinero) из университета штата Юта (США), причиной кристаллизации является переход из метастабильного с точки зрения термодинамики состояния воды - состояния неустойчивого равновесия физической макроскопической системы (то есть состояния воды при переохлаждении), в состояние, в котором система может находиться длительное время.

В связи с изложенным, мы поставили следующую цель работы: провести опыты по получению и кристаллизации переохлажденной воды при механическом воздействии.

Объект исследования – переохлажденная кипяченая вода.

Чтобы получить переохлажденную воду, нужно удалить все центры кристаллизации. Один из вариантов – прокипятить воду. При кипячении из воды удаляются пузырьки воздуха, а соли, которые могут быть центрами кристаллизации, выпадают в осадок. Затем необходимо поставить прокипяченную воду, перелитую в пластиковую бутылку, в морозильную камеру, где она перейдет в переохлажденное состояние. После получения таким способом переохлажденной жидкости, мы визуально наблюдали за ее кристаллизацией при механическом воздействии – встряхивании пластиковой бутылки.

Таким образом, проанализирован процесс кристаллизации переохлажденной жидкости на примере воды, что может иметь значение для геологических систем.

ХЛОРИРОВАНИЕ КАРБИДА НИОБИЯ

Кудашева А. А.¹, Потапов А. М.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО Уральский государственный горный университет

²ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Для переработки Красноуфимского монацита предложен метод карботермического вскрытия. Монацит подвергается обжигу с углем, при котором все металлы переходят в карбиды. Далее карбиды хлорируют и отправляют на дальнейшую переработку.

В данной работе изучали хлорирование NbC как имитатора «карбида монацита».

Вероятны две реакции, по которым идет хлорирование NbC:



Результаты термодинамического моделирования показаны на рисунке 1.

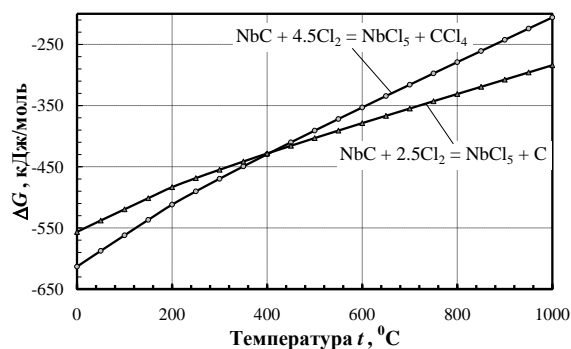


Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1) и (2)

По результатам моделирования можно сказать, что ΔG реакций (1) и (2) примерно одинаково и априорно нельзя сказать, какая из них будет преобладать. Вместе с тем с технологической точки зрения имеется очень существенная разница, будет ли углерод удаляться в виде CCl_4 или накапливаться в свободном виде по реакции (2). Кроме того, учитывая температурный ход линий и сами величины ΔG , можно предположить, что реакция будет интенсивно протекать уже при температурах 300-500 °C.

Нами проведен ряд опытов по хлорированию карбида ниобия NbC. Для хлорирования



Рисунок 2 – Горизонтальная печь с окошком для хлорирования карбидов

использовали горизонтальную печь, показанную на рисунке 2. Навеску с карбидом помещали в трубу в кварцевой лодочке. Трубу продували инертным газом, а затем газообразным хлором с одновременным подъемом температуры. Варьировали температуру и время хлорирования. Найдено, что реакция (2) преобладает. Максимальная степень хлорирования составила 97 %.

СУЩЕСТВУЕТ ЛИ САМОРОДНЫЙ АЛЮМИНИЙ? ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ САМОРОДНОГО АЛЮМИНИЯ

Майер В. А.¹, Волков А. П.¹, Потапов А. М.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

Принято считать, что алюминий не может существовать в самородном виде [1]. Действительно, металлический алюминий химически очень активный металл. Его стандартный электродный потенциал равен -1.662 В. Как сам алюминий, так и его соединения обладают ярко выраженными амфотерными свойствами. Он растворяется как в растворах кислот, так и в растворах щелочей. Он растворяется даже в растворах солей, имеющих, вследствие гидролиза, кислую или щелочную реакции (например, Na_2CO_3) [2].

Однако к настоящему времени имеется большое количество сообщений о находках самородного алюминия, его идентификации, исследованию и доказательству его не техногенного происхождения [3-6].

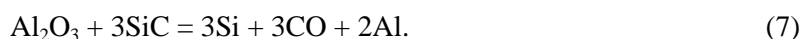
Целью данной работы рассмотрение возможных способов образования самородного Al.

Известно, что при высоких (свыше 1000 °С) температурах алюминий может образовывать одновалентные соединения. Например, это фториды, хлориды, бромиды, Al_2O , Al_2S , Al_2Se и т.п. Такие соединения, образуясь в толще земной коры, могут выходить на поверхность. Но на поверхности, при низких температурах и давлении они неустойчивы и диспропорционируют согласно реакциям:



На рисунке 1 показано изменение энергии Гиббса при протекании некоторых из этих реакций. Расчеты показывают, что металлический Al начинает выделяться по реакции (1) при понижении температуры ниже примерно 1040 градусов, а по реакциям (2) и (3) ниже 1230 и 1860 °С, соответственно. Поскольку алюминий здесь выделяется осаждением из газовой фазы, его кристаллы должны иметь нитевидное строение и, вследствие этого, несколько повышенную твердость, что подтверждается изучением найденных кристаллов алюминия [3, 4].

Китайские ученые предложили другой механизм образования самородного алюминия [5, 6]. В глубине земли, в составе магмы присутствуют в расплавленном состоянии оксиды, карбиды, сульфаты, силикаты различных металлов, включая такие соединения, как $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_4C_3 . В тех случаях, когда магма поднимается вверх, она вторгается в минеральные жилы и могут происходить различные сложные термо-восстановительные реакции, такие как:



По мнению авторов статьи [5], таким процессам должны сопутствовать образования самородной меди, серы, а также ярозита (jarosite, минерал группы алунита, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

Наши термодинамические расчеты показывают, что самопроизвольное протекание реакций (5) - (7) возможно лишь при температурах выше 2000 °С, см. рисунок 2. Это делает такой механизм образования самородного Al крайне сомнительным. Даже если металлический алюминий образуется при таких температурах, то он будет чрезвычайно реакционноспособен и не останется в свободном виде.

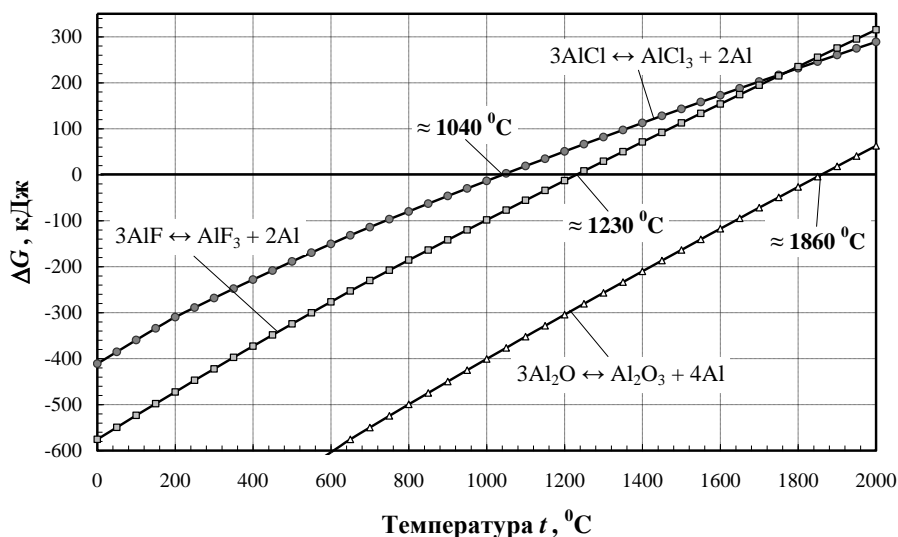


Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1) - (3)

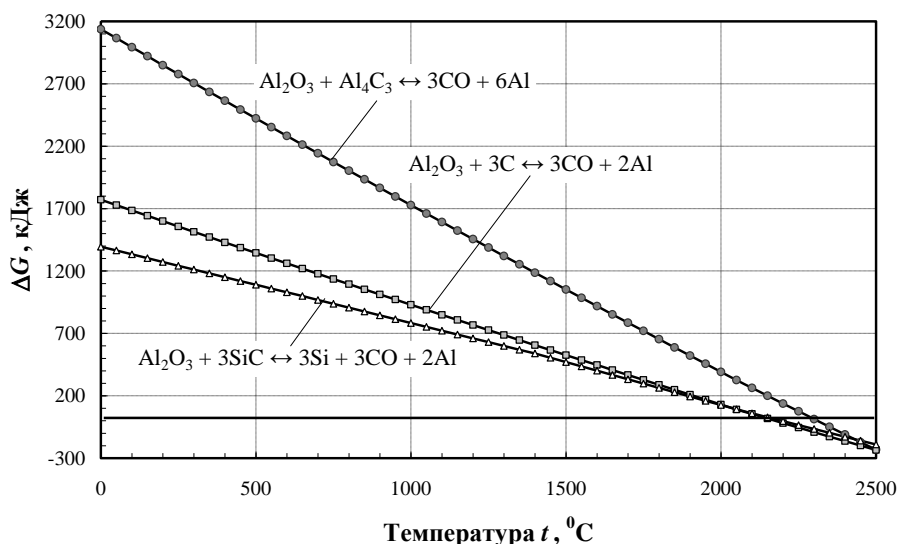


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (5) - (7)

К настоящему времени уже невозможно игнорировать или считать артефактами многочисленные находки самородного алюминия. И, следовательно, необходимо понять и изучить пути его образования. Для оценки достоверности различных гипотез большую помощь оказывают термодинамические расчеты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Костов И. Минералогия. – М.: Мир, 1971. 584 с.
2. Глинка Н. Г. Общая химия. Изд. 28-е. – М.: Итеграл-Пресс, 2000. 728 с.
3. Новгородова М. И. Находка самородного алюминия в кварцевых жилах // ДАН СССР (1979). Т. 248. № 4. С. 965-968.
4. Олейнов Б. В. и [др.]. Алюминий – новый минерал класса самородных элементов // Записки ВМО (1984). Ч. 113. Вып. 2. С. 210-215.
5. Deng Yanhua et al. Discovery of natural aluminium in beresite rocks. Transactions of the Guilin Metallurgical Geology Institute (1983) № 1, pp.1-6.
6. Jiang Xinshun et al. Discovery of natural aluminium in the oxidation zone in Getang, Anlong County, Guizhou Province. Bulletin of the Chinese Academy of Geological Science (1985) № 11, pp. 79-84.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Байков В. И.¹, Сайфутдинова Ю. А.¹, Павлов В. В.¹, Потапов А. М.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

Известны несколько конкурирующих теорий молекулярного механизма и кинетики кристаллизации [1]. В прошлом радикально решить вопрос в пользу какой-то одной теории не позволяли математические или вычислительные сложности. С появлением компьютерного моделирования атомарных систем и метода молекулярной динамики появилась возможность преодолеть эти вычислительные сложности.

Реальные процессы кристаллизации, как известно, протекают довольно трудно и медленно, сопровождаются преодолением высоких энергетических барьеров; энергия активации процесса кристаллизации часто имеет величину порядка $20 RT_m$, где T_m – температура плавления. Скорость кристаллизации V_k в зависимости от температуры описывается кривой с максимумом, который обычно приходится на температуры примерно $(0.8-0.9) \cdot T_m$, при дальнейшем понижении температуры V_k экспоненциально убывает.

Многие горные породы образуются в результате кристаллизации вязких силикатных магматических расплавов. У таких расплавов максимальная скорость V_k часто имеет порядок $10^{-2} - 10^{-4}$ см/с [1]. Имеются горные породы, которые сохраняют аморфную структуру в течение геологических эпох, например, миллион лет. Время полной кристаллизации жидкости определяется не только линейной скоростью продвижения фронта кристаллизации V_k , но ещё и вероятностью появления зародышей кристаллической фазы. У вязких силикатных расплавов минимальное время кристаллизации может составлять несколько минут или несколько часов. При охлаждении время кристаллизации быстро растёт и затем выходит за пределы возможностей измерения. Уже в точке стеклования оно имеет макроскопическую величину, например, 1 час, а при $T \approx T_{ст}/2$ достигает нескольких лет и более.

Кристаллизацию или упорядочение моделировали при температурах $0.8 \cdot T_m$ и около абсолютного нуля, $T \approx 0$. Вводили в программу счета операторы вида $X := X \cdot (1 + P_{xx}/\chi)$; здесь P_{xx} – компонента давления по оси x , а X – размер основной ячейки системы, χ – сжимаемость. Такие операторы позволяют поддерживать в системе постоянное давление при изменяющемся объёме. Реальная кристаллизация сопровождается изменением объёма на несколько процентов, а при неизменном объёме возникают большие давления, например, 10^5 атм. Это затрудняет моделирование кристаллизации при обычных периодических граничных условиях, когда объём постоянный. Исходную плотную аморфную структуру получали либо переохлаждением жидкости в модели, либо сжатием системы с хаотическим распределением частиц, задаваемым с помощью генератора случайных чисел. Использовали потенциалы Леннард-Джонса соответственно аргону и Борна-Майера соответственно NaCl.

Процесс упорядочения (кристаллизации) в модели протекал быстро. В плоской системе уже к 350-му шагу счета образовалась практически идеальная плоская упаковка с тремя вакансиями. В объемной системе за 1000 шагов счета также почти все ячейки структуры приобрели вид правильных 12-гранников, за исключением 5 «дефектов структуры». Соответственно выросли максимумы на функциях радиального и углового распределения частиц*.

* Павлов В. В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 1997. 392 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Беляев П. А.¹, Корнилова Е. И.¹, Павлов В. В.¹, Потапов А. М.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

Два контактирующих куска железа при температуре около 1000 °С за несколько часов «срастаются» в один кусок; такой процесс называется спеканием. На спекании основана порошковая металлургия, в которой детали сложной формы получают прессованием и последующим спеканием порошка железа около 1000 °С. Детали из прочных тугоплавких металлов (например, из вольфрама) часто удается получить только спеканием порошка. Около температуры плавления процессы спекания часто завершаются за несколько минут. При понижении температуры время спекания быстро нарастает и затем выходит за пределы обычных возможностей измерения (например, 100 лет) при температурах около половины температуры плавления T_m , то есть при $T=T_m/2$. В горных породах процессы спекания продолжаются в течение геологических эпох. Например, за миллион лет слой песка превращается в камень песчаник.

Известно несколько конкурирующих теорий молекулярного механизма и кинетики спекания*. Остается неясным вопрос о том, какие же причины затрудняют спекание, делают его длительным трудным процессом, в котором атомы преодолевают высокие энергетические барьеры. Согласно одной из концепций, основной причиной трудности спекания являются неровности соприкасающихся поверхностей кристаллов. Неровности в основном можно смять внешним давлением при прессовании порошка, но такое прессование мало ускоряет спекание при низких температурах. По другой концепции, спекание затрудняется адсорбционными слоями и пленками на контактирующих поверхностях, однако различные методы очистки поверхностей также не приводят к быстрому спеканию, если температура низкая.

В прошлом радикально решить вопрос в пользу какой-то одной теории не позволяли математические или вычислительные сложности. С появлением компьютерного моделирования атомарных систем и метода молекулярной динамики появилась возможность преодолеть эти вычислительные сложности.

Спекание моделировали при температурах $0,8 \cdot T_m$ и около абсолютного нуля, $T \approx 0$. Вводили в программу счета операторы вида $X := X \cdot (1 + P_{xx}/\chi)$; здесь P_{xx} – компонента давления по той оси x , по которой сближаются спекающиеся кристаллики; X – координаты атомов, χ – сжимаемость. Такие операторы позволяют поддерживать в системе постоянное давление при изменяющемся объеме, имитировать сжатие спекающихся частиц прессом. Использовали осциллирующий потенциал, соответствующий железу, а также потенциал Леннард-Джонса, соответственно аргону. Практически работали с системой, содержащей около 100 атомов.

Сближающиеся кристаллики были ориентированы так, что их решетки не соответствовали друг другу; для образования общей плотной упаковки атомов требовалась перестройка структур. Внешние атомы сближающихся кристалликов еще до контакта, «издали», вступали во взаимодействие и начинали взаимную структурную подстройку. В течение 500 шагов счета внешние слои двух кристалликов образовывали плотную структуру. К 1000-му шагу счета завершалась структурная перестройка по всему объему спекающихся кристалликов, и они объединялись практически в один общий кристаллик с единой правильной структурой, с общей решеткой.

* Павлов В. В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 1997. 392 с.