

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(отв. редактор);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(зам. отв. редактора);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(отв. секретарь);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.;**

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.;**

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.;**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

СИРИНА Т.П., КРАСНЕНКО Т.И., СОЛОВЬЁВ Г.В., ВИКТОРОВ В.В., ЛЕНЁВ Д.С. Разработка физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций	4
--	---

Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И. Погрешности линейной аппроксимации в прямой ионометрии	15
---	----

Физическая химия

ТЮРИН А.Г., ПРАЦКОВА С.Е. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-	23
ЧЕРНОВА Е.А., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ГАЛИМОВ Д.М., БУХТОЯРОВ О.И. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиоацетат-анионами	28
КИРСАНОВ А.Ю., МАРКОВ В.Ф., МАСКАЕВА Л.Н. Прогнозирование состава твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ моделированием процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия	35
КОРЖОВ А.В., РЯБУХИН А.Г. Влияние электрического и магнитного полей на коррозию алюминиевых оболочек силовых кабелей	40

Краткие сообщения

РЫБАКОВА А.В., КИМ Д.Г. Синтез и гетероциклизация 3-(4-бромфенацил)тио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола	47
--	----

CONTENTS

Inorganic Chemistry

- SIRINA T.P., KRASNENKO T.I., SOLOVYOV G.V., VIKTOROV V.V., LENYOV D.S.
Development of physico-chemical and technological foundations of vanadium-nickel-
iron-calcium containing power plants wastes rational use 4

Analytical Chemistry

- GOLOVANOV V.I. Errors of the linear approximation in direct ionometry 15

Physical Chemistry

- TYURIN A.G., PRATSKOVA S.E. To thermodynamics oxide-fluoride melts system
 $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^{-}$ 23
- CHERNOVA E.A., ZHEREBTSOV D.A., GALIMOV D.M., BUKHTOYAROV O.I.
Synthesis and structural features of layered double hydroxides intercalated with thiodia-
cetate-anions 28
- KIRSANOV A.Yu., MARKOV V.F., MASKAEVA L.N. Solid solution $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ fore-
casting by simulating of sulphides lead and cadmium co-precipitation process 35
- KORZHOV A.V., RYUBUKHIN A.G. Electric and magnetic field influence upon power
cable aluminum jackets corrosion 40

Brief Reports

- RYBAKOVA A.V., KIM D.G. Synthesis and heterocyclization of 3-(4-bromophenacyl)
thio-5*H*-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole 47

Неорганическая химия

УДК 546.881'33'47'48

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАНАДИЙ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьёв, В.В. Викторов, Д.С. Ленёв

Комплексом исследований физико-химических свойств отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут, фазовых соотношений в модельных системах $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$ и растворимостей основных фаз, образующихся при термообработке, показана возможность их переработки по единой технологической схеме с получением товарных ванадий-, никель- и кальцийсодержащих продуктов.

Ключевые слова: ТЭС, шламы химической водоочистки, ванадий-никель-железо-кальцийсодержащие отходы теплоэлектростанций, аттестация шламов, десульфурация отходов ТЭС.

Введение

Во многих регионах мира на сегодняшний день значительную роль в производстве электроэнергии играют тепловые электростанции (ТЭС), сжигающие мазут. Техногенные отходы ТЭС являются концентрированными продуктами сгорания мазута, они содержат золу, отложения, формирующиеся на поверхностях котлоагрегатов и шламы – осадки, выделяемые при нейтрализации промывочных вод. Энергетические отходы ТЭС, сжигающих мазут нефтяных месторождений Поволжья, Урала, Сибири в пересчете на оксиды содержат: V_2O_5 – до 50 %; до 10 % каждого из оксидов натрия, магния, кальция, никеля, алюминия, значительные количества оксидов железа и кремния. Вовлечение в переработку этого вторичного сырья актуально, поскольку, прежде всего ванадий и никель являются ценными стратегически важными металлами, а их количество в ежегодно сжигаемых мазутах только Тюменского и Волжско-Уральского региона превышает 10 000 и 2000 т соответственно [1].

На любой ТЭС имеются шламонакопители, в которых складываются отходы, образующиеся при подготовке питательной воды котлоагрегатов за счет обработки «сырой» воды гидроксидом кальция и сульфатом двухвалентного железа с целью снижения ее жесткости. Исследование фазового состава сухих шламов химической водоочистки (ХВО) показали, что основу этих материалов составляет оксид кальция и/или карбонат кальция.

В некоторых странах отходы ТЭС активно вовлекаются в производственную сферу. В Японии к концу 80-х годов около 20 % потребности ванадия покрывалось за счет переработки отходов ТЭС, в Канаде, США и Венесуэле ванадий, а также никель получают не только из зольных остатков ТЭС, но и из нефти и битума. В России переработка ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов электростанций до сих пор не освоена.

Цель настоящей работы – комплексная переработка двух отходов ТЭС, ванадий- и никельсодержащих отложений (зол и шламов) и кальцийсодержащих шламов ХВО с получением технической пятиокиси ванадия для выплавки феррованадия, композита, содержащего ванадий, никель, железо и гипс, являющегося комплексной шихтой для выплавки ферроникеля и обожженной извести, широко используемой в металлургии.

Кроме того, существует и экологический аспект необходимости переработки отходов теплоэлектростанций. Для хранения отходов в каждой крупной ТЭС оказываются занятыми картами шламонакопителей от 1000 до 3000 га земли. Отходы ТЭС содержат вещества различной степени токсичности.

Наиболее токсичными являются соединения ванадия, никеля, серы и бенз(а)пирен. На основании токсикологической оценки отходов, проведенной ВНИИ техники безопасности, приведенных в [1], все виды отходов ТЭС характеризуются как «вещества умеренно опасные» (III класс опасности). Повышение качества окружающей среды в промышленной зоне ТЭС предполагает изъятие канцерогенных соединений как из накопленных, так и из текущих поступлений, нахождение путей их детоксикации и/или их извлечение для прагматических целей. Поскольку все соединения ванадия, никеля и серы токсичны, детоксикация их невозможна, следовательно, необходим поиск путей извлечения этих соединений для последующего использования.

Элементный и фазовый состав ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций

Усредненный химический состав энергетических отложений в пересчете на оксиды характеризуется наличием V_2O_5 – 1,5–50 %; Na_2O – 1–9 %; CaO – 0,8–30 %, MgO – 2,5–10 %; NiO – 1–10,2 %; Fe_2O_3 – 4,0–48 %; SiO_2 – 10–20 %. В шламах ХВО содержится до 52 % CaO , 4,5 % MgO , 4 % SiO_2 , 13,8 % углерода, 0,02–0,06 % P, 1,4–11,7 % Fe_2O_3 , потери при прокаливании при 400–600 °C составляют ≈ 40 %. Ванадий в отложениях входит в состав ванадатов натрия, магния, кальция и никеля, оксидных натрий-ванадиевых бронз, шпинелей, силикатных фаз, пятиоксида ванадия. Никель находится в составе шпинели, образует ванадаты и ферриты. Основными соединениями, входящими в состав шлама ХВО после прокаливания при 1000 °C в течение одного часа, являются CaO (95–97 %) и феррит кальция $Ca_2Fe_2O_5$ (5–3 %) [2]. Сера присутствует в водорастворимых кристаллогидратах сульфатов никеля, железа, натрия, магния, сульфата ванадила и малорастворимого в воде кристаллогидрата сульфата кальция. Поскольку часть соединений серы, входящих в состав золы, образующейся на стенках воздухоподогревателя, водорастворима, частичная десульфурация отходов ТЭС может быть проведена предварительной обработкой раствором карбоната натрия. За счет обменных реакций карбоната натрия с растворимыми сульфатами железа, никеля, магния и гипса образуются осаждающиеся карбонаты:



Утилизация углерода из отходов ТЭС может быть осуществлена его выжиганием. Эксперименты, проведенные в лабораторных условиях, показали, что этот процесс необходимо проводить в интервале температур 600–850 °C [2]. Наряду с выжиганием углерода при обжиге отходов ТЭС, согласно [1], полностью уничтожается бенз(а)пирен.

Исходя из реального фазового состава, непосредственная обработка ванадийсодержащих отходов в воде и кислых растворах может привести лишь к частичному извлечению ванадия в раствор. Цель различных технологических приемов переработки сырья состоит в формировании ванадиевых соединений, пригодных для такого гидрометаллургического воздействия, в результате которого возможно более полное селективное извлечение в раствор ванадия и последующее его осаждение. Требованиям селективности удовлетворяют оксидные соединения ванадия, в которых ванадий-кислородный анион, наименее прочно связан с катионной подсистемой. Целевые соединения в данном случае должны обладать гетеродесмическими структурами с доминирующими ковалентной ванадий-кислородной и ионной металл-кислородной связями. К таким соединениям принадлежат, в первую очередь, сложные соединения пятивалентного ванадия – ванадаты натрия и двухвалентных металлов – никеля, магния, кальция. Образование таких соединений ванадия осуществляется в ходе обжига ванадийсодержащего сырья с добавками соединений натрия или кальция путем формирования соответственно водорастворимых ванадатов натрия или ванадатов кальция, легко растворяющихся в растворах серной кислоты. При разработке оптимальных параметров технологических режимов извлечения ванадия необходимо опираться на знание диаграмм фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела. Такими системами являются V_2O_5 – Na_2O – CaO – MO ($M = Mg, Ni$). Для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем использованы данные о трехкомпонентных системах, опубликованные в литературе [4, 5], а также полученные в настоящей работе. Наряду с этим учтены возможности двойного катионного замещения кальция не только на ионы двухвалентных металлов, но и на ионы натрия.

Диаграммы фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела.

Система $V_2O_5-NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Ni_3(VO_4)_2$

Построенная нами диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы приведена на рис. 1. Анализ фазового состава исследованных образцов свидетельствует об отсутствии в рассматриваемой системе как тройных ванадатов, так и одновременного замещения кальция в $Ca(VO_3)_2$ на натрий и никель, несмотря на существование на основе метаванадата кальция твердых растворов как с $NaVO_3$, так и с $Ni(VO_3)_2$. Важно отметить, что все ванадаты никеля в состоянии равновесия сосуществуют с оксидными ванадиевыми бронзами [1]. Информация о фазовом составе многокомпонентных систем, включающих сложные оксиды ванадия, позволяет определить количество и вид добавок для получения композиций, растворение которых ведет к максимальному выщелачиванию ванадия. Образующиеся оксидные ванадиевые бронзы натрия в системе $V_2O_5-Na_2O-CaO-NiO$ находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных сернокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия. Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обуславливает поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия.

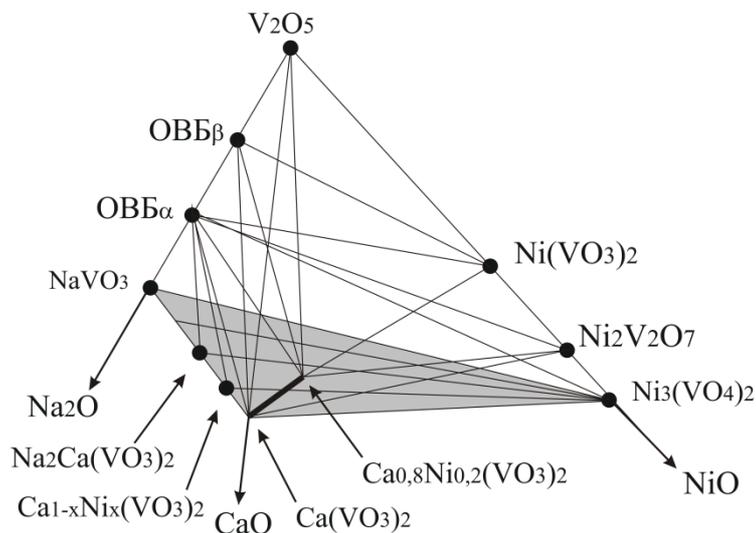


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $V_2O_5-NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Ni_3(VO_4)_2$

Система $V_2O_5-NaVO_3-Mg_2V_2O_7-Ca_2V_2O_7$

Для получения информации, необходимой для тетраэдрации четверной диаграммы системы $V_2O_5-NaVO_3-Mg_2V_2O_7-Ca_2V_2O_7$ исследован фазовый состав ряда образцов тройной метаванадатной системе $NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Mg(VO_3)_2$. Обнаружено образование твердого раствора на основе метаванадата кальция с замещением катионной подрешетки на магний и натрий, однако и в этом случае результирующая изоморфная емкость метаванадата кальция не является суперпозицией емкости $Ca(VO_3)_2$ при замещении ионов кальция на ионы натрия и магния. Результатом этого является нелинейная форма конноды, соединяющей крайние составы твердых растворов на основе метаванадата кальция. Последние вместе с данными о фазовых равновесиях в плоскостях ограничения четверной диаграммы дали возможность провести полную тетраэдрацию диаграммы фазовых равновесий системы $V_2O_5-NaVO_3-Ca_2V_2O_7-Mg_2V_2O_7$ [5].

Изучение растворимостей соединений, входящих в композиции техногенных отходов ТЭС

В составе термообработанных композиций в зависимости от количества вводимых реагентов могут присутствовать как хорошо, так и труднорастворимые в технологически приемлемых условиях соединения ванадия [7]. Информативными для технологов являются исследования, про-

веденные в замкнутой системе с измельченным материалом (–0,16 мм) при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в изотермическом режиме и заданном показателе pH среды. Особенностью фазового состава в далеких от равновесия системах с участием оксидов ванадия, натрия, кальция, магния, никеля и марганца совместное присутствие ОБВ и всех образующихся ванадатов возможно при любых соотношениях Na/V.

Система $V_2O_5-Na_2O-CaO-MgO$

Ванадаты магния наиболее полно реагируют с серной кислотой при $pH < 1$ (рис. 2). При обработке метаванадата магния при различных температурах наибольшее количество ванадия в растворе достигается при $pH = 0,5-1,0$. Снижение температуры от $80-60\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной приводит при $pH = 5$ к падению степени перехода ванадия в раствор до 10 %. Дальнейшее повышение pH до 10 позволяет увеличить степень перехода ванадия в раствор до 50 %. При $60\text{ }^\circ\text{C}$ минимальная степень перехода ванадия в раствор находится на уровне 72–67,5 % в пределах $pH = 2,0-4,2$. В области $pH = 5-6$ отмечается повышение извлечения ванадия в раствор до 72 %. При $80\text{ }^\circ\text{C}$ в области $pH = 2,4-2,6$ степень перехода ванадия в раствор достигает максимума при $pH = 7$ (87,8 %). Переход в щелочную область отмечен плавным снижением перехода ванадия в раствор при $pH = 11$ до 72 %. Пированадат магния в области $pH = 0,5-1,2$ растворяется практически полностью, но с повышением pH до 6,0 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) его растворимость резко падает до 4 % и остается неизменной при переходе в щелочную область. С ростом температуры до $60\text{ }^\circ\text{C}$ характер взаимодействия изменяется: наблюдается резкое падение степени перехода ванадия в раствор до 56 % при $pH = 2$, а затем при переходе в область $pH = 2,1-4,4$ – повышение до 83–97,8 %. В области $pH = 4,1-5,2$ наблюдается второй минимум с переходом в раствор 46,5 % ванадия. Затем происходит повышение степени извлечения ванадия в раствор до 82 % и последующее плавное снижение при переходе в щелочную область до 23,5 %.

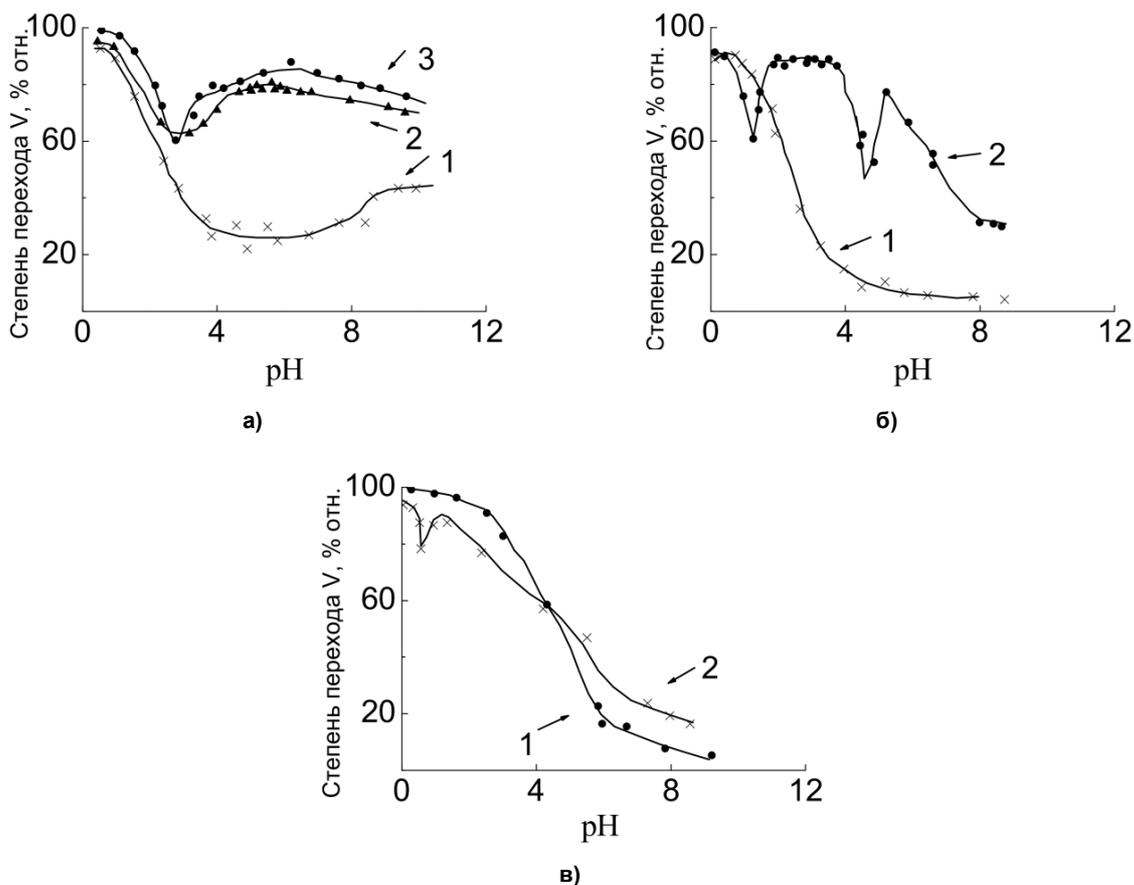


Рис. 2. Зависимость степени перехода ванадия в растворы NaOH и H_2SO_4 от величины pH:
а – $Mg(VO_3)_2$; б – $Mg_2V_2O_7$; в – $CaMgV_2O_7$; t, $^\circ\text{C}$: 1 – $20\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $60\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $80\text{ }^\circ\text{C}$

Неорганическая химия

Особенностью четырехкомпонентной диаграммы V_2O_5 – Na_2O – CaO – MgO является возможность сосуществования ОББ натрия с $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$ и $Ca(VO_3)_2$. Это означает, что даже при значительном содержании ионов натрия, соответствующего образованию водорастворимого $NaVO_3$, присутствие магния ведет к образованию труднорастворимых ОББ натрия, которые ни при каких условиях (при сохранении заданного соотношения Na/V) не трансформируются в ванадаты натрия. В частности, в рассмотренной области равновесной системы Na_2O – CaO – MgO – V_2O_5 ОББ натрия присутствуют в восьми из тринадцати элементарных систем.

Система V_2O_5 – Na_2O – CaO – NiO

Образующиеся в системе V_2O_5 – Na_2O – CaO – NiO оксидные ванадиевые бронзы натрия находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных сернокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия.

Зависимость взаимодействия ванадатов никеля с растворами серной кислоты и едкого натра от pH также свидетельствует о низкой до 10 % степени, перехода ванадия в раствор. Увеличение растворимости ванадатов никеля от 10 до 20 % можно достичь только при существенном, до 4 часов, увеличении продолжительности обработки растворами 7 % H_2SO_4 (рис. 3).

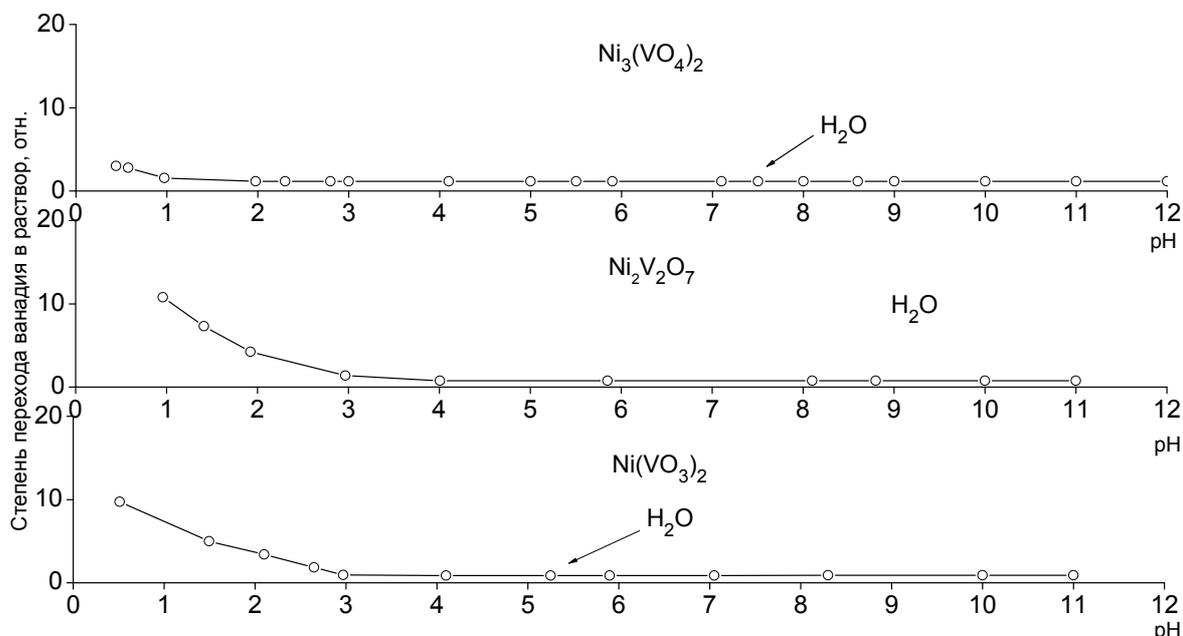


Рис. 3. Зависимость степени перехода ванадия в растворы H_2SO_4 и $NaOH$ от величины pH ($\tau = 0,5$ ч, $t = 60$ °С). Т : Ж = 1 : 8

Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обусловила поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия с последующим получением V_2O_5 и феррованадия. Одним из направлений использования шлама явилось получение на его основе оксидного ванадиевого сплава. Исследования и практическое использование оксидного сплава показали, что при легировании стали он может быть с успехом применен вместо феррованадия [3].

Десульфурация отходов ТЭС

Известно, что при отсутствии соединений никеля практически полное осаждение ванадия происходит при соотношении $Fe/V = 1,5$ – 2 [7, 8]. Осаждение ванадия при совместном присутствии железа и никеля в литературе не описано. С целью определения оптимальных условий получения комплексного низкосернистого ванадий-никель-железо-углеродсодержащего концентрата из зольных отходов ТЭС проведены эксперименты на модельной системе, содержащей $NaVO_3$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ и H_2O с корректировкой показателя pH раствором Na_2CO_3 .

При получении твёрдой фазы осаждение проводили при $Fe/V = 0,50-0,75$ и $Ni/V = 0,15-1,0$ (массовые отношения). Изменение температуры раствора для одного из составов от 20 до 90 °С показало, что железо и никель практически полностью остаются в осадках, а ванадий осаждается на 99,8 % только при 20 °С. С повышением температуры до 90 °С степень его осаждения снижается до 58–60 %. Изменение времени перемешивания раствора, проводимого при 20 °С, выявило, что полнота осаждения ванадия максимальна при времени перемешивания до 1 часа, увеличение экспозиции до 4 часов приводит к снижению степени осаждения до 75 % . Степень осаждения никеля и железа на уровне 98–100 % получена независимо от продолжительности перемешивания, при этом содержание серы в осадке изменяется от 0,08 до 0,14 мас. %. Дальнейшие исследования проводили при 20 °С и продолжительности перемешивания 1 час. Изменение отношений Fe/V и V/Ni в системе (табл. 1) позволило выявить их оптимальные пределы, составляющие 0,5–0,75 и 0,33–0,15 соответственно.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения и состава осадков от отношений V/Ni и Fe/V в исходных растворах.
Условия опытов: $t = 20\text{ °С}$, $\tau = 1\text{ ч}$; $pH_{\text{конечное}} = 8,5$

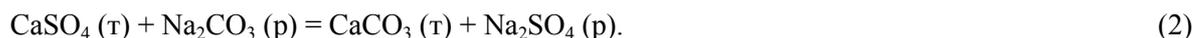
Отношение		Степень осаждения. % отн.			Состав осадка, мас. %		
V/Ni	Fe/V	V	Ni	Fe	V	Ni	Fe
1,0	0,50	98,0	99,9	99,8	18,9	19,2	9,6
1,5	0,50	95,3	99,7	99,8	21,4	15,0	11,2
3,0	0,15	31,1	96,0	92,2	18,8	19,3	8,4
	0,25	41,6	97,4	96,2	21,2	16,5	12,2
	0,50	88,8	99,7	99,7	24,7	9,2	13,8
	0,75	94,2	95,0	99,4	21,9	7,4	17,3
4,5	0,25	39,1	83,7	93,4	17,7	12,2	15,3
	0,50	85,4	98,8	98,4	25,6	6,6	14,8
	0,70	97,7	99,8	99,8	24,0	5,4	17,2
	0,75	98,0	99,7	99,8	24,1	5,4	18,4
6,5	0,25	37,3	75,6	80,8	26,4	8,2	14,3
	0,50	76,2	96,7	99,0	26,2	5,1	17,0
	0,75	91,9	99,3	99,1	24,1	4,0	19,5

Следует отметить, что щелочные растворы, полученные после фильтрации при оптимальных условия осаждения, содержат незначительные количества ванадия, никеля и железа (до 0,2 г/л V_2O_5 ; 0,002 г/л Ni; 0,03 г/л Fe) и при переработке зол ТЭС могли бы быть использованы повторно в качестве оборотных растворов. Однако из-за перехода сульфат-ионов в раствор возрастает концентрация сульфата натрия в оборотном растворе. Для выявления влияния концентрации Na_2SO_4 на состав твёрдой фазы проведена серия опытов с добавкой его в исходный раствор от 10 до 250 г/л. Опыты показали, что при изменении отношении V/Ni от 0,5 до 6,5 увеличение концентрации сернокислого натрия в исходном растворе до 250 г/л не влияет на степень осаждения ванадия, никеля и железа – она находится на уровне 99,3–99,7 %. Однако при достижении максимальной концентрации сернокислого натрия в исходном растворе содержание серы в осадке возрастает до 3,89 мас. %, что указывает на невозможность дальнейшего использования оборотного раствора без выведения сульфата натрия.

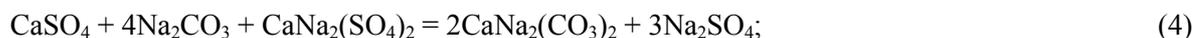
При степени десульфурации исходного сырья на 82–98,4 % выход ванадия, никеля и железа с твёрдой фазой составил 95–99; 98–99,5; 98,3–99,7 отн. % соответственно. Остаток от золы после её водной обработки помимо ванадия, никеля и железа содержал значительное количество углерода. Полученные комплексные ванадий-никель-железо-углеродные концентраты могут быть использованы для выплавки ванадий-никелевой лигатуры, а содержащийся в них углерод служит восстановителем [8].

Одним из вариантов переработки сырья, содержащего $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, для последующего использования в производстве легированных сталей является проведение десульфурации – обработки раствором карбоната натрия. При этом гипс – фаза, в которую входит сера, взаимодействует с карбонатом натрия по реакции обмена (2), а сера переходит в раствор:

Неорганическая химия



Исследование последовательности фазообразования и характера взаимодействия сульфата кальция с растворами карбоната натрия проводили на модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. При изучении фазового анализа осадков, полученных при различном соотношении исходных компонентов (m) выявлено, что процесс десульфурации при перемешивании в течение 30–360 минут при $\text{pH} = 7,5-7,8$ и температуре 40°C протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз – глауберита $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ и кальций-натриевого карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$:



Реакция (2) протекает полностью с образованием одной твёрдой фазы – карбоната кальция при $m = 1,0-1,25$ уже через 30 минут перемешивания.

Соединения ванадия хорошо растворимы в растворах карбоната натрия. С целью изучения влияния содержания гипса на концентрацию ванадия в растворах проведена серия опытов с добавлением различного количества метаванадата натрия к раствору карбоната натрия в оптимальных для десульфурации гипса условиях. С увеличением концентрации сульфата натрия с 40,4 до 202,3 г/л в растворе остается до 97,0 % ванадия, так как происходит уменьшение относительной массы ванадатов кальция за счет повышения солевого фона в системе и создаются лучшие условия для процесса десульфурации гипса. Степень десульфурации при этом достигает 93,7–99,9 %. Таким образом, на модельных системах показана высокая скорость и полнота растворения гипса при его взаимодействии с растворами карбоната натрия, возможность многократного использования растворов при малой степени потерь ванадия из раствора.

Аттестация шламов ХВО

Химический анализ твердой фазы ХВО Ново-Стерлитамакской ТЭС (базового материала), а также шламов ряда других ТЭС России (табл. 2) показывает, что состав шламов ХВО всех предприятий идентичен. Некоторое варьирование содержания оксидов кальция, кремния и магния объясняется различным составом исходной воды, а также технологическими режимами отчистки воды, выдерживаемыми на каждой ТЭС. Просушенный при 25°C шлам ХВО представлен CaCO_3 , после обжига при 1000°C , 1 ч – CaO и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (5 мол. %).

Таблица 2

Характеристика шламов ХВО различных ТЭС

№ п/п	Характеристика шлама ХВО	Суспензия шлама ХВО									
		Содержание твердого, г/л	pH	CaO	C _{общ}	Fe _{общ}	MgO	SiO ₂	S _{общ}	P	ППП*
1	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (из шлама копителя)	17,8	11,6	50,6	11,0	1,03	4,57	2,45	0,05	0,044	42,2
2	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (текущая выработка)	16,7	11,8	51,8	11,4	0,95	3,38	2,56	0,07	0,038	41,5
3	Кармановская ГРЭС (из шламо-накопителя)	–	–	45,7	13,8	8,20	2,00	3,92	0,74	0,063	39,9
4	ТЭЦ-26, г. Москва (текущая выработка)	–	–	47,7	11,7	0,60	3,38	2,66	0,08	0,050	35,8

* ППП – потери при прокаливании образцов при $t = 850^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Возможные пути использования шламов ХВО

1. Нейтрализация кислых сточных вод и отходов (металлургических, химических, бытовых и т.д.) с последующим извлечением из них ценных компонентов.

2. Использование в качестве наполнителя шихты при производстве стройматериалов (стеновых камней) в сочетании с песчано-гравийной смесью. Обоженные шламы ХВО, согласно проведенным исследованиям, пригодны как высокоэффективные пластифицирующие добавки для строительных и штукатурных растворов

3. В сельском хозяйстве шлак ХВО в гранулированном виде, возможно использовать как нейтрализующий материал для обработки кислых почв взамен доломитовой муки

4. Использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время карбоната кальция CaCO_3) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций – пыли, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов.

В целях исследования комплексного использования двух видов отходов ТЭС поставлен модельный эксперимент [9–12] по извлечению ванадия ванадия из термообработанной смеси «среднестатистическая зола ТЭС + шлак ХВО» (обжиг при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч) в сернокислый раствор ($\text{pH} = 2,6\text{--}4,2$, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность выщелачивания 30 мин). Используемая зола содержала (в пересчете на оксиды), % мас.: $\text{V}_2\text{O}_5 - 6,5$; $\text{CaO} - 2,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 1$; состав шлама ХВО приведен выше. В указанном режиме степень извлечения ванадия при молярном соотношении $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2,5$ составила 82 % (рис. 4, кривая 1). Повторная обработка обожженного образца более концентрированной кислотой ($\text{pH} = 0,5$) позволила повысить общее извлечение до 93 % (рис. 4, точка 2). Для сравнения на этом же рисунке (рис. 4, кривая 3) приведена кривая перехода ванадия в раствор серной кислоты из модельной обожженной смеси ($0,9\text{ CaCO}_3 + 0,1\text{ MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) в тех же методических условиях (степень извлечения ванадия в раствор серной кислоты составила 98 %). Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования отходов ТЭС – ванадийсодержащих продуктов сгорания мазута и кальцийсодержащих шламов водоочистки – для промышленного извлечения ванадия.

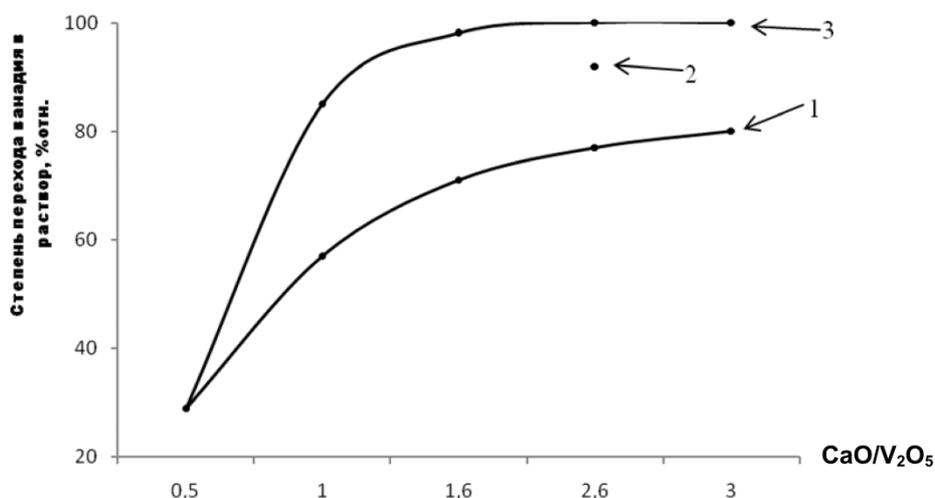


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ванадия из смеси «ванадийсодержащие отходы + шлак ХВО» (кривая 1, точка 2) и из модельной смеси ($0,9\text{ CaCO}_3 + 0,1\text{ MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) (кривая 3) от соотношения $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$

Совместное использование двух отходов ТЭС, ванадийсодержащих зол, шламов и кальцийсодержащих шламов ХВО, позволяет получить товарную ванадиевую продукцию: техническую пятиокись ванадия для выплавки феррованадия, твердую фазу после извлечения ванадия, содержащую никель, железо и гипс, являющуюся комплексной шихтой для выплавки ферроникеля, а при отдельной прокалке шлама ХВО и обожженную известь, широко используемую в металлургии. Проведенные исследования по разработке физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций позволили предложить принципиальную технологическую схему комплексной перера-

Неорганическая химия

ботки зол и шламов тепловых электростанций [13–15] для получения товарных продуктов, используемых в металлургии (рис. 5). Единая технологическая схема предполагает создание научно обоснованной технологии, позволяющей максимально эффективно и экологически безопасно получить забалансовый источник ценных металлов, ванадия и никеля, и оптимизировать качество окружающей среды в промзонах ТЭС с возможностью ликвидации зольных отвалов и шламонакопителей.



Рис. 5. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций

Выводы

Установлен элементный и фазовый состав двух видов отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут: ванадий- и никельсодержащих зол и шламов и кальцийсодержащих шламов химической водоочистки. Построены многокомпонентные диаграммы фазовых соотношений в системах $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$, моделирующих состав энергетических отходов. Определена растворимость в кислых и щелочных растворах фаз, образующихся при окислительном обжиге. На модельных системах определены области с максимальным выходом ванадия в раствор. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки всех видов отходов с получением товарной ванадий- и никельсодержащей продукции (FeV, FeNi) и извести.

Работа выполнена в рамках проектов: № 12-П-3-1016 Программа фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 27); Министерства образования и науки № 6.37.81. 2011.

Литература

1. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.
2. Отходы теплоэлектростанций – промышленное сырье для извлечения ванадия / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Б.Е. Добрынин и др. // Металлург. – 2001. – № 8. – С. 32–35.
3. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 415 с.
4. Регулирование пирометаллургических процессов при извлечении ванадия из промышленного сырья на основе химического моделирования оксидных ванадийсодержащих систем / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Е.М. Горбунова и др. // Металлург. – 2004. – № 2. – С. 44–48.
5. Оксидные ванадиевые бронзы в системах $Na_2O-CaO-MO-V_2O_5$ (M = Mg, Ni) / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Б.Е. Добрынин и др. // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 11. – С. 1922–1926.

6. Слободин, Б.В. Химическое моделирование образования ОВБ натрия и ванадатов при извлечении ванадия из многокомпонентного сырья / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко // XIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 19–21 ноября 2002 г.): тез. докл. – СПб.: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2002. – С. 62.

7. Сирина, Т.П. Изучение взаимодействия $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$, $CaMgV_2O_7$ с растворами серной кислоты и гидроксида натрия / Т.П. Сирина, А.А. Фотиев, Т.И. Красненко // VI Всесоюзное совещание по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Нижний Тагил, 16–18 мая 1990 г.): тез. докл. – Нижний Тагил, 1990. – С. 150–153.

8. Десульфурация зол мазутных тепловых электростанций с получением комплексных ванадий-никелевых концентратов / А.В. Сирин, Т.И. Красненко, Т.П. Сирина и др. // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2006» (Сочи, 19–23 сентября 2006 г.): сб. тр. – Ростов на/Д: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 2006. – С. 119–121.

9. Десульфурация вторичного ванадиевого сырья / А.В. Сирин, Т.И. Красненко, В.Г. Мизин и др. // Металлург. – 2006. – № 11. – С. 43–46.

10. Красненко, Т.И. Диаграммы фазовых равновесий – основа реализации технологий переработки техногенных отходов / Т.И. Красненко // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1217–1220.

11. Красненко, Т.И. Ресурсоэкологический подход к проблеме переработки техногенных отходов мазутных теплоэлектростанций России / Т.И. Красненко // Всероссийская конференция «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 24–27 ноября 2009): тр. Всерос. конф. с элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург, 2009. – С. 94–96.

12. Красненко, Т.И. Физико-химическая модель оптимизации качества окружающей среды в промышленной зоне теплоэлектростанций / Т.И. Красненко, В.Г. Бамбуров // Журнал «Химическая технология». – 2010. – Т. 11, № 6. – С. 380–383.

13. Красненко, Т.И. Физико-химические основы комплексной переработки ванадийсодержащих отходов / Т.И. Красненко, В.Г. Бамбуров // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. – Пермь, 2010. – С. 281.

14. Красненко, Т.И. Комплексная переработка ванадийсодержащих отходов ТЭС Урала и Сибири / Т.И. Красненко, А.Н. Чванова // Симпозиум «Уральская горная школа – регионам» (Екатеринбург, 11–12 апреля 2011 г.): сб. докл. – Екатеринбург, 2011. – С. 159–160.

15. Извлечение ванадия и молибдена из концентратов и техногенных отходов / В.Г. Бамбуров, Д.С. Ленёв, Т.П. Сирина и др. // 14-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-14» (п. Лоо, 14–19 сентября 2011 г.): сб. тр. – Ростов на/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – Т. 1. – С. 192–194.

Поступила в редакцию 23 октября 2012 г.

DEVELOPMENT OF PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL FOUNDATIONS OF VANADIUM-NICKEL-IRON-CALCIUM CONTAINING POWER PLANTS WASTES RATIONAL USE

The possibility of processing on a single technological scheme to give trade vanadium, nickel and calcium-containing products is shown developed by complex investigations of physical and chemical properties of thermal power plants wastes burning fuel-oil, phase relations in model systems V_2O_5 – $NiO(MgO)$ – CaO – Na_2O and solubilities of the major phases formed during heat treatment.

Keywords: thermal power plant, chemical water treatment sludge, vanadium-nickel-iron-calcium containing thermal power plants wastes, sludge certification, thermal power plant wastes desulphurisation.

Sirina Tatyana Petrovna – PhD (Technical), Senior Researcher, Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сирина Татьяна Петровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: somnabulist@yandex.ru

Неорганическая химия

Krasnenko Tatyana Illarionovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Reseach Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Science, 91 Pervomayskaya st., Ekaterinburg, 620990.

Красненко Татьяна Илларионовна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Solovyov Georgy Vladimirovich – Postgraduate Student of General and Theoretical Physics Subdepartment, Physical Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Соловьёв Георгий Владимирович – аспирант кафедры общей и теоретической физики, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: gosha-solovev@mail.ru

Viktorov Valery Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

Lenyov Dmitry Sergeevich – Postgraduate Student of Physical Chemistry Subdepartment, Physical and Metallurgical Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ленёв Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры физической химии, физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.

E-mail: ph-ch-susu@mail.ru

Аналитическая химия

УДК 543.25+378.02

ПОГРЕШНОСТИ ЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ В ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ

В.И. Голованов

Предложены способы исследования систематических погрешностей химического анализа при аппроксимации нелинейной электродной функции уравнением линейной регрессии. Показано, что наиболее эффективным способом избежать введения поправок в результаты ионометрии является использование в качестве измерительной функции обобщенного уравнения Никольского.

Ключевые слова: ионометрия, метрология химического анализа, электродная функция, коэффициент потенциометрической селективности, обобщенное уравнение Никольского, погрешности ионометрии.

Известно [1], что потенциалы мембранных ионоселективных электродов достаточно строго описываются расширенным уравнением Никольского:

$$E = E' \pm \frac{2,3RT}{z_i F} \lg \left(a_i + \sum_j K_{ij}^{\text{пот}} a_j^{z_i/z_j} \right), \quad (1)$$

которое учитывает зависимость потенциала не только от активности (концентрации) целевого иона, но также от активности посторонних j -х ионов. Относительную чувствительность электрода к этим ионам характеризуют соответствующие коэффициенты потенциометрической селективности.

В присутствии буфера для регулирования общей ионной силы (БРОИС), уравнение (1) запишем в виде:

$$E = E' \pm S \lg(c_A + \alpha), \quad (2)$$

где, по предложению [2], α имеет смысл параметра вымывания потенциалопределяющего иона из мембраны. Называют две причины вымывания [2]: растворение ионофора в воде и ионообменное вытеснение определяемого иона примесями.

В ионометрических методиках [1, 3–5] в качестве измерительной функции (электродной функции, градуировочной характеристики) чаще используют линейное приближение уравнения (2), то есть вымыванием α пренебрегают. Аппроксимация нелинейной по параметрам функции (2) ее линейной МНК¹-оценкой:

$$E = \hat{E}' \pm \hat{S} \lg c_A, \quad (3)$$

должно приводить к систематическим погрешностям метода.

Целью данной работы является исследование систематических погрешностей линейной аппроксимации² с использованием математического моделирования сценариев ряда измерительных задач. В качестве прототипов сценариев будем рассматривать аттестованные в разное время методики определения фторида в водах [3–5].

¹ МНК – метод наименьших квадратов.

² Погрешность также называют погрешностью спецификации линейной моделью или погрешностью структурной идентификации модели.

Экспериментальная часть

Методики ионометрического анализа [3–5] включает следующие стадии:

1) подготовку к выполнению измерений, которая включает приготовления стандартных растворов аналита, а также приготовления цитратно – ацетатного БРОИС, предназначенного для разбавления стандартных растворов и проб;

2) измерение потенциалов градуировочных растворов и получение градуировочной характеристики (3);

3) выполнение измерения потенциалов проб и отыскание содержания аналита в пробах с использованием функции анализа:

$$c_A = \text{ant lg} \left(\frac{E - \hat{E}'}{\hat{S}} \right). \quad (4)$$

Методики ионометрического анализа [3–5] различаются тем, что в методике [3] используют 4 стандартных раствора $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М фторида, которые разбавляют БРОИС в отношении 1 : 2 (методика ГОСТ). Существенно, что концентрация цитрата в анализируемом растворе по методике ГОСТ составляет $5,6 \cdot 10^{-3}$ М, а концентрация $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ равна $5,3 \cdot 10^{-4}$ М.

В методике [4] используют 5 стандартных растворов $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ М, которые разбавляют БРОИС в отношении 1 : 1 (методика РД). По методике РД концентрация цитрата в анализируемом растворе составляет $5,0 \cdot 10^{-4}$ М; БРОИС не содержит Комплексон III.

Методика [5] отличается от методики РД только интервалами определяемых содержаний: от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ при больших и от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ при небольших содержаниях фторида (методика ЭКЭ). За результат анализа в методиках [3–5] принимают среднее двух параллельных определений.

Задача вычислительного эксперимента состоит в математическом описании погрешности определения концентрации аналита вдоль нернстовской градуировочной зависимости (3), тогда как в действительности измеренные потенциалы подчиняются уравнению Никольского. Для определенности решения необходимо задать матрицу плана градуировки, то есть список концентраций в интервале определяемых содержаний, а также число градуировочных растворов. (Мы будем испытывать планы градуировок, описанные в [3–5]). Необходимо также задать параметры уравнения (2).

Коэффициент крутизны S зададим равным коэффициенту Нернста $S = 2,3RT/zF$. Для простоты примем стандартный потенциал $E' = 0^3$. Для задания параметра вымывания воспользуемся результатами работы [6] по влиянию концентрата Na_3Cit (в составе БРОИС) на вымывание фторида из LaF_3 – мембраны. Установлено, что экспериментальные данные Росса удовлетворительно подчиняются уравнению:

$$\alpha = K_{\text{F-Cit}}^{\text{пот}} (c_{\text{Cit}})^{1/3} + \alpha_s = 2 \cdot 10^{-5} (c_{\text{Cit}})^{1/3} + 1 \cdot 10^{-7}, \quad (5)$$

где α_s – растворимость LaF_3 . Тогда, зная концентрацию цитрата из прописей [3–5], по уравнению (5) легко получить оценки параметров вымывания.

Возможны два варианта решения поставленной задачи: аналитическое решение и алгоритмическое решение. Каждый из вариантов имеет свои достоинства и недостатки. Алгоритмическое решение проще в вычислительном отношении, но имеет численный характер. Аналитическое решение приводит к громоздким уравнениям, вместе с тем анализ этих уравнений позволяет глубже понять свойства результата.

При выводе аналитического решения исходим из того, что равенство правых частей уравнения (2) и уравнения (3) возможно, только если в уравнении (3) присвоить $c_A =: c_A + \Delta c_A$, где Δc_A имеет смысл погрешности вычисленного по уравнению (4) результата определения. Тогда можно записать выражение, связывающее погрешность линейной аппроксимации с концентрацией аналита и параметрами, характеризующими условия анализа:

³ Это равносильно сдвигу градуировочной зависимости в шкале потенциалов на некоторую неизвестную нам величину. Сдвиг линейно преобразует данные и поэтому не может исказить информацию о концентрациях, хранящуюся в градуировке.

$$\delta = \frac{\Delta c}{c} \approx \frac{2,3(\hat{E}' - E')}{\hat{S}} - \frac{2,3(S - \hat{S})}{\hat{S}} \text{pF} + \frac{\alpha S}{\hat{S}} 10^{\text{pF}}, \quad (6)$$

Это уравнение является приближенным выражением действительной функции погрешности аппроксимации поскольку при его записи использовали разложение $\ln(1+x) \approx x$ при $x = \alpha/c \ll 1$.

Алгоритмическое решение включает следующие выкладки:

1. В узловых точках градуировки вычисляют потенциалы по уравнению (2). Эта процедура имитирует измерение потенциалов при градуировании.

2. Полученную табличную функцию аппроксимируют по принципу ЛМНК. Находят параметры \hat{E}' и \hat{S} уравнения (3). Эта процедура подобна восстановлению измерительной функции при градуировке.

3. В заданном интервале определяемых содержаний по уравнению (2) рассчитывают потенциалы для 20–30 точек. Эта процедура равнозначна выполнению эксперимента для отыскания приписанных метрологических показателей методики анализа [7].

4. Полученные по п. 3 данные обрабатывают по уравнению (4).

5. Вычисляют относительную погрешность линейной аппроксимации по принципу «задано – найдено». Эта процедура подобна отысканию функции правильности в координатах $\text{pF} - \delta$.

Вычисления удобно выполнять в электронных таблицах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты моделирования кривых правильности для условий анализа, описанных в [3]. Кривые построены в шкале содержаний фторида в его стандартных растворах и пробах. Она отличается от шкалы концентраций измеряемых растворов на коэффициент разведения стандартного раствора раствором БРОИС (r). Для перехода к шкале реальных содержаний фторида нужно из номинальных значений абсциссы pF вычесть $\lg r$. В нашем примере $\lg r = \lg(20/30) = -0,176$. Моделирование осуществляют алгоритмическим способом. Расчеты выполнены для диапазона вероятных значений параметра вымывания. Если исходить из формулы (5) при $c_{\text{Cit}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ М, то $\alpha = 3,5$ мкМ. Однако эта оценка коэффициента вымывания может быть заниженной, поскольку не учитывает вклады в эффект вымывания других компонентов БРОИС, а также возможные загрязнения фторидом реактивов в составе буферного раствора.

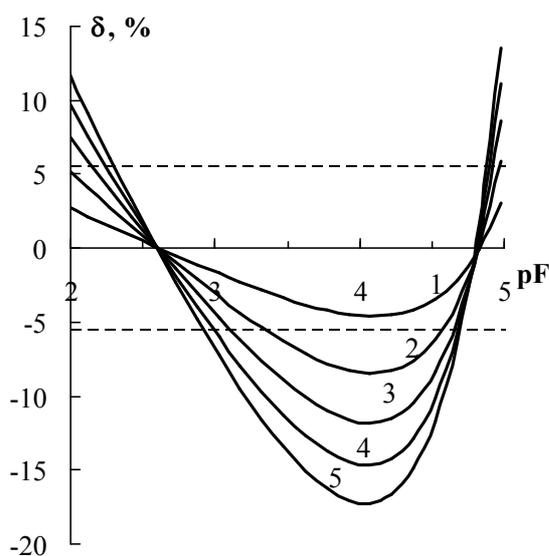


Рис. 1. Функции правильности при моделировании методики ГОСТ с $\alpha = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 (5) мкМ; $S = 59$ мВ, $E' = 0$ мВ

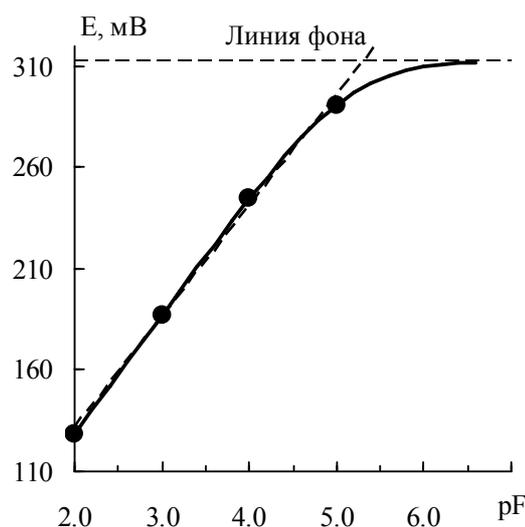


Рис. 2. Электродная функция с параметрами $\alpha = 5$ мкМ, $S = 59$ мВ, $E' = 0$ мВ и восстановленное по 4 точкам ее линейное приближение (наклонный пунктир)

Форма функции правильности обусловлена тем, что ЛМНК-приближение является секущей истинной электродной функции (рис. 2). Однако на графике это заметить достаточно трудно даже при значительном вымывании. Вместе с тем, как видим на рис. 1, расхождения между линей-

ным приближением и истинной электродной функцией могут в концентрационной шкале достигать 17 %, как при рF4. Линия фона на рис. 2 соответствует потенциалу, обусловленному исключительно вымыванием.

Свойства функции правильности можно проанализировать с использованием уравнения (5). При больших содержаниях фторида следует ожидать убывающую линейную зависимость δ от рF. В области малых содержаний, наоборот, функция имеет экспоненциально возрастающий характер. Точка экстремума кривой погрешности отвечает уравнению:

$$\text{pF}^* = -\lg \alpha + \lg \left(\frac{S - \hat{S}}{S} \right) - \lg r, \quad (7)$$

где $\text{pF}^* - \text{pF}$ минимума. Так для кривой 1 на рис. 1, где $(S - \hat{S}) = 1,1$ мВ, $\text{pF}^* = 4,1$.

Следует заметить, что формально уравнение кривой ошибок можно попытаться получить из закона переноса погрешностей, применяя его к уравнению (4). Однако закон переноса, при выводе которого используют разложение функции в ряд Тейлора и ограничиваются первыми производными, может объяснить только линейные участки кривых на рис. 1. Для достаточно полного полиномиального описания этих кривых требуется полином четвертого порядка.

Правильность количественного анализа устанавливают, проверяя гипотезу о незначимости систематической погрешности на фоне случайной при выбранной доверительной вероятности $P = 95\%$ и заданном числе параллельных определений n . Для одновалентных ионов случайную составляющую метода градуировочного графика принято оценивать уравнением для относительного стандартного отклонения единичного определения в генеральной совокупности [7]:

$$\sigma_{r,c} = \frac{2,3\sigma_E}{S}, \quad (8)$$

где σ_E – стандартное отклонение измерения потенциала, которое обычно принимают равным 1 мВ и считают независимым от значения потенциала. Уравнение (7) получают, применяя закон переноса случайных погрешностей к функции анализа типа (3)⁴. При двухсторонней проверке будем использовать пределы:

$$\Delta_{r,c} = \pm z_{0,975} \frac{2,3\sigma_E}{S\sqrt{n}}, \quad (9)$$

где квантиль стандартного нормального распределения $z_{0,975} = 1,96$.

Заметим, что недавно [8] предпринята попытка «уточнения» уравнения (7). Однако при выводе своего уравнения автор фактически рассматривает принципиально другой метод анализа, который называют методом сравнения (или методом внешнего стандарта). Уравнение погрешности метода одноточечной градуировки хорошо известно [9, с. 67]. Кроме того, автор [8] не заметил различий между выборкой и генеральной совокупностью. В генеральной совокупности коэффициенты электродной функции – это детерминированные величины, в отличие от их МНК-оценок. При использовании закона переноса погрешностей с коэффициентов выборочной измерительной функции (3) на аналитическую функцию (4) получают другое известное уравнение, см. [9, с. 172], которое мог бы получить автор [8] при последовательном подходе.

Вычисленные по уравнению (9) верхняя и нижняя границы вероятных случайных составляющих погрешности изображены на рис. 1 пунктирными линиями. Видим, что только в случае $\alpha = 1$ мкМ систематическая погрешность полностью вписывается в доверительную область. Гипотеза об отсутствии систематической погрешности результатов анализа не отвергается во всем интервале измеряемых содержаний. В остальных случаях результаты статистических испытаний сложным образом зависят от концентрации фторида в испытуемых образцах. А это, в свою очередь должно породить трудности отыскания приписанных характеристик правильности и точности методики анализа.

Функция правильности зависит не только от концентрации потенциалопределяющих ионов, но также от плана построения градуировки, то есть от выбора рабочего интервала концентраций, способа его разбиения на поддиапазоны, а также числа реперных точек. Следуя нашей методике можно, получая планы, минимизирующие погрешности линейной аппроксимации.

⁴ Забегая вперед, укажем, что уравнение (8) получают из функции анализа (16).

На рис. 3 сравниваются результаты моделирования функций правильности для методики РД (А) и для методики ЭКЭ (Б). Состав БРОИС в том и другом случаях одинаков. Одинаков также вычисленный по уравнению (5) параметр вымывания $\alpha = 1,6$ мкМ. Градуирование в обоих случаях проводят по 5 образцам сравнения. Но существенно различаются рабочие интервалы градуировок и расположение реперных точек в этих интервалах: $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М (РД) и $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М (ЭКЭ).

Даже при поверхностном сравнении данных на рис. 3, можно сделать вывод о большей эффективности плана градуировки по методике РД. Систематические погрешности аппроксимации меньше по абсолютной величине и они равномернее распределены в центральной части кривой. Поэтому введение поправок в результаты анализа здесь упрощается.

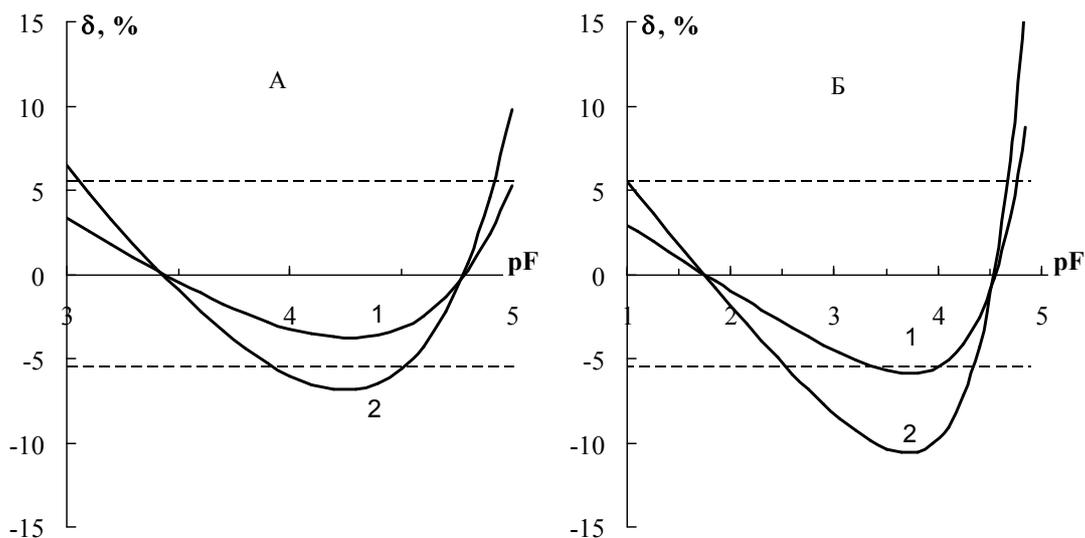


Рис. 3. Функции правильности при определении фторида по методике РД (А) и по методике ЭКЭ (Б) при $\alpha = 1$ (1) и 2 мкМ (2) (Области случайных погрешностей выделены пунктиром)

Значения δ , которые находятся снаружи доверительных границ (см. рис. 1 и рис. 3), взятые с обратным знаком, называют поправками. Здесь введение поправок на влияние систематических погрешностей возможно. Значения δ , которые накрывает доверительная область, рассматривают как неисключенные остатки систематических погрешностей. Погрешность результата косвенного измерения оценивают на основе композиции распределений случайных и неисключенных систематических погрешностей.

Согласно нормативным документам предпочтительны методики без поправок. В рамках линейной модели проблему поправок можно решить изменением положения нижней границы интервала определяемых содержаний c_n . Для этого перепишем уравнение (2):

$$E = E' \pm S \lg c_A \pm S \lg \left(1 + \frac{\alpha}{c_A} \right) = E_N \pm S \lg \left(1 + \frac{\alpha}{c_A} \right), \quad (10)$$

где E_N – это нернстовская линейная по параметрам часть потенциала. Нелинейную по параметру α часть электродной функции можно линеаризовать:

$$E - E_N = \pm S \lg \left(1 + \frac{\alpha}{c_A} \right) \approx \pm \frac{S\alpha}{2,3c_A}. \quad (11)$$

Потребуем, чтобы $c_A = c_n$, когда выполняется условие:

$$|E - E_N| \leq \frac{z_{0,95}\sigma_E}{\sqrt{n}}. \quad (12)$$

Объединив (12) и (11), получаем выражение для оценки концентрации аналита в градуировочном растворе на нижней границе определяемых содержаний:

$$c_n \geq \frac{S\sqrt{n}}{2,3z_{0,95}\sigma_E} \alpha. \quad (13)$$

Вычисленные по уравнению (13) значения нижних границ определяемых содержаний в зависимости от величины параметра вымывания и условий оценки приведены в таблице. Эти границы соответствуют концентрациям стандартных растворов до их разведения БРОИС в отношении 1 : 1. Из этих данных следует, что тест на соответствие потенциала нижней границы определяемых содержаний нернстовскому участку электродной функции будет положительным, если предельная концентрация в 20–40 раз превышает вымывание. Конечно, столь существенное сокращение интервала определяемых содержаний нельзя считать приемлемым для большинства аналитических задач ионометрии. Что касается контроля содержания фторида на уровне ПДК 1,7 мг/л ($pF = 4,38$) [10], то, с некоторыми оговорками, это значение вписывается на рис. 3 в наши оценки нернстовского участка электродной функции. Если, кроме этого, учесть норматив точности [10] определения фторида, который установлен на уровне $\pm 15\%$, то нижнюю границу можно сдвинуть до $pF = 5$, как это, по-видимому, сделано в методиках [3–5]. Это предположение подкрепляется данными на рис. 1 и 3.

Показатели концентраций аналита на нижних границах определяемых содержаний

Условия оценки	Параметры вымывания, мкМ					
	0,5	1	2	3	4	5
$n = 2; P = 0,95$	4,73	4,43	4,13	3,95	3,83	3,73
$n = 2; P = 0,99$	4,85	4,55	4,25	4,07	3,95	3,85
$n = 1; P = 0,95$	4,81	4,51	4,20	4,03	3,90	3,81
$n = 1; P = 0,99$	5,00	4,70	4,40	4,22	4,10	4,00

Статистический анализ функций правильности на рис. 1 и 3 будет неполным без исследования мощности тестов [11]. Мощность теста (мощность критерия) характеризует надежность статистического вывода вероятностью непринятия нуль-гипотезы H^0 , когда верна альтернатива H_a . Формула для мощности теста при двухсторонней проверке $H^0: |\Delta_{r,c}| < |\delta|$ имеет вид [12]:

$$1 - \beta = 1 - \Phi(z_{1-\alpha/2} + \lambda) + \Phi(z_{\alpha/2} + \lambda), \quad (14)$$

где параметр сдвига λ – это

$$\lambda = \frac{\delta\sqrt{n}}{\sigma_{r,c}}. \quad (15)$$

Значения функций распределения Лапласа – Гаусса и их квантилей берут из статистических таблиц или вычисляют в электронных таблицах с использованием встроенной библиотеки статистических функций. Так в нотации Excel уравнение (13) имеет вид:

$$=1-\text{НОРМСТРАСП}(\text{НОРМСТОБР}(0,975)+\lambda)+\text{НОРМСТРАСП}(\text{НОРМСТОБР}(0,025)+\lambda).$$

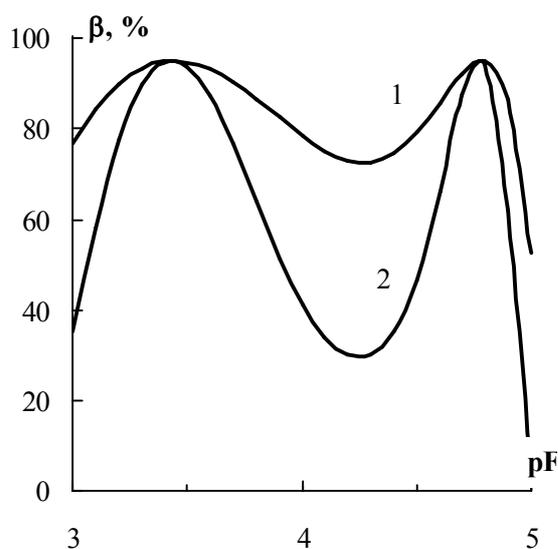


Рис. 4. Вероятности необнаружения систематических погрешностей вдоль функций правильности на рис. 3А: 1 – при $\alpha = 1$ мкМ; 2 – при $\alpha = 2$ мкМ

В нашем тесте интерес представляет частота событий когда отвергается H_a , хотя она и верна. Вероятности таких событий (β) называют вероятностью ошибки II рода. Она дополняет по вероятности мощность теста. Значения β для примера на рис. 3А приведены на рис. 4.

Видим, что существует значительная вероятность принятия решения о введении поправок, даже если систематические погрешности не выходят из доверительных границ.

Из исследования результатов моделирования функций правильности можно сделать вывод о том, отыскание и введение поправок в результаты анализа при линейной аппроксимации электродной функции сопряжено со значительными трудностями. Очевидно, что затруднений можно избежать, если в качестве измерительной функции использовать расширенное уравнение Никольского (2). Аппроксимация данных ионометрии уравнением Нернста, которую широко используют в современ-

ных иономерах, сегодня вряд ли оправдана. (Если иметь в виду широкую доступность математических пакетов для ПЭВМ и повсеместную компьютеризацию аналитических приборов.)

В качестве примера рассмотрим использование утилиты Excel «Поиск решения» (Solver) для восстановления нелинейной по параметрам градуировочной функции типа Никольского.

Эффективность Solver исследовали на ряде тестирующих примеров. Один из наиболее значимых примеров содержал вычисленные по уравнению (2) данные о градуировке по четырем точкам. Концентрация аналита в стандартных растворах: $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ М. Параметры уравнения (2): $E' = 0$ мВ; $S = 58,20$ мВ⁵; $\alpha = 1 \cdot 10^{-6}$ М. Эти параметры характеризуют достаточно сложную ситуацию для структурной и параметрической идентификации измерительной функции Никольского.

Параметры восстанавливали безусловным оптимизационным методом Ньютона⁶ при минимизации суммы квадратов невязок (SS) между заданными и найденными значениями потенциалов. Наилучшую сходимость итерационного процесса удается получить для $SS = SS(E', S, \lg\alpha)$. При этом в качестве стартовых параметров можно задавать $E' = \pm 59$ мВ; $S = 59$ мВ; $\alpha = 1 \cdot 10^{-7}$ М. С этими начальными приближениями параметров найдено: $E' = 0,00024$ мВ; $S = 58,200$ мВ; $\alpha = 1,000 \cdot 10^{-6}$ М с остаточной дисперсией $SS = 1,2 \cdot 10^{-7}$. Видим, что восстановленная функция практически не отличается от заданной и решение является устойчивым.

Для обработки результатов анализа с нелинейной градуировкой достаточно подставить измеренное значение потенциала пробы в уравнение:

$$c_A = \text{ant} \lg \left(\pm \frac{E - E'}{S} \right) - \alpha, \quad (16)$$

которое не требует численного решения. Для тестирующего примера при заданном содержании аналита $1,00000 \cdot 10^{-5}$ М по уравнению (16) найдено $1,00001 \cdot 10^{-5}$ М. То есть погрешность определения составляет тысячную процента, что можно объяснить погрешностями округления.

Задачу восстановления нелинейной градуировки типа Никольского можно упростить, если к измерениям потенциалов образцов сравнения добавить измерение потенциала фона, см. рис. 2. Измерительная функция, с поправкой на фон, имеет вид:

$$E - E_{\text{фон}} = \pm S \lg \left(1 + \frac{c_A}{\alpha} \right). \quad (17)$$

В этом уравнении только два подгоняемых параметра. Это обстоятельство существенно упрощает выбор начальных приближений S и α , а также их уточнение методом Ньютона. При тестировании нашли $S = 58,200$ мВ; $\alpha = 1,00000 \cdot 10^{-6}$ М с остаточной дисперсией $1 \cdot 10^{-6}$. Для обработки результатов используют уравнение:

$$c_A = \alpha \left(\text{ant} \lg \left(\pm \frac{E - E_{\text{фон}}}{S} \right) - 1 \right). \quad (18)$$

В заключении отметим, что проблема погрешностей линейной аппроксимации в ионометрии существует и может быть разрешена с использованием предлагаемого подхода. Описанные в работе варианты получения нелинейной градуировочной характеристики и обработки результатов анализа можно рекомендовать для использования при разработке и оптимизации ионометрических методик.

Выводы

1. Предложен алгоритмический метод исследования систематических погрешностей аппроксимации нелинейной электродной функции уравнением линейной регрессии при ионометрическом анализе.

2. Выведено уравнение функции правильности. Приведены примеры его использования для прогнозирования свойств погрешностей линейной аппроксимации.

3. Предложено уравнение для оценки нижней границы определяемых содержаний, являющейся началом «нернстовского участка» электродной функции.

⁵ Коэффициент Нернста при 20 °С.

⁶ С точки зрения программирования – это простейший вариант метода.

4. Предложена методика исследования статистической значимости систематических погрешностей аппроксимации, включающая вычисления мощности теста.

5. Показано, что наиболее эффективным способом избежать введения поправок в результаты ионометрии является использование в качестве измерительной функции обобщенного уравнения Никольского.

6. Приведены примеры решений уравнения Никольского относительно его параметров с использованием встроенного в электронные таблицы метода Ньютона.

Литература

1. Камман, К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1989 – 284 с.
2. Морф, В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
3. ГОСТ 4386–89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторида. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 11 с.
4. РД 52.24.360. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторидов в водах потенциометрическим методом с ионоселективным электродом. – <http://www.bestpravo.ru/rossijskoje/bs-gosudarstvo/a3n.htm> (дата обращения 09.01.2013).
5. Сборник методик. – М.: Эконикс-Эксперт, 2005. – 128 с.
6. Росс, Дж. Ионоселективные электроды с твердыми и жидкими мембранами // Ионоселективные электроды / под ред. Р. Дарста. – М.: Мир, 1972. – С. 63–94.
7. Horvai, G. Comparative study on the precision of potentiometric techniques applied with ion-selective electrodes / G. Horvai, E. Pungor // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – Vol. 113. – P. 287–294.
8. Логинова, Л.П. Неопределенность измерений аналитического сигнала и другие источники неопределенности в потенциометрии / Л.П. Логинова // Научное наследие Н.П. Комаря и современные проблемы химической метрологии: сб. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011. – С. 2–30.
9. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1984. – 268 с.
10. ГОСТ 27384–2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. – www.docload.ru (дата обращения 09.01.2013).
11. Голованов, В.И. Моделирование дисперсионного анализа в электронных таблицах и оценка мощности критерия при разложении ошибок на составляющие / В.И. Голованов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9. – № 24 (283). – С. 51–56.
12. Головач, А.В. Критерии математической статистики в экономических исследованиях / А.В. Головач, А.М. Ерина, В.П. Трофимов. – М.: Статистика, – 1973. – 135 с.

Поступила в редакцию 27 декабря 2012 г.

ERRORS OF THE LINEAR APPROXIMATION IN DIRECT IONOMETRY

The methods for the study of chemical analysis systematic errors at the approximation of nonlinear electrode function with the linear regression function have been proposed. It has been shown that the most effective way to avoid the introduction of corrections to ionometric analysis results is to use generalized Nikolsky equation as a measuring function.

Keywords: ionometry, metrology of chemical analysis, electrode function, potentiometric selectivity coefficient, generalized Nikolsky equation, ionometry errors.

Golovanov Vladimir Ivanovich – Doctor of Science (Chemistry), Professor, Head of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Голованов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: golovanov-viv@yandex.ru

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-

А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова

В рамках обобщённой модели «регулярных» ионных растворов описаны термодинамические свойства оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . Выведены уравнения для активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций расплавов. Определены значения энергетических параметров модели.

Ключевые слова: оксидно-фторидные расплавы, обобщённая модель «регулярных» ионных растворов, активности компонентов, функции смешения, избыточные функции.

Введение

Наиболее распространены два метода представления термодинамических функций конденсированных растворов: с помощью активностей и коэффициентов активностей (Льюис, 1907) и при помощи избыточных термодинамических функций (Скэтчард, 1931) [1]. В методе активностей химический потенциал компонента оксидно-фторидного расплава определяется уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ – химический потенциал (молярная свободная энергия Гиббса) чистого жидкого (переохлаждённого) i -го компонента (оксида или фторида) системы; a_i – термодинамическая активность компонента относительно данного стандартного состояния.

Методика проведения расчётов

В настоящей работе моделью раствора выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [2]. Активности компонентов расплавов ионной системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- описываются формулами:

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{CaO})_{\text{ж}}} &= RT \ln x_1 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\ &+ y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ &+ y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ &+ x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ &+ x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{CaF}_2)_{\text{ж}}} &= RT \ln x_1 y_2^2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + \\ &+ y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ &+ y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ &+ 2x_1 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ &+ 2x_2 y_2^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(Al_2O_3)_{ж}} &= RT \ln x_2^2 y_1^3 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + \\
 &+ 2y_1 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 &+ 2y_2 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 &+ 3x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 &+ 3x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(AlF_3)_{ж}} &= RT \ln x_2 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\
 &+ y_1 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 &+ y_2 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 &+ 3x_1 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 &+ 3x_2 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \quad (5)
 \end{aligned}$$

где x_1 – катионная доля кальция (Ca^{2+}); x_2 – катионная доля алюминия (Al^{3+}); y_1 – анионная доля кислорода (O^{2-}); y_2 – анионная доля фтора (F^-). В рамках данной модели предполагается, что структурными единицами раствора являются элементарные (атомные) катионы и анионы. Вещество $A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}$ (далее для краткости st) – i -й компонент раствора, оно полностью диссоциировано на ионы по уравнению



где v_{st}^+ и v_{st}^- – число катионов и анионов в молекуле оксида или фторида; α_{s^+} и α_{t^-} – валентности ионов. Ионные доли катионов и анионов рассчитываются по уравнениям:

$$x_s = \frac{\sum_{j=1}^l v_{sj}^+ \cdot n_{sj}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; \quad y_t = \frac{\sum_{i=1}^k v_{it}^- \cdot n_{it}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}},$$

где n_{ij} – число молей вещества (ij) в растворе; k – общее число катионов; l – общее число анионов. Параметр ξ – отношение общего количества катионов к общему количеству анионов, то

$$\text{есть, } \xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j^- \cdot y_j}{\sum_{i=1}^k \alpha_i^+ \cdot x_i} \quad [3]. \quad \text{Для рассматриваемой системы } \xi = \frac{2y_1 + y_2}{2x_1 + 3x_2}.$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} - \text{энергия Гиббса обменной реакции} \\
 3/2 CaO_{(ж)} + AlF_{3(ж)} = 3/2 CaF_{2(ж)} + 1/2 Al_2O_{3(ж)}. \quad (7)$$

Для её расчётов использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов кальция и алюминия [4, 5], значения приведённого термодинамического потенциала $\Phi^\circ(T)$ и стандартных энтальпий веществ $\Delta_f H_0^\circ$ при абсолютном нуле [6].

Результаты расчётов составили $\Delta_r G_T^\circ = -(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$, Дж [7]. Энергия Гиббса обменной реакции характеризует различие энергий связей катионов и анионов друг с другом. Зависимость этих энергий связей от состава раствора и температуры характеризуется значениями энергетических параметров $Q_{im}^{(j,k)}(T)$ и $Q_{(i,k)}^{j,n}(T)$. Оценка значений энергетических параметров проводилась путём обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния [8–11] с учётом теплот и температур плавления оксидов и фторидов [4, 5] и стандартных энергий Гиббса

реакций образования алюминатов кальция из оксидов [12]. Значения параметров получились следующие:

$$Q_{12}^{(1,1)} = -5,3 \cdot 10^7 + 136\,800 T - 130,18 T^2 + 0,055 T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,2)} = 2,27 \cdot 10^7 - 33\,800 T + 20,37 T^2 - 0,006 T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,3)} = -7,2 \cdot 10^7 + 97\,000 T - 42,20 T^2 + 0,004 T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические пара-}$$

метры теории, характеризующие концентрационную и температурную зависимости функции смешения жидких оксидов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [13].

$$Q_{12}^{(2,1)} = 157\,800 + 140,8 T, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{12}^{(2,2)} = -18\,700 + 16,5 T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2,3)} = 15\,500 + 57,7 T, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические параметры расплавов системы } \text{AlF}_3\text{-CaF}_2.$$

$$Q_{(1,1)}^{12} = -5\,361\,700 + 3998 T - 0,598 T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,2)}^{12} = 10\,489\,900 - 13971 T - 4,612 T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,3)}^{12} = 7\,769\,300 - 3977 T - 0,226 T^2, \text{ Дж/моль} - \text{характеристики системы } \text{CaO-CaF}_2.$$

$$Q_{(2,1)}^{12} = 424\,400 - 287,11 T, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{(2,2)}^{12} = 682\,100 - 573,79 T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,3)}^{12} = -962\,100 + 510,48 T, \text{ Дж/моль} - \text{характеристики системы } \text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3. \text{ Полученные вы-}$$

ражения применимы к интервалу температур 1500–2000 °С.

Используя регрессионные уравнения температурных зависимостей энергетических параметров бинарных расплавов системы $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$, выражения для энергии Гиббса обменной реакции, по уравнениям (2)–(5) можно рассчитать активности компонентов, а далее – функции смешения жидкого раствора.

Молярные функции смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M характеризуют изменение этих функций по сравнению с их значениями в стандартном состоянии [1]. Для оксидно-фторидных расплавов в качестве стандартного состояния выбраны чистые жидкие (переохлаждённые) компоненты. Тогда изменение энергии Гиббса при образовании одного моля реального раствора определяется соотношением

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^\circ = RT \sum_{i=1}^k N_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta \mu_i, \quad (8)$$

где N_i – молярная доля компонента (оксида, фторида) в растворе; a_i – его термодинамическая активность; $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ$ – относительный химический потенциал компонента. Аналогично определяются молярные изменения энтальпии и энтропии раствора

$$H_m^M = H_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot H_i^\circ; \quad S_m^M = S_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot S_i^\circ. \quad (9)$$

Последние удобно рассчитывать через энергию Гиббса G_m^M по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}; \quad S_m^M = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (10)$$

Избыточные термодинамические функции (обозначают верхним индексом E , от латинского *excessive*) представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства одного моля раствора над тем же свойством гипотетического идеального (совершенного) раствора сравнения, составленного из тех же компонентов [1]. Поэтому численные значения избыточных функций зависят от выбора гипотетического раствора. Применительно к исследуемым оксидно-фторидным расплавам такой гипотетической моделью взята теория совершенных ионных растворов, разработанная М.И. Тёмкиным [14]. Такой раствор состоит только из заряженных частиц – атомных ионов. Он образуется без теплового эффекта, без изменения

объёма, а энтропия смешения определяется произведением числа перестановок катионов между собой и анионов также между собой [15].

Химический потенциал компонента (st) совершенного ионного раствора

$$\mu_{st}^{\text{COB}} = \mu_{st}^{\circ} + RT \ln x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} . \quad (11)$$

Тогда избыточный химический потенциал оксида или фторида исследуемой системы:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{COB}} = RT \left(\ln a_i - \ln x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} \right) . \quad (12)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

$$G^E = G_m - G_m^{\text{COB}} = G_m^M - G_m^{M,\text{COB}} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^E . \quad (13)$$

Для избыточной энтальпии раствора имеем:

$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i} . \quad (14)$$

Избыточная энтропия смешения:

$$S^E = S_m - S_m^{\text{COB}} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, N_i} . \quad (15)$$

Результаты расчётов избыточных функций расплавов системы CaO–Al₂O₃ в интервале температур 1500–1800 °С приведены в работе [13].

Заключение

Для описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Ca²⁺, Al³⁺ // O²⁻, F⁻ предложена обобщённая теория «регулярных» ионных растворов. Получены уравнения для активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций растворов. Определены параметры модели, позволяющие описывать расплавы в интервале температур 1500–2000 °С.

Литература

1. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств растворов: учеб. пособие / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Челяб. гос. ун-т. – 1997. – 74 с.
2. Тюрин, А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов / А.Г. Тюрин // Металлы. – 1993. – № 2. – С. 48–56.
3. Кожеуров, В.А. Химические потенциалы компонентов в ионных растворах с произвольным числом катионов и анионов / В.А. Кожеуров, В.И. Антоненко // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2854–2859.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – 472 с.
5. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 688 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 2. – 400 с.
7. Тюрин, А.Г. Моделирование фазовых равновесий в системе CaO – Al₂O₃ – CaF₂ / А.Г. Тюрин, А.В. Норкин // Труды 6 Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов»: тез. докл. – Курган: КГУ, 2002. – С. 34.
8. Жмойдин, Г.И. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы CaO – Al₂O₃ – CaF₂ / Г.И. Жмойдин, А.К. Чатгерджи. – М.: Металлургия, 1986. – 296 с.
9. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. / под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1965. – Вып. 2. – 372 с.
10. Бережной, А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

11. Диаграммы плавкости солевых систем: справ. / под ред. В.И. Посыпайло. – М.: Металлургия, 1979. – Ч. 3. – 307 с.
12. Шульц, М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция / М.М. Шульц, С.И. Шорников // Доклады Академии Наук. – 1995. – Т. 340, № 3. – С. 350–352.
13. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 7. – № 1 (260). – С. 29–34.
14. Тёмкин, М.И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы / М.И. Тёмкин // ЖФХ. – 1946. – Вып. 1. – № 20. – С. 446–454.
15. Антоненко, В.И. Термодинамика металлургических шлаков: учеб. пособие / В.И. Антоненко. – Челябинск: Челяб. гос. техн. ун-т, – 1993. – 84 с.

Поступила в редакцию 16 ноября 2012 г.

TO THERMODYNAMICS OXIDE-FLUORIDE MELTS SYSTEM $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

As part of a generalized model of «regular» ionic solutions describes the thermodynamic properties of oxide-fluoride melts of $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$. The equations for the activities of the components, functions, mixing and excess functions melts. The values of the energy parameters of the model.

Keywords: oxide-fluoride melts, generalized model of “regular” ionic solutions, active ingredients, mixing function, redundant function.

Tyurin Aleksandr Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Head of Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Pratskova Svetlana Evgenyevna – Postgraduate Student, assistant, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Працкова Светлана Евгеньевна – аспирант, ассистент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: se_pratskova@mail.ru

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ТИОДИАЦЕТАТ-АНИОНАМИ

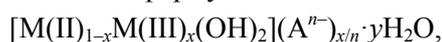
Е.А. Чернова, Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.И. Бухтояров

В работе исследована возможность интеркаляции тиодиацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения и методом анионного обмена. Методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии показано, что тиодиацетат-анионы внедряются в межслоевое пространство СДГ. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, интеркаляция, тиодиацетат-анионы, рентгенофазовый анализ.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов общей формулы:



где M(II), M(III) – катионы двух- и трехвалентных металлов, таких как Mg(II), Zn(II), Ni(II), Al(III), Fe(III), Cr(III); A^{n-} – межслоевой анион, например, нитрат-, сульфат-, хлорид-анион; x – доля ионов трехвалентного металла в слое СДГ; y – количество молекул воды в межслоевом пространстве соединения [1].

Структура СДГ является производной структуры брусита, $Mg(OH)_2$ (структурный тип CdI_2), в котором катионы металла располагаются в октаэдрическом окружении гидроксильных групп. Октаэдры формируют слои. Частичное изоморфное замещение ионов магния на ионы трехвалентного металла, например алюминия, приводит к возникновению положительного заряда слоев – происходит формирование структуры СДГ. Нейтрализацию заряда осуществляют анионы, локализованные в межслоевом пространстве образца. Кроме анионов между слоями СДГ располагаются молекулы воды. Сеть водородных связей, существующая между гидроксильными группами слоев, анионами и молекулами воды, придает слоистой структуре дополнительную стабильность [2].

Слои СДГ способны различным образом располагаться друг относительно друга. Данное явление приводит к возникновению двух основных политипов: политипа 3R с ромбоэдрической симметрией и политипа 2H с гексагональной симметрией. Политип 3R характерен для природного минерала гидроталькита, состав которого выражается формулой $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$. Большинство синтетических СДГ изоструктурны гидроталькиту, поэтому их часто называют «гидроталькитоподобными материалами» [3].

Важным свойством СДГ является их способность к интеркаляции, что позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами для конкретных практических целей [1–3]. Интеркаляция может быть осуществлена методом соосаждения и методом анионного обмена. В случае метода соосаждения смешанный раствор солей двух- и трехвалентных металлов добавляют в реактор, содержащий раствор модификатора. При этом внедрение модификатора в межслоевое пространство происходит непосредственно в процессе формирования слоистой структуры образца [4]. Метод анионного обмена позволяет ввести модификатор за счет реакции замещения исходного межслоевого аниона [5]. Данный метод осуществляется в два этапа. На первом этапе синтезируется СДГ-прекурсор, содержащий в межслоевом пространстве нитрат- или карбонат-анион (нитратная или карбонатная форма СДГ, соответственно). Как правило, в качестве исходного межслоевого аниона выбирают нитрат-анион, поскольку он легко вступает в реакцию анионного обмена [3]. На втором этапе осуществляется взаимодействие СДГ-прекурсора с раствором аниона-модификатора. Величина pH раствора модификатора, температура и кристалличность модифицируемого образца оказывают влияние на степень интеркаляции, а также на способ упаковки молекул-модификаторов в межслоевом пространстве СДГ.

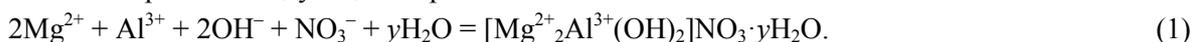
Особый интерес представляет изучение особенностей интеркаляции СДГ различными комплексами, содержащими атомы азота или серы, поскольку в результате можно получать сорбенты ионов тяжелых металлов [6–7].

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности интеркаляции тиодиацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых СДГ. Соответственно цели были поставлены следующие задачи: синтезировать магний-алюминиевые СДГ в нитратной форме; провести интеркаляцию образцов методом соосаждения и методом анионного обмена; с помощью метода рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии выявить структурные особенности полученных материалов.

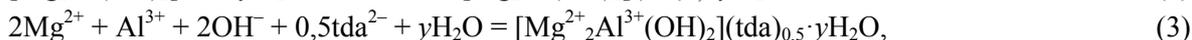
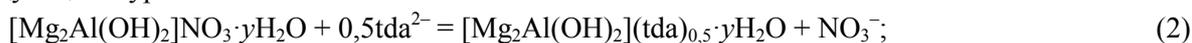
Экспериментальная часть

Синтез образцов

В табл. 1 приведены условия синтеза, а также сокращенные обозначения образцов. Нитратная форма магний-алюминиевого СДГ была приготовлена методом соосаждения. Для этого смешанный раствор нитратов магния и алюминия объемом 50 мл с молярным соотношением Mg : Al, равным 2 : 1 (общая концентрация солей 0,75 моль/л), по каплям добавляли к водному раствору нитрата натрия (1,5 моль/л) объемом 100 мл при перемешивании магнитной мешалкой. Синтез вели при постоянном значении pH 10,0 ± 0,05. Постоянство pH поддерживали добавлением в реактор раствора гидроксида натрия (2,0 моль/л). Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом, предварительно откалиброванным по буферным растворам со значением pH 1,68, 4,01, и 9,18. По окончании осаждения полученную суспензию подвергали термостатированию. Химическая реакция, лежащая в основе процесса, может быть выражена следующим образом:



Интеркаляцию тиодиацетат-анионов методом анионного обмена проводили путем взаимодействия навески нитратной формы СДГ с водным раствором тиодиацетата натрия при постоянном перемешивании. Внедрение тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство СДГ методом соосаждения осуществляли аналогично получению нитратной формы СДГ, только вместо водного раствора нитрата натрия использовали раствор тиодиацетата натрия. Процессы, протекающие в ходе интеркаляции методом анионного обмена (2) и методом соосаждения (3), можно выразить следующими уравнениями:



где tda^{2-} – тиодиацетат-анион.

Таблица 1

Условия синтеза образцов

Образец	Условия синтеза
MgAl-NO ₃	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 28 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-1	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 28 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-2	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 5 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-3	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 50 мин
MgAl-tda-4	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 1,5 ч
MgAl-tda-5	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 2 ч

Методы исследования полученных образцов

Количество ионов магния и алюминия в составе образцов устанавливали методом комплексонометрии [8]. Количественное содержание азота и серы определено с помощью автоматического анализатора Perkin Elmer 2400 и барийметрического титрования, соответственно. Количество молекул кристаллизационной воды на одну формульную единицу СДГ оценивали по разности масс образцов, высушенных при температурах 100 и 180 °С [9].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, 40 кВ, 40 мА) в диапазоне углов 2θ от 5 до 70° с шагом 0,05°. Для характеристики структуры СДГ использовали параметры элементарной ячейки *c* и *a*. Параметр *c*

Физическая химия

зависит от размера межслоевого аниона. Параметр a характеризует расстояние между двумя катионами в слое. Для кристаллов с политипом 3R параметры c и a рассчитываются по следующим формулам:

$$c = 3d_{003};$$

$$a = 2d_{110},$$

где d_{003} и d_{110} – межплоскостные расстояния отражений (003) и (110) на рентгенограмме образца, Å.

Параметры d_{003} и d_{110} рассчитывали по уравнению Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны, Å; d – величина межплоскостного расстояния, Å; θ – угол отражения. Величину межслоевого пространства (h) СДГ вычисляли по разности между значением межплоскостного расстояния отражения (003) и толщиной слоя СДГ, которая равна 4,80 Å [1].

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) были сняты на спектрометре Renishaw InVia Reflex. При этом использовали длину волны возбуждающего излучения 514,0 нм (аргоновый лазер).

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены формулы синтезированных образцов, выведенные на основании химического анализа. Атомное соотношение катионов магния и алюминия в слоях образцов практически соответствует расчетному значению. Атомное соотношение Al/S для образцов, синтезированных методом соосаждения, стремится к двум, что соответствует практически полной нейтрализации заряда катионов алюминия в слоях с помощью тиодиацетат-анионов. В случае образцов, модифицированных методом анионного обмена, по мере увеличения времени интеркаляции, атомное соотношение Al/S также стремится к двум, что свидетельствует о постепенном замещении нитрат-ионов на тиодиацетат-анионы.

Таблица 2

Химические формулы образцов СДГ

№	Образец	Химическая формула	Атомное отношение		
			Mg/Al	Al/N	Al/S
1	MgAl-NO ₃	[Mg _{0,69} Al _{0,31} (OH) ₂](NO ₃) _{0,31} ·1,00 H ₂ O	2,20	1,00	–
2	MgAl-tda-1	[Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂](ТДА) _{0,14} (NO ₃) _{0,03} ·0,30 H ₂ O	1,99	–	1,99
3	MgAl-tda-2	[Mg _{0,65} Al _{0,35} (OH) ₂](ТДА) _{0,10} (NO ₃) _{0,08} ·0,39 H ₂ O	1,98	–	2,02
4	MgAl-tda-3	[Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂](ТДА) _{0,11} (NO ₃) _{0,04} ·1,04 H ₂ O	1,99	–	2,72
5	MgAl-tda-4	[Mg _{0,67} Al _{0,32} (OH) ₂](ТДА) _{0,16} ·0,98 H ₂ O	1,98	–	2,11
6	MgAl-tda-5	[Mg _{0,66} Al _{0,34} (OH) ₂](ТДА) _{0,17} ·0,95 H ₂ O	1,98	–	2,04

На рентгенограммах всех образцов (рис. 1) присутствует набор рефлексов, характерный для структуры СДГ [2, 3]. Для образца MgAl-NO₃ максимумы рефлексов (003), (006), (009) соответствуют углам 2θ , равным 10, 20, 35°, соответственно. В случае образцов, интеркалированных методом соосаждения, максимумы данных рефлексов смещаются в область средних углов, что характерно для уменьшения расстояния между слоями СДГ. На рентгенограммах образцов, модифицированных методом анионного обмена, напротив, наблюдается смещение максимумов рефлексов в область малых углов, что связано с увеличением межслоевого пространства СДГ. На рентгенограмме образца MgAl-tda-3 наблюдаются рефлексы (003) и (003)', которые свидетельствуют о наличии межслоевых областей, в которых тиодиацетат-анионы различным образом ориентированы относительно металлгидроксидных слоев. Данное явление, называемое в иностранной литературе «interstratification», характерно для процесса интеркаляции слоистых материалов [10].

В табл. 3 представлены результаты расчета структурных параметров полученных образцов. Величина межслоевого пространства СДГ меняется в зависимости от способа интеркаляции и количества анионов-модификаторов и молекул воды в нем. Так, для образцов MgAl-tda-1 и MgAl-tda-2 величина h меньше по сравнению с образцом нитратной формы СДГ. Для образцов MgAl-tda-3, MgAl-tda-4, MgAl-tda-5, напротив, наблюдается увеличение межслоевого пространства.

Согласно расчетам в программе Chem3D [11], размер тиодиацетат-аниона составляет 7,55 Å. В геометрическом приближении [12] можно оценить, под каким углом располагается анион-модификатор по отношению к слоям СДГ. По нашим расчетам, в образцах MgAl-tda-1, а также MgAl-tda-2, тиодиацетат-анионы располагаются под углами 21 и 25° относительно слоев двойного гидроксида. В образце MgAl-tda-3 присутствуют межслоевые области, в которых тиодиацетат-анионы располагаются под углом 46° (параметр d_{003} равен 5,47 Å) и области, в которых их положение практически перпендикулярно по отношению к слоям (в случае, когда параметр d_{003} равен 12,62 Å). Анионы ориентируются под углом 50° по отношению к слоям в образце MgAl-tda-5.

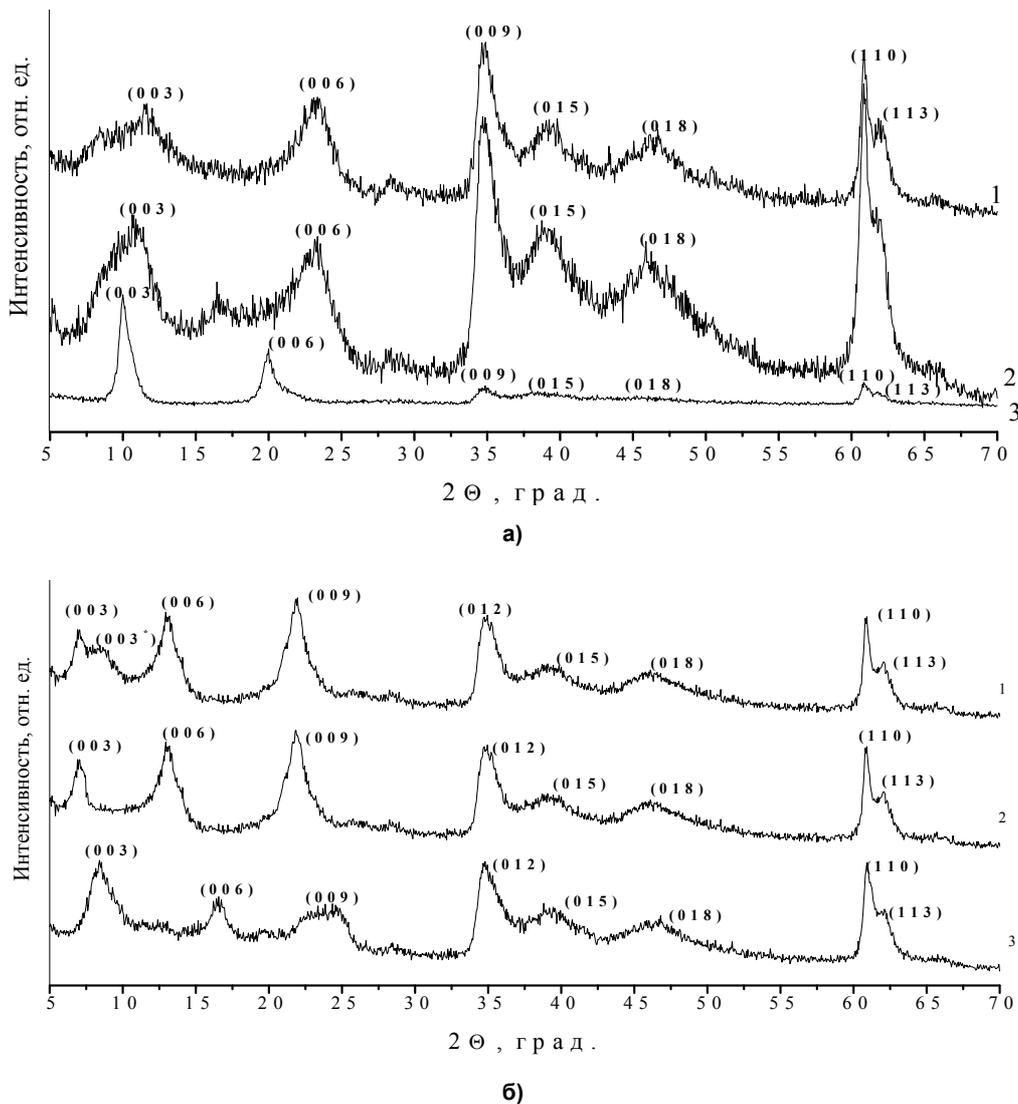


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а) 1 – MgAl-tda-1; 2 – MgAl-tda-2; 3 – MgAl-NO₃;
б) 1 – MgAl-tda-3; 2– MgAl-tda-4; 3 – MgAl-tda-5

Таблица 3

Структурные параметры полученных образцов

Образец	d_{003} , Å	c , Å	h , Å	d_{110} , Å	a , Å
MgAl-NO ₃	8,80	26,40	4,00	1,52	3,04
MgAl-tda-1	7,52	24,90	2,72	1,52	3,04
MgAl-tda-2	8,03	24,09	3,23	1,52	3,04
MgAl-tda-3	12,62	37,86	7,80	1,52	3,04
MgAl-tda-4	12,32	36,96	7,52	1,52	3,04
MgAl-tda-5	10,54	31,64	5,75	1,52	3,04

На расположение тиодиацетат-анионов относительно слоев СДГ оказывает влияние количество молекул кристаллизационной воды в межслоевом пространстве образца: чем больше молекул воды содержит СДГ, тем больше угол, образуемый плоскостью, в которой лежит анион, и плоскостью слоя, и, следовательно, больше межслоевое расстояние. При малом количестве кристаллизационной воды в образце, межслоевые анионы стремятся образовывать водородные связи с гидроксильными группами поверхности слоев, способствуя стабилизации структуры СДГ. При этом плоскость, в которой располагаются анионы, практически горизонтальна плоскости слоев. С увеличением влажности образца анионы формируют максимальное количество водородных связей с молекулами воды, при этом увеличивается угол между плоскостью аниона и плоскостью слоя [13].

Спектры комбинационного рассеяния для образцов MgAl-NO₃ и MgAl-tda-4 приведены на рис. 2. Расшифровка КР-спектров, проведенная с использованием источников [14–16], представлена в табл. 4.

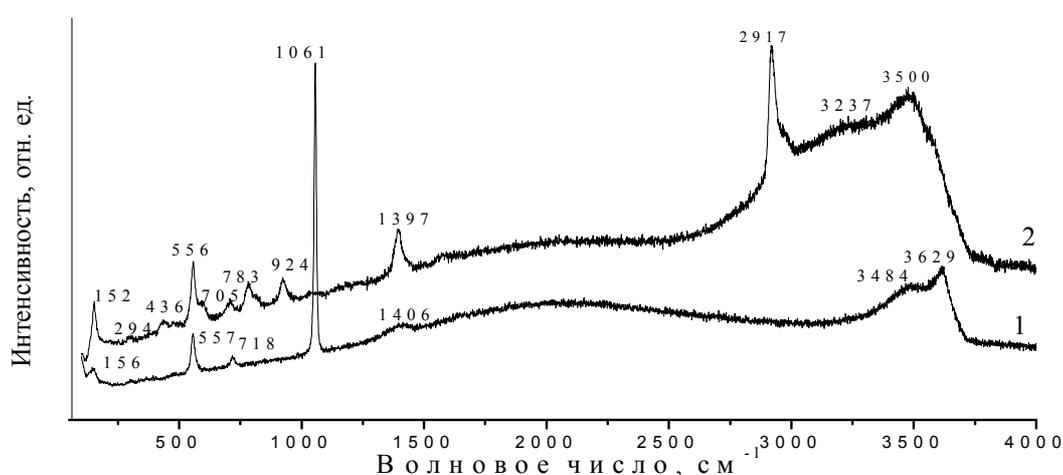


Рис. 2. КР-спектры образцов: 1 – MgAl-NO₃; 2 – MgAl-tda-4

Таблица 4

Расшифровка КР-спектров полученных образцов

Группа атомов	Волновое число, см ⁻¹
Валентные колебания Mg / Al–ОН	557
Валентные колебания межслоевых анионов: NO ₃ ⁻	1061
Валентные колебания ОН-групп слоев СДГ и молекул воды	3237, 3500, 3484, 3629
Валентные колебания связей С–Н СН ₂ -групп тиодиацетат-анионов	2917
Валентные колебания связей С–С	924
Валентные колебания S–C	781
Валентные колебания –COO ⁻ -групп	1397

Общий вид КР-спектра образца MgAl-NO₃ согласуется со спектрами нитратной формы магний-алюминиевых СДГ, полученных другими исследователями и содержит моды колебаний всех групп атомов, характерных для СДГ [14]. Интеркаляция образцов тиодиацетат-анионами меняет вид спектра: исчезает мода колебаний нитрат-ионов, появляются полосы поглощения, соответствующие тиодиацетат-анионам. Наличие в КР-спектре мод колебаний аниона-модификатора дополнительно подтверждает интеркаляцию магний-алюминиевых СДГ.

Выводы

Осуществлена интеркаляция тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство магний-алюминиевых СДГ методом соосаждения и методом анионного обмена. По данным РФА, в результате интеркаляции получены образцы с различными межслоевыми расстояниями. Установлено, что содержание кристаллизационных молекул воды в образцах оказывает влияние на спо-

соб ориентации анионов-модификаторов по отношению к слоям СДГ. Методом КР-спектроскопии дополнительно доказано внедрение тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство образцов. Наличие тиосодержащего комплексона в межслоевом пространстве полученных образцов позволяет рассматривать их в качестве потенциальных сорбентов для катионов переходных металлов.

Авторы выражают благодарность Селезневой Н.В. (Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина) и Елисееву А.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии.

Литература

1. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. – New York: Nova Publishers, 2001. – 439 p.
2. Химическая модификация слоистых двойных гидроксидов – новый путь к получению функциональных нанокompозитных материалов / А.В. Лукашин, С.В. Калинин, А.А. Вертегел и др. // ДАН. – 1999. – Т. 369, № 6. – С. 781–783.
3. Braterman, P.S. Layered Double hydroxides (LDH) / S.P. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberrу // Handbook of layered materials / Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker, Inc. – 2004.
4. Crepaldi, E.L. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações / E.L. Crepaldi, J.B. Valim // Química Nova. – 1998. – Vol. 26. – P. 300–311.
5. Исследование анионного обмена в слоистых двойных гидроксидов с использованием триетивой метки / А.В. Лукашин, Е.В. Лукашина, А.А. Елисеев и др. // ДАН. – 2004. – Т. 396, № 2. – С. 208–211.
6. Pavlovic, I. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate / I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga // Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43. – P. 125–129.
7. Handbook of Clay Science / eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 1224 p.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
9. Бельская, О.Б. Исследование процесса формирования платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов. 1. Влияние природы межслоевого аниона на структурные характеристики алюмомагниевого слоистого гидроксида и процесс формирования оксидной фазы / О.Б. Бельская, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 778–786.
10. Kaneyoshi, M. Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg–Al layered double hydroxide: formation of an intermediate interstratified phases / M. Kaneyoshi, W. Jones // Chem. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 296. – P. 183–186.
11. <http://scistore.cambridgesoft.com>
12. Kameda, T. Preparation of organic acid anion–modified magnesium hydroxides by coprecipitation: A novel material for the uptake of heavy metal ions from aqueous solutions / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 1104–1108.
13. Hansen, H. Synthesis and properties of hexacyanoferrate interlayered in hydrotalcite. I. Hexacyanoferrate (II) / H. Hansen, C. Koch // Clays and Clay Miner. – 1994. – Vol. 42. – P. 170–179.
14. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives / W. Kaganya, R. Baddour-Hadjesn, F. Kooli et al // Chem. Phys. – 1998. – Vol. 236. – P. 225–234.
15. Tsyganok, A.I. Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: coprecipitation of cations vs their precomplexation with an anionic chelator / A.I. Tsyganok, A. Sayari // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 1830–1841.
16. X-ray structures and far-infrared and Raman-spectra of tetrahedral thiophenolato and selenophenolato complexes of zinc (II) and cadmium (II) / N. Ueyama, T. Sugavara, K. Sasaki et al. // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27. – P. 741–747.

Поступила в редакцию 27 ноября 2012 г.

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF LAYERED DOUBLE
HYDROXIDES INTERCALATED WITH THIODIACETATE-ANIONS**

In the present study the possibility of thiodiacetate anions intercalation into the magnesium-aluminium layered double hydroxides by means of coprecipitation and anion-exchange methods was investigated. The intercalation of thiodiacetate anions was confirmed by means of X-ray powder diffraction method and Raman spectroscopy. The obtained materials are promising sorbents for heavy metal cations.

Keywords: layered double hydroxides, intercalation, thiodiacetate anions, X-ray powder diffraction method.

Chernova Ekaterina Alexandrovna – Postgraduate Student, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Чернова Екатерина Александровна – аспирант, кафедра «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: ekaova@rambler.ru

Zherebtsov Dmitry Anatolievich – PhD (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Galimov Damir Muratovich – Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Галимов Дамир Муратович – инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: dgalimov985@rambler.ru

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669

Бухтояров Олег Иванович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: lo1404@mail.ru

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$ МОДЕЛИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССА СООСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И КАДМИЯ

А.Ю. Курсанов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева

В работе исследована возможность интеркаляции тиоацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения и методом анионного обмена. Методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии показано, что тиоацетат-анионы внедряются в межслоевое пространство СДГ. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, сульфид свинца, гидрохимическое осаждение, компьютерное моделирование, твердый раствор.

Введение

Пленки твердых растворов замещения в системе $CdS-PbS$ востребованы в качестве фоточувствительных материалов для видимой и ИК областей спектра. Их используют в датчиках температурного контроля технологических процессов, спектрофотометрии, приборах экологического мониторинга, они перспективны в качестве преобразователей солнечного излучения [1].

Известно, что свинец и кадмий не обладают благоприятными возможностями изоморфной смесимости. Различия в ионных радиусах составляет около 24 %. Индивидуальные сульфиды этих элементов кристаллизуются в структурах различного типа: CdS формирует кубическую решетку сфалерита $B3$ (пр. гр. $F\bar{4}3m$), его высокотемпературная модификация – вюрцит $B4$ (пространственная группа $P6_3mc$); PbS имеет кубическую решетку типа $NaCl$ $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). В связи с этим сульфиды свинца и кадмия имеют ограниченную область взаимной растворимости и согласно равновесной фазовой диаграмме [2] при температурах ниже 373 К способны образовывать твердые растворы лишь с крайне незначительным содержанием сульфида кадмия (ниже 10^{-3} мол. %).

Значительно расширить диапазон составов твердых растворов замещения в системе $PbS-CdS$ со стороны сульфида свинца, в том числе с получением пересыщенных соединений, устойчивых при относительно низких температурах, позволяет использование гидрохимического метода осаждения [1].

Однако целенаправленный химический синтез твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ затруднен из-за отсутствия выявленных условий и закономерностей их образования. Перспективным путем прогнозирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, позволяющим сократить большой объем экспериментальных исследований и решить задачу их управляемого синтеза является компьютерное моделирование процесса совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия.

Целью настоящего исследования являлось прогнозирование состава формируемых твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ путем компьютерного моделирования процесса совместного химического осаждения индивидуальных сульфидов CdS и PbS .

Методика построения модели

Моделирование процесса формирования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при соосаждении сульфидов свинца и кадмия в работе носит имитационный характер. В основу модели образования $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении положен механизм кластер-кластерной агрегации, предложенный нами ранее [3, 4], в основе которого лежат процессы образования первичных кластеров в объеме реакционной смеси с последующим их агрегативным ростом. Учитывая, что в основе гидрохимического синтеза пленок сульфидов металлов лежит коллоидно-мицеллярная стадия образования их первичных частиц [1], в качестве основополагающих принципов формирования твердой фазы были заложены основные положения теории быстрой коагуляции Смолуховского [5] при вероятностном характере движения частиц.

Для оптимизации вычислительного процесса весь объем реакционной смеси был условно разделен на множество кубических «микрообъемов». Выравнивание концентраций реагентов в «микрообъемах» реакционной смеси обсчитывалось термодинамическими диффузионными потоками, расчет энтропии проводился при помощи уравнения Гиббса – Дюгема [6]. Это дало возможность непрерывно контролировать составы «микрообъемов» и «активность» каждого из реагентов. Равноудаленные от подложки «микрообъемы» принимались идентичными по характеру протекающих в них процессов при условии отклонения контрольного вычисления не более чем на 15 %.

Для расчета электронной структуры, устойчивости решеток (энергии связи) и энергий взаимодействия (обменное, дисперсионное и индукционное) применялись приближения квантовой химии, необходимые для решения уравнения Шредингера, среди них приближение Борна-Оппенгеймера, приближение Хартри, приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей). Вычисления производились только при предварительной инициализации программного продукта с новыми исходными данными и в последующем использовались их усредненные результаты.

Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием программы моделирования из «первых принципов» (решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений) VASP [7]. Концентрации, участвующих в синтезе реагентов и характеризующие их константы, задавались параметрами при инициализации расчетной программы.

Расчет выполнялся при помощи методов *ab initio* с использованием ряда приближений и упрощений. Основные упрощения, заложенные в моделирующий пакет, были следующими: валентное приближение, приближение локальной электронной плотности (LDA + U), замена решения многоэлектронной задачи на одноэлектронное (с эффективным локальным потенциалом), описание кинетической энергии движения электронов локальным приближением в формализме теории свободных электронов, метод самосогласованного поля. Расчет электронной структуры был основан на использовании теории функционала плотности (DFT), которая позволяет заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью.

Для проведения вычислительного эксперимента по определению электронной структуры твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ в приемлемое время использовались также следующие приближения и расчетные методы: градиентная поправка (GGA); поправка на самодействие (SIC); метод оптимизированного эффективного потенциала; GW приближение (замена кулоновского потенциала в приближении Хартри – Фока на динамически рассеивающий потенциал, в свою очередь, обменно-корреляционный потенциал заменяется функцией Грина); полнопотенциальный метод линейных muffin-tin орбиталей (FP LMTO); метод псевдопотенциала.

В отличие от классического поэтапного расчета особенностью разработанного нами алгоритма моделирующего пакета является одновременный многопоточный контроль процессов, протекающих в различных «микрообъемах» реакционной смеси.

В качестве основного параметра, влияющего на содержание сульфида кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом синтезе, является соотношение активных концентраций солей металлов в реакционной смеси. Принималось, что реакционно-активными в системе будут только незакомплексованные ионы свинца и кадмия (Pb^{2+} , Cd^{2+}), способные к вступлению в реакцию образования сульфидов металлов PbS и CdS.

Моделирование формирования твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ проводилось из реакционной смеси, в которой лигандами для свинца выступали цитрат-ион $C_6H_7O_8^{-3}$ (0,3 моль/л), для кадмия – водный раствор аммиака NH_4OH (4,5 моль/л), а также гидроксид-ионы OH^- . В качестве халькогенизатора использовался тиокарбамид CSN_2H_4 (0,6 моль/л). Концентрации ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и хлорида кадмия $CdCl_2$ варьировались в пределах 0,00–0,10 и 0,00–0,15 моль/л, соответственно. Образование фазы твердого раствора замещения в реакционной системе можно представить следующим уравнением



Расчет концентраций ионных форм металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+}) проведен внутренними средствами разработанной программы при помощи последовательной выборки поэлементного состава (атомарного пересчета) получаемого твердого раствора.

Результаты и их обсуждение

Графическая интерпретация результатов моделирования состава твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ приведена на рис. 1 в координатах: показатель концентрации ионов свинца $p[Pb^{2+}]$ и кадмия $p[Cd^{2+}]$ – содержание CdS в твердом растворе (мол. %).

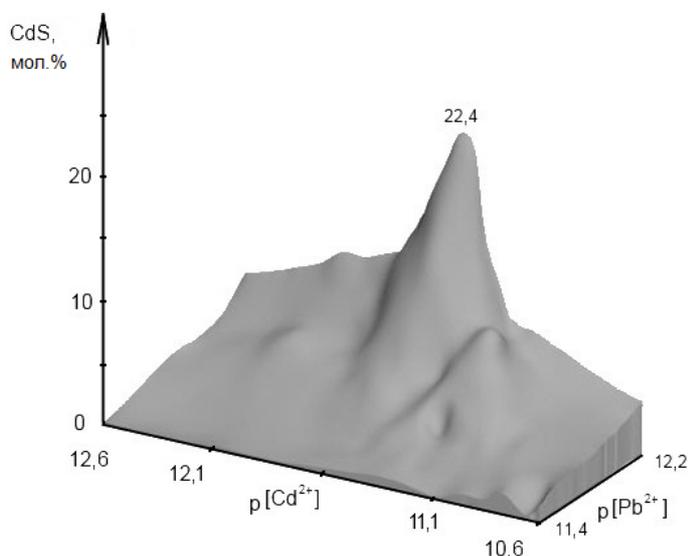


Рис. 1. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении из реакционной смеси $Pb(CH_3COO)_2-CdCl_2-Na_3C_6H_7O_8-NH_4OH-CSN_2H_4$

Видно, что геометрия расчетной поверхности имеет сложный характер с наличием основного и локальных экстремумов, что является следствием конкурирующих реакций ионов свинца и кадмия с сульфидной серой при образовании сульфидов металлов и, вероятно, особенностью гидрохимического синтеза. Максимальное расчетное содержание CdS в твердом растворе при температуре 353 К составило 22,4 мол. %, что почти на четыре порядка превышает его растворимость в сульфиде свинца при равновесных условиях [2]. Таким образом, расчет прогнозирует образование сильно пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, состав которых не вписывается в рамки существующих теорий изоморфного замещения. Наличие локальных максимумов содержания CdS в твердом растворе позволяет также сделать предположение о наличии элементов самоорганизации в системе.

Для проверки адекватности разработанной модели нами была проведена серия экспериментов по осаждению при 353 К пленок на основе сульфидов свинца и кадмия. На рентгенограммах слоев (рис. 2), полученных совместным осаждением PbS и CdS при различном соотношении концентраций солей свинца и кадмия, обнаружена только кубическая фаза со структурой $B1$, рефлексы которой сдвинуты в область дальних углов.

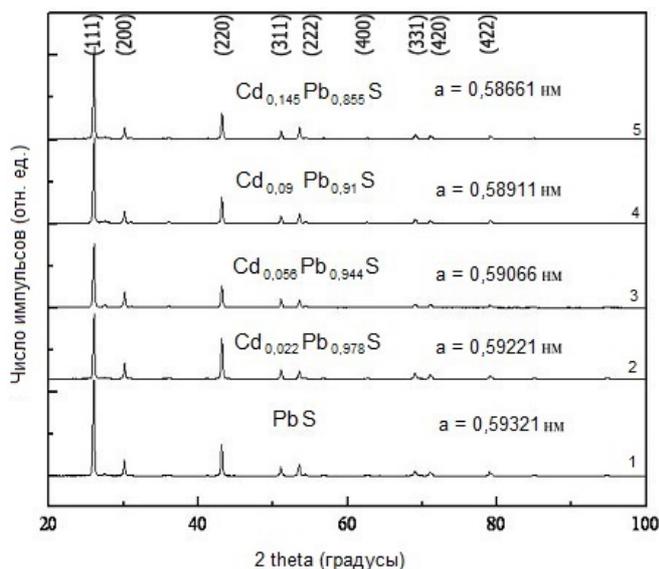


Рис 2. Рентгенограммы пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных при совместном химическом осаждении сульфидов свинца кадмия при 353 К из реакционной смеси, содержащей, моль/л: 0,01 $CdCl_2$ и 0,04 $Pb(CH_3COO)_2$ (2); 0,05 $CdCl_2$ и 0,04 $Pb(CH_3COO)_2$ (3); 0,03 $CdCl_2$ и 0,03 $Pb(CH_3COO)_2$ (4); 0,035 $CdCl_2$ и 0,02 $Pb(CH_3COO)_2$ (5)

Физическая химия

Это было интерпретировано нами как образование твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. В таблице приведены результаты рентгеновского анализа полученных пленок. Здесь же для сравнения указаны расчетные данные их составов.

Содержание CdS в твердых растворах $Cd_xPb_{1-x}S$, образовавшихся при совместном химическом осаждении сульфидов свинца и кадмия, по данным рентгеновского анализа пленок (эксперимент) и компьютерного моделирования (расчет)

Содержание солей свинца и кадмия в реакционной смеси, моль/л, $[Pb(CH_3COO)_2]$; $[CdCl_2]$	Содержание CdS в твердом растворе, мол. %		Расхождение между экспериментом и расчетом, %
	Рентгеновский анализ пленок (эксперимент)	Компьютерное моделирование (расчет)	
0,04; 0,01	2,2	1,9	14
0,04; 0,05	5,6	5,4	4
0,04; 0,08	7,6	8,2	8
0,04; 0,12	4,6	4,0	13
0,03; 0,02	4,3	4,3	0
0,03; 0,03	9,0	9,8	9
0,03; 0,04	10,6	11,2	6
0,03; 0,065	6,8	7,8	15
0,02; 0,01	5,4	5,1	6
0,02; 0,03	13,6	14,4	6
0,02; 0,035	14,5	15,0	3
0,02; 0,05	7,6	7,4	3
0,01; 0,022	9,0	9,1	1

Усредненное расхождение в приведенной выборке между расчетом и экспериментом составило около 6,8 %. Наибольшее отклонение данных моделирования от эксперимента наблюдается в областях локальных максимумов.

Заключение

Принятый вероятностный характер образования частиц при коагуляции не оказывает существенного влияния на воспроизводимость результатов эксперимента. Содержание CdS в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ помимо основного имеет ряд локальных максимумов, природа которых не до конца ясна и требует дополнительных исследований.

Разработанная компьютерная модель может использоваться для подбора условий целенаправленного синтеза пленок твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ требуемого состава, а ее принципы построения для прогнозирования составов твердых растворов при химическом осаждении халькогенидов металлов в других системах.

Одним из путей усовершенствования расчетной программы является включение в неё механизма учета конкурирующих реакций в «микрообъемах».

Литература

1. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 217 с.
2. Шелимова, Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb) / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
3. Марков, В.Ф. Механизм зародышеобразования пленок сульфидов металлов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 33–41.
4. Марков, В.Ф. Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 42–50.
5. Второе начало термодинамики. Антология / С. Карно, Р. Клаузиус, В. Томсон и др. – М.: ЛКИ, 2007. – 312 с.

6. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

7. <http://www.vasp.at>

Поступила в редакцию 3 декабря 2012 г.

SOLID SOLUTION $Cd_xPb_{1-x}S$ FORECASTING BY SIMULATING OF SULPHIDES LEAD AND CADMIUM CO-PRECIPIATION PROCESS

In the present paper the author has elaborated a model, which provides prognostication forecasting of solid solution $Cd_xPb_{1-x}S$ composition at co-precipitation of individual lead and cadmium sulphides. It has been shown that content of CdS in a solid solution has extreme characteristics depending on lead Pb^{2+} and cadmium Cd^{2+} ion concentration in a reactor. Satisfactory correlation of simulation results with experimental data, obtained by X-ray analysis of the synthesized films, has been proved.

Key words: cadmium sulfide, lead sulfide, hydrochemical precipitation, computer simulation, solid solution.

Kirsanov Aleksey Yurevich – Postgraduate Student, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Кирсанов Алексей Юрьевич – аспирант, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: alexk_ft@mail.ru

Markov Vyacheslav Filippovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Марков Вячеслав Филиппович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: vfmarkov@list.ru

Maskaeva Larisa Nikolaevna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Маскаева Лариса Николаевна – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: mln@ural.ru

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК СИЛОВЫХ КАБЕЛЕЙ

А.В. Коржов, А.Г. Рябухин

Экспериментально показано увеличение скорости коррозии защитных алюминиевых оболочек силовых кабелей (6 (10) кВ) под действием электрического поля, обусловленного подключением силового кабеля к источнику напряжения и магнитного поля ($4 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$). Зависимости приращения массы продуктов коррозии описаны линейными трендами, наибольшая скорость коррозии наблюдалась во вращающемся магнитном поле.

Ключевые слова: коррозия, магнитное поле, электрическое поле, силовой кабель с алюминиевой оболочкой.

Введение

В системе электроснабжения потребителей городских электрических сетей одним из самых протяжённых элементов являются силовые кабели напряжением 6 (10) кВ. Необходимо отметить, что коррозионные воздействия зачастую являются первопричиной развития пробоя изоляции, так как при разрушении металлических оболочек кабелей начинается процесс диффузии и сорбции влаги с различными ионами солей из грунта в изоляцию.

Анализ статистики повреждаемости кабелей и их причин, проведённый нами в городских сетях Челябинска и Нефтекамска, показал, что существует разница в процессе повреждений изоляции кабельных линий (КЛ), находящихся под напряжением (т. е. под воздействием электрического поля КЛ), но без нагрузки и нагруженных КЛ (т. е. под воздействием магнитного поля КЛ) [1]. Данные поля, как показывает практика эксплуатации, и статистика повреждаемости являются дополнительными факторами, влияющими на скорость коррозии металлических оболочек кабелей (нами проводилось сравнение процесса коррозии кабелей, работающих в разных условиях – на холостом ходу, под напряжением, под напряжением и нагрузкой) по отношению к процессу коррозии, например от блуждающих токов.

Целью данных исследований стало определение интенсивности процесса коррозии металлических оболочек кабелей в трёх режимах работы: 1) без воздействия электрического и магнитного полей; 2) под воздействием электрического поля; 3) кабель под воздействием магнитного поля.

Методика исследований

В качестве образцов использовались отрезки трёхжильного кабеля, сечением жил 120 мм^2 в алюминиевой оболочке (типа ААШв) диаметром 40 мм и длиной 500 мм. Для удобства наблюдения процесса коррозии алюминиевой оболочки во времени с образцов кабеля был снят наружный защитный покров в виде выпрессованного шланга – оболочки из поливинилхлорида. С одной стороны, образец был плотно изолирован концевой муфтой, с другой – три жилы раздвинуты для подключения к установке – источнику электрического и магнитного полей. Образцы помещались в 3 % мас. раствор NaCl объёмом 1 л, находящийся в прозрачном полиэтиленовом цилиндре. Глубина погружения образцов 22 см. Температура $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследовались три типа образцов: 1 – холостой, контрольный (К-образец); 2 – под напряжением 6 кВ (Е-образец); 3 – под действием однофазного вращающегося магнитного поля напряжённостью до $50,2 \text{ Э} (4 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1})$ (М-образец).

Для проведения испытаний была разработана и создана установка (рис. 1), состоящая:

1) из стандартного испытательного прожигающего аппарата по испытанию диэлектриков синусоидальным электрическим напряжением частотой 50 Гц (АИД-70) для подключения кабеля под высоковольтное напряжение 6 кВ;

2) L-ячейки для создания кругового вращающегося магнитного поля с напряжённостью до $4 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$. L-ячейка представляет собой статор, в пазах которого уложены 3 одинаковые обмотки, начало которых сдвинуто по окружности на угол 120 градусов. Схема соединения обмоток – звезда. Для получения переменного вращающегося магнитного поля на обмотки подавалось трёхфазное напряжение, через трёхфазный ЛАТР (0–380) В. Для получения однофазного переменного магнитного поля обмотки собирались последовательно и на них подавалось однофазное напряжение через ЛАТР (0–220) В. В ячейку помещался цилиндр с раствором, в котором находился М-образец.

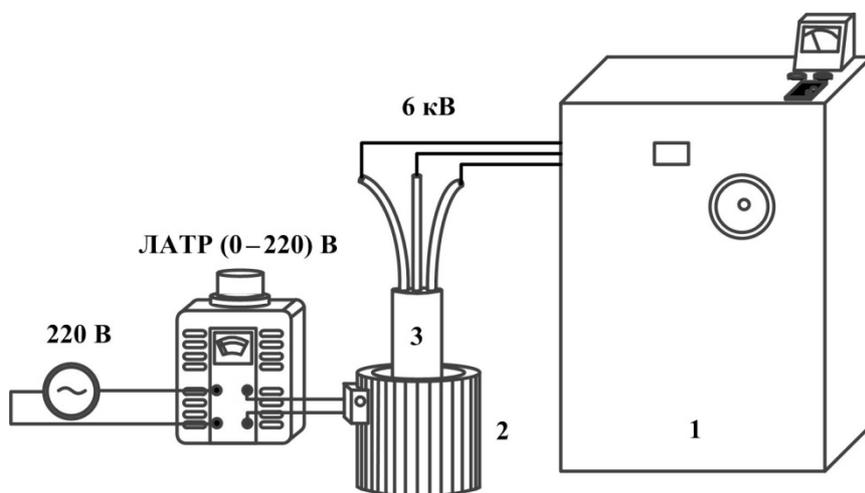


Рис. 1. Экспериментальная установка испытаний на коррозию 1 – высоковольтная установка (до 70 кВ) для подключения экспериментальных образцов кабеля под напряжение 6 кВ; 2 – L-ячейка для создания кругового вращающегося магнитного поля; 3 – экспериментальные образцы силовых кабелей

Изучение внешнего вида твёрдых продуктов коррозии производилось визуально на микроскопе МПБ-2 и путём фотографирования с использованием тринокулярного стереомикроскопа Nikon SMZ 745T.

Контроль коррозионного процесса оболочек производился с применением химического анализа проб раствора на содержание алюминия, использовался спектрометр эмиссионный Optima 2100 DV (160 – 900 нм). pH определяли на pH-метре pH-673.M. Концентрация хлорид-ионов в растворе (г/л) определялась титрованием нитратом ртути в кислом растворе с индикатором дифенилкарбазидом по стандартной методике [2].

Твёрдые продукты коррозии (осадки на поверхности образцов и отслоившиеся от них на дне цилиндров) изучались двумя независимыми физическими методами: дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурным анализом (РСА).

Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на синхронном термическом анализаторе Netzsch 449C в корундовых тиглях, в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин.

Рентгеноструктурный анализ производился с применением дифрактометра ДРОН-3, излучением $\text{CuK}\alpha$, при 35 кВ (25 мА) в диапазоне от 10 до 90°. Для анализа дифрактограмм использовали базу рентгеновских спектров ICDD PDF2.

Результаты и их обсуждение

Осмотр исходных образцов алюминиевых оболочек кабелей показал, что на их поверхности имеются технологические осевые царапины. Образцы находились в электролите 6840 ч. Воздействию электрического и магнитного полей они подвергались периодически в общей сложности 524 ч.

Осмотр после испытаний показал, что процесс коррозии локализуется преимущественно внутри технологических дефектов (Е-образцы) и на краях дефектов (М-образцы). Характерный вид начальных коррозионных образований представлял собой одиночные шарообразные углуб-

ления в алюминиевой оболочке кабеля, которые при дальнейшем процессе коррозии соединялись между собой (на рис. 2 приведён пример для М-образца). На границе «воздух – электролит» наблюдалась характерная для алюминия и его сплавов язвенная (питтинговая) коррозия.

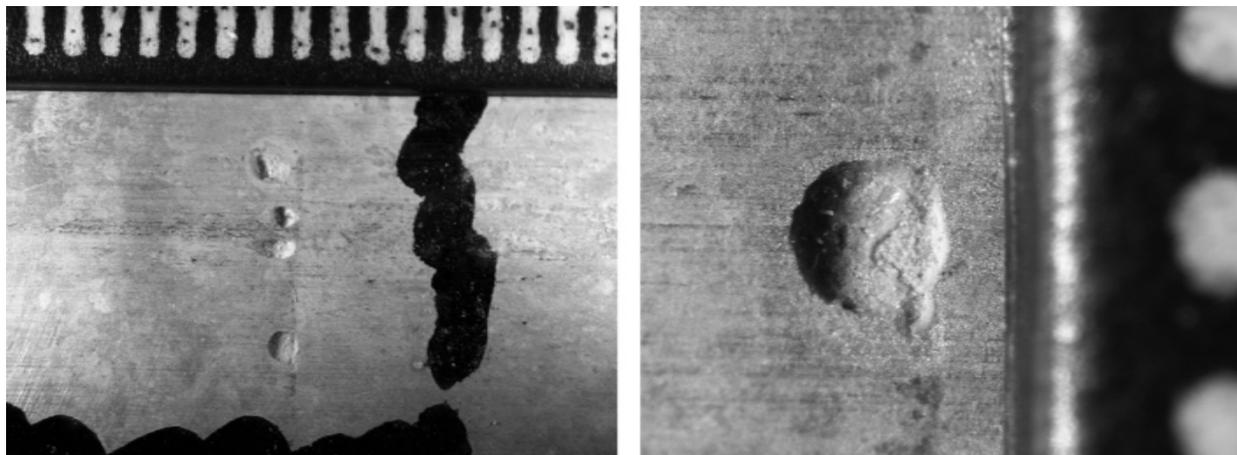


Рис. 2. Фотография алюминиевой оболочки кабеля, рассмотрен процесс коррозии в магнитном поле

На рис. 3 приведены дифрактограммы продуктов коррозии трёх исследуемых экспериментальных образцов. Анализ дифрактограмм представлен в таблице; выявлены фазы байерита, гиббсита и бемита.

На рис. 4 приведены термолитические кривые ТГ и ДСК твёрдых продуктов коррозии для трёх экспериментальных образцов.

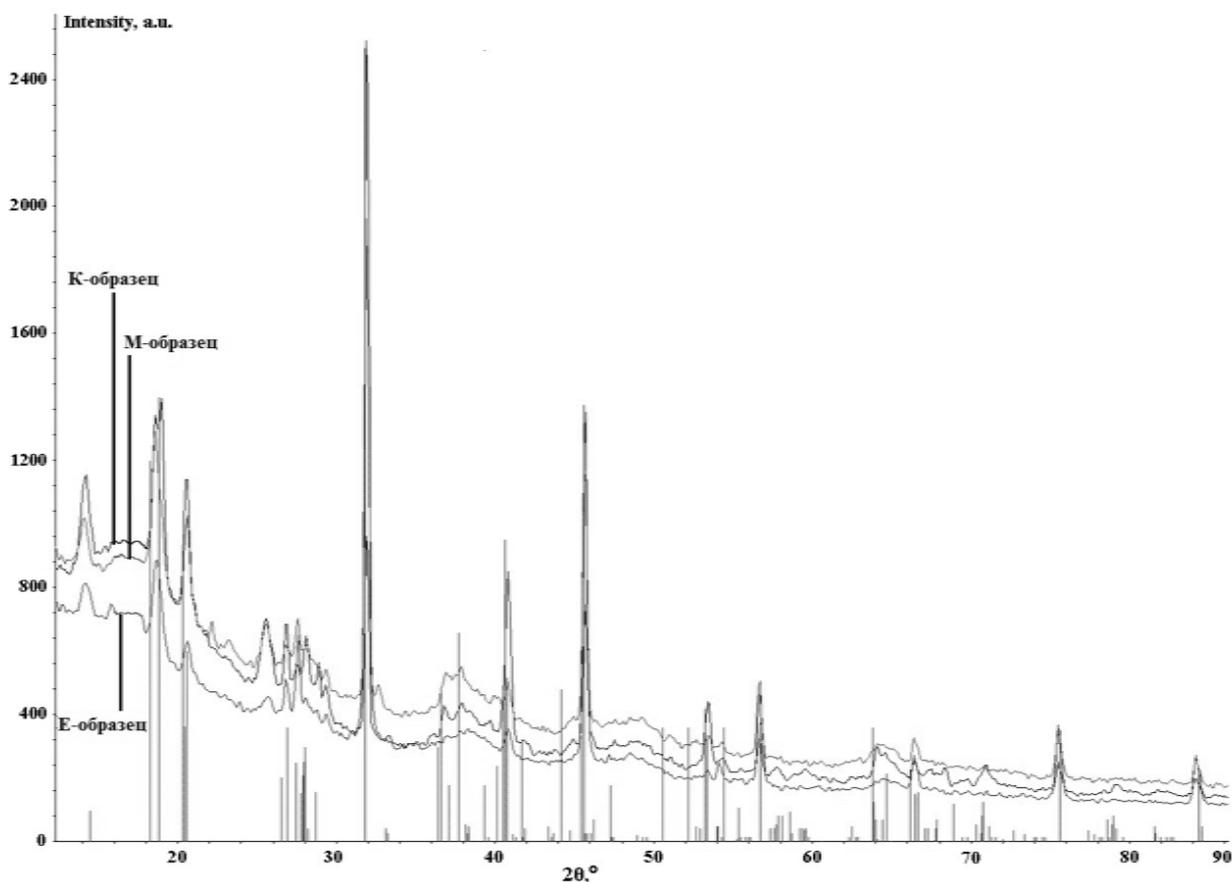


Рис. 3. Дифрактограммы исследуемых осадков из образцов

Анализ дифрактограмм исследуемых осадков из образцов

Выявленные характерные дифракционные максимумы на дифрактограммах									Состав осадка. Соответствие характерных дифракционных максимумов следующим структурам
К-образец			Е-образец			М-образец			
Угол	Пло- щадь	Макс. %	Угол	Пло- щадь	Макс. %	Угол	Пло- щадь	Макс. %	
14,2	238,89	20,93	14,2	64	4,11	14,1	83,36	9,45	Бемит
18,6	379,55	36,47	18,7	164,32	11,86	18,6	360,26	32,74	Байерит, Гиббсит
20,6	186,28	27,45	20,6	45,76	4,56	20,6	128,49	20,14	Гиббсит
26,9	53,56	11,65	26,8	35,61	4,93	26,8	45,58	5,12	Гиббсит
27,5	18,79	3,62	27,6	82,92	11,59	27,6	66,6	10,89	NaCl
29,3	21,88	3,42	29,4	10,47	1,55	29,4	12,05	2,69	Гиббсит
31,9	209,44	41,28	31,9	758,32	100	31,9	449,61	100	NaCl
33,3	4,71	1,18	–	–	–	32,7	28,84	4,4	Байерит
36,8	115,62	8,76	–	–	–	36,9	186,07	9,32	Гиббсит
37,9	249,69	9,61	38,30	109,42	2,55	37,9	295,22	10,76	Гиббсит, бемит
39,7	118,75	6,45	–	–	–	39,9	84,43	4,99	Гиббсит, байерит
40,8	277,13	37,39	40,8	31,41	3,1	40,8	66,79	8,01	Байерит
43,8	5,06	0,99	–	–	–	43	0,3	0,72	Байерит, гиббсит
45,7	168,25	31,14	45,7	376,12	50,23	45,7	280,84	54,46	NaCl
47,5	44,52	3,49	–	–	–	47,6	59,64	3,54	Гиббсит
48,5	73,22	3,55	48,5	22,27	1,46	49,2	64,71	4,07	Гиббсит, байерит
51,1	6,42	1,18	–	–	–	51	6,12	1,05	Гиббсит
53,4	98,14	14,15	53,4	10,69	1,28	53,5	12,49	2,3	Байерит
54,4	30,6	2,76	54,1	17,51	2,46	54,3	9,34	1,9	Гиббсит
56,7	35,15	7,31	56,7	104,68	13,18	56,7	84,2	15,49	NaCl
57,8	11,09	1,58	–	–	–	–	–	–	Гиббсит
59,6	19,89	2,04	–	–	–	59,6	2,32	0,79	Байерит
–	–	–	–	–	–	60,5	3,86	0,85	Гиббсит
64,1	156,3	7,57	64,4	58,4	1,55	64,1	111,74	4,72	Байерит
66,4	42,03	4,67	66,400	47,95	5,02	66,4	45,76	5,91	Гиббсит
67,5	37,18	3,29	–	–	–	–	–	–	Гиббсит
68,3	24,08	3,49	–	–	–	–	–	–	Байерит
69,8	14,83	1,25	–	–	–	–	–	–	Байерит
70,9	45,59	4,28	–	–	–	–	–	–	Байерит
75,5	34,32	5,66	75,5	104,92	10,77	–	–	–	NaCl
79	19,35	2,24	–	–	–	–	–	–	Гиббсит
81,8	20,29	1,12	–	–	–	–	–	–	Гиббсит
–	–	–	84,2	69,84	6,98	84,2	35,19	5,45	NaCl

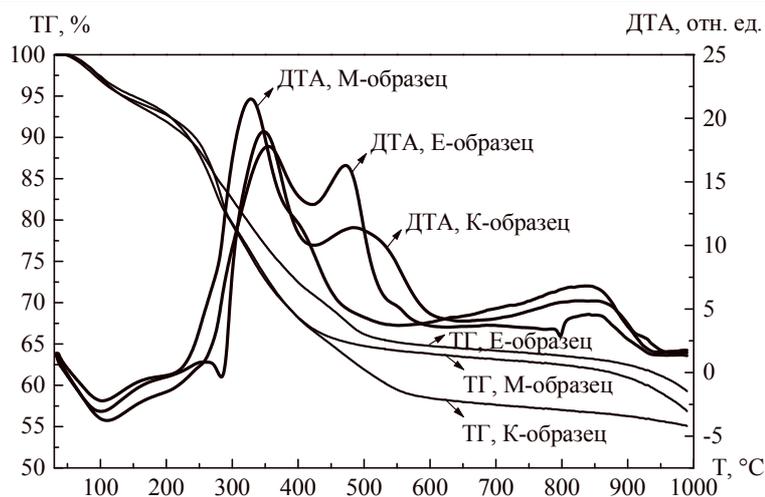


Рис. 4. Термограммы трёх экспериментальных образцов

Данные ДСК полностью подтвердили данные рентгеноструктурного анализа:

1. В составе осадка, образовавшегося в растворе, в котором находился образец под влиянием магнитного поля (М-образец), преобладает бемит $\gamma\text{-AlOOH}$, характеризующийся чётким эндотермическим максимумом на 328°C , (распад с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и размытым максимумом на $\approx 850^\circ\text{C}$ (фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [3, 4].

2. Составы осадков растворов, в которых находились образцы кабеля без воздействия полей и под влиянием электрического поля, содержат одинаковые составляющие. Эндотермические максимумы на $350\text{--}360^\circ\text{C}$ показывают наличие неустойчивого $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (байерита), $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (гиббсита) и перехода с распадом на смесь оксидов $\chi, \eta, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (преимущественно $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). При $475\text{--}500^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. При $800\text{--}850^\circ\text{C}$ переход в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, независимыми методами определено, что под влиянием магнитного и электрического полей на поверхности оболочек кабелей в условиях эксперимента образуются байерит, гиббсит и бемит.

Силовые кабели 6 (10) кВ прокладываются в грунте на глубине 0,7 м. За счёт атмосферных осадков и грунтовых вод, содержащих кислород и ионы солей, создаются условия для электрохимической коррозии алюминия.

Любые границы раздела фаз энергетически неоднородны. В соответствии со статистикой Больцмана, на поверхности имеются активные (энергия больше средней) и пассивные участки (энергия меньше средней). Естественно, что химическое взаимодействие начинается на активных участках.

На активных участках происходит окисление алюминия:



Катионы Al^{3+} переходят в раствор, электроны – на пассивные участки, где они ассимилируются полярными молекулами воды с восстановлением ионов водорода:



Окислительный и восстановительный процессы пространственно разделены, но совершаются одновременно.

Ионы Al^{3+} и OH^- мигрируют встречно, образуя осадок, состав которого, как показал рентгеноструктурный анализ и дифференциально-термический анализ, содержит фазы байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$, гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$, бемит AlOOH .

Так как в растворе появляются заряженные частицы, то возникает возможность управления электрохимическим процессом.

Валовые уравнения можно представить так:



Выделяющийся газообразный водород разрывает гидроксидную плёнку, отслаивает её от алюминиевой оболочки кабеля, образуя участки коррозии. Это обеспечивает непрерывность процесса коррозии. Отслоившиеся чешуйки продуктов оседают на дне цилиндров.

Продукты реакции (уравнение (3), (4)) диссоциируют, и в растворе накапливаются ионы Al^{3+} . Содержание Al^{3+} в электролите в зависимости от времени экспериментов представлено на рис. 5.

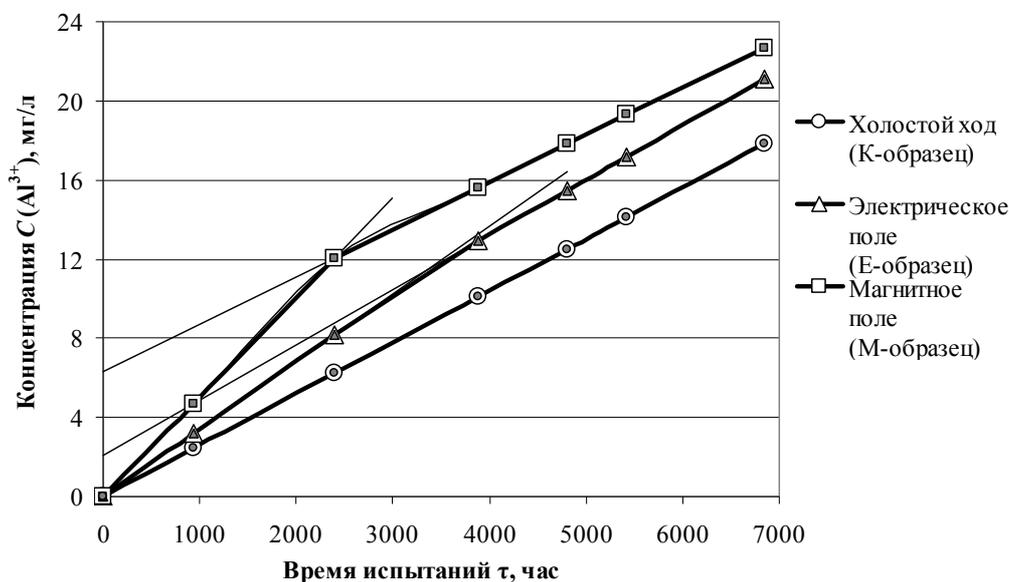


Рис. 5. Суммарные графики изменения концентрации Al^{3+} в течение времени эксперимента (заштрихованные точки соответствуют экспериментальным; полевые точки соответствуют линейным зависимостям, полученным аппроксимацией экспериментальных точек с достоверностью $R^2 > 0,95$)

Кинетика коррозионного процесса

В результате обработки экспериментальных данных получены зависимости концентрации $C(Al^{3+})$ в мг/л от времени τ в часах (см. рис. 5):

$$C_K = 0,002604 \cdot \tau, \quad (5)$$

$$C_{E1} = 0,003415 \cdot \tau, \quad (6)$$

$$C_{M1} = 0,005021 \cdot \tau, \quad (7)$$

$$C_{E2} = 2,099 + 0,002778 \cdot \tau, \quad (8)$$

$$C_{M2} = 6,342 + 0,002390 \cdot \tau. \quad (9)$$

Из формы зависимостей концентрации катионов Al^{3+} в растворе от времени испытаний ($C(Al^{3+}) = f(\tau)$), приведённых на рис. 5, можно сделать заключения:

1. Зависимости исходят из $C(Al^{3+}) = 0$ при времени $\tau = 0$.
2. Кривые изменения концентрации $C(Al^{3+}) = f(\tau)$ в осадке раствора, в которых находились образцы под влиянием электрического и магнитного полей расположены выше кривой контрольного эксперимента. Это подтверждает влияние собственного магнитного и электрического полей КЛ на коррозию алюминия.
3. Зависимость для контрольных образцов (К) является линейной и описывается уравнением $C_K = K_K \tau$.
4. Зависимости для образцов (Е) и (М) состоят каждая из двух линейных участков. Начальная (первая область), время $\tau = 0 \div \approx 2400$ часов, описываются уравнениями $C_{E1} = K_{E1} \tau$ и $C_{M1} = K_{M1} \tau$. При времени $\tau > 2400$ часов (вторая область): $C_{E2} = a_{E2} + K_{E2} \tau$ и $C_{M2} = a_{M2} + K_{M2} \tau$.

Выводы

1. Экспериментально доказана зависимость скорости коррозии алюминиевых оболочек силовых кабелей напряжением 6 (10) кВ, на примере кабеля типа ААШв (6 кВ), от воздействия собст-

венного магнитного и электрического полей, что является дополнительным фактором, ускоряющим процесс коррозии металлических оболочек кабелей (например, от блуждающих токов).

2. Скорость коррозии в однофазном вращающемся магнитном поле больше, чем в электрическом (при рассмотренных условиях эксперимента). В условиях испытаний минимальная скорость коррозии наблюдается в отсутствие воздействий электрического и магнитного полей.

3. Собственное магнитное поле трёхфазного кабеля имеет вращающийся характер и вызывает дополнительные вихревые токи в металлических оболочках кабеля, кроме того, вращающийся характер магнитного поля и его градиент могут влиять на процесс массообмена вблизи оболочки кабеля, что вероятно и является причиной дополнительного влияния на процесс коррозии. В условиях эксплуатации силового кабеля данный фактор действует совместно с блуждающими токами. Для установления механизмов влияния собственного электрического и магнитного полей КЛ необходимы дальнейшие системные исследования с учётом конструктивных особенностей силовых кабелей 6(10) кВ и условий их эксплуатации.

4. Проведённые исследования необходимы для разработки конструктивных решений при проектировании силовых кабелей для оптимизации параметров магнитного и электрического полей, выборе расположения фаз кабеля (так например фазы могут располагаться в ряд или в треугольник, при расположении треугольником происходит компенсация общего магнитного поля кабеля; жилы могут иметь круглую и секторную форму; при секторной форме и расположении треугольником происходит выравнивание картины электрического поля, что может замедлить процесс коррозии).

Литература

1. Математическая модель повреждаемости изоляции силовых кабельных линий городских электрических сетей / А.В. Коржов, А.И. Сидоров, Е.Ю. Юрченко, А.Б. Николаевский // Электрические станции. – 2008. – № 8. – С. 40–47.

2. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

3. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: ГИЗ ФМЛ, 1961. – 863 с.

4. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.

Поступила в редакцию 10 октября 2012 г.

ELECTRIC AND MAGNETIC FIELD INFLUENCE UPON POWER CABLE ALUMINUM JACKETS CORROSION

Rate increase of protective aluminum jackets corrosion of power cables (6 (10) kV) is shown experimentally under the influence of electric field generated by joining of the power cable to a voltage source and magnetic field ($4 \cdot 10^3$ A/m). The dependence of mass addition for corrosion products is described by linear trends, the greatest corrosion rate is observed in rotating magnetic field.

Keywords: corrosion; magnetic field; electric field; power cable with aluminum jacket

Korzhov Anton Veniaminovich – PhD (Technical), Associate Professor, Subdepartment Power station, networks and systems, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Коржов Антон Вениаминович – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Электрические станции, сети и системы», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: AVK1978@mail.ru

Ryubukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Sub department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая химия», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Краткие сообщения

УДК 547.873

СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 3-(4-БРОМФЕНАЦИЛ)ТИО-5H-[1,2,4]ТРИАЗИНО[5,6-b]ИНДОЛА

А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким

Осуществлен синтез 3-(4-бромфенацил)тио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола и установлено, что под действием концентрированной серной кислоты происходит его циклодегидратация с образованием 3-(4-бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индола.

Ключевые слова: 3-(4-бромфенацил)тио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол; гетероциклизация, 3-(4-бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индол.

Введение

Известно, что 2,3-дифенил[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индол оказывает высокое антигипоксическое, антиэкссудативное и антипролиферативное действие и является более эффективным, чем индометацин [1]. Это позволяет предполагать, что и другие производные тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индола также будут обладать высокой биологической активностью.

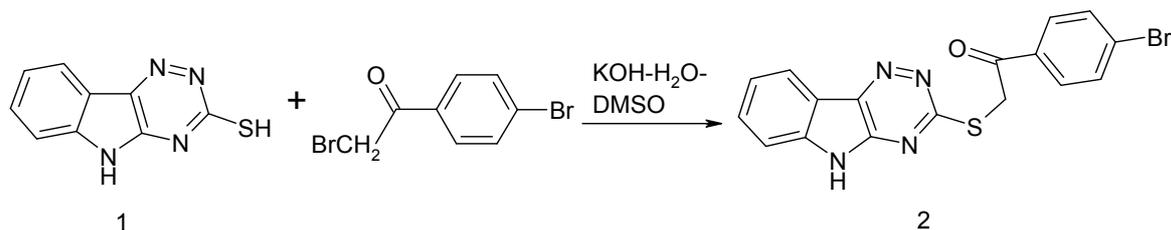
Синтез 2,3-дифенил[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индола осуществлен взаимодействием 3-бензоилфенилметилтио-1,2,4-триазино[5,6-b]индола с полифосфорной кислотой при температуре 150 °С и структура его подтверждена данными ИК и УФ спектров [2]. В литературе известен также синтез 3-метил[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индола, который получен двумя различными способами. Один из способов представляет собой внутримолекулярную циклизацию 3-пропаргилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола под действием раствора щелочи при нагревании [3]. Второй способ заключается в галогенциклизации 3-аллилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола и последующем дегидрогалогенировании иодида 3-иодметил-2,3-дигидро-10H-[1,3]тиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-b]индолия под действием карбоната натрия [4].

Целью данной работы является синтез 3-(4-бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-b]индола циклодегидратацией 3-(4-бромфенацил)тио[1,2,4]триазино[5,6-b]индола.

Обсуждение результатов

В работе [2] 3-(бензоилфенилметил)тио-1,2,4-триазино[5,6-b]индол получен взаимодействием 3-меркапто-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола (1) с 2-бром-1,2-дифенилэтаном (α -бром- α -фенилацетофенон) в безводном спирте при кипячении с обратным холодильником. Синтез соединения 1 из тиосемикарбазона изатина в различных условиях описан в работе [5].

Нами впервые осуществлено взаимодействие соединения 1 с 2-бром-1-(4-бромфенил)этаном (α -бром-4-бромацетофенон, *para*-бромфенацилбромидом) в ДМСО в присутствии KOH (суперосновная среда) и при этом получен 3-(4-бромфенацил)тио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол (2):



Краткие сообщения

В ИК-спектре соединения 2 имеется полоса колебаний карбонильной группы при 1691 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H (рис. 1) протоны SCH_2 группы образуют синглет при 4,96 м.д. Сигналы протонов H'_2 и H'_6 находятся в более слабом поле, чем протоны H'_3 и H'_5 , что, по-видимому, обусловлено влиянием электроноакцепторной карбонильной группы. Отнесение сигналов осуществлено путем сопоставления с теоретическим спектром ЯМР ^1H соединения 2, который был рассчитан нами с помощью программы ACD/Labs HNMR Databases.

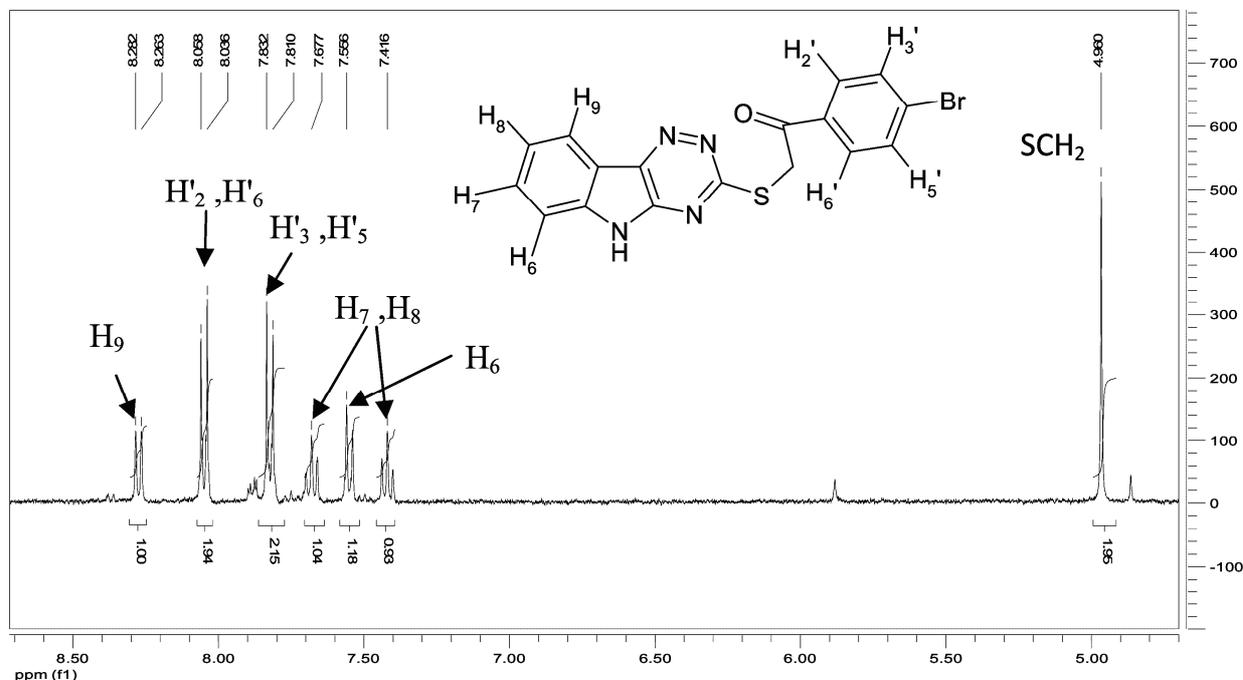


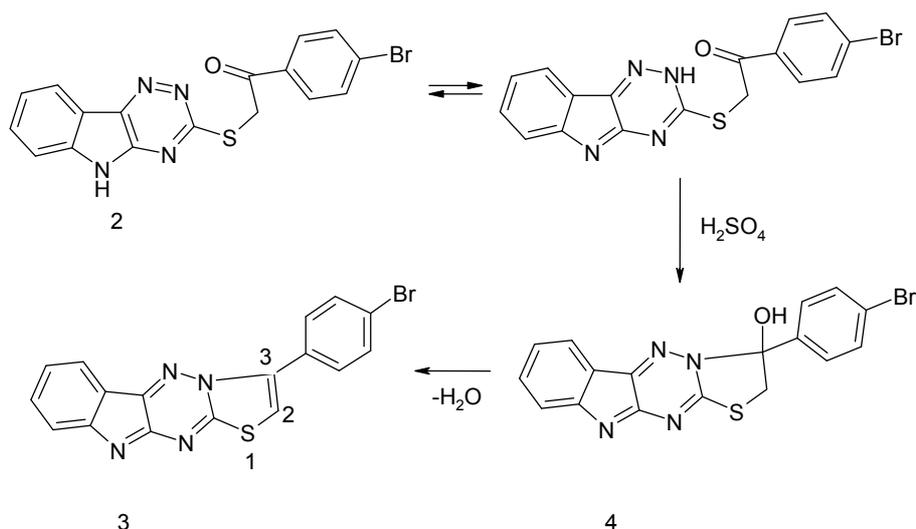
Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H 3-(4-бромфенил)тио[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола

Соответствующие химические сдвиги протонов теоретического и экспериментального спектров близко совпадают (разница не более 0,36 м.д.) и приведены в табл. 1. Следует отметить, что сигналы всех протонов за исключением протона H_6 в экспериментальном спектре расположены в более слабом поле по сравнению с расчетным.

Таблица 1
Химические сдвиги расчетного и экспериментального спектров ЯМР ^1H
3-(4-бромфенил)тио[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола

Протон	δ , м.д.	
	Расчет	Эксперимент
SCH_2	4,89	4,96
H_7	7,30	7,42
H_8	7,59	7,67
H'_3, H'_5	7,75	7,83
H_6	7,92	7,56
H'_2, H'_6	7,97	8,03
H_9	8,06	8,28

Нами впервые осуществлена циклодегидратация соединения 2 под действием концентрированной серной кислоты. По аналогии с циклизацией 3-(бензоилфенилметил)тио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолом мы считаем, что реакция протекает с участием атома N-2 и с образованием 3-(4-бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола (3):



Реакция очевидно протекает через внутримолекулярное присоединение по карбонильной группе с образованием 3-(4-бромфенил)-2,3-дигидро-[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-ол (4) и его последующую дегидратацию.

Попытки осуществить гетероциклизацию соединения 2 при кипячении его в водном растворе щелочи или в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия не привели к образованию соединения 3.

В спектре ЯМР ^1H (рис. 2) соединения 3 в отличие от соединения 2 отсутствует сигнал протонов SCH_2 группы и присутствует сигнал протона H_2 , который образует синглет при 7,90 м.д. Следует отметить, что химические сдвиги протонов H'_2 , H'_6 , H'_3 , H'_5 бромфенильного кольца очень близки и происходит их наложение, а также наложение сигналов протонов H_7 и H_6 . Это можно объяснить удлинением цепи сопряжения по сравнению с соединением 2 за счет появления тиазольного цикла. Отнесение сигналов проведено путем сопоставления с теоретическим ЯМР ^1H спектром соединения 3, рассчитанного с помощью программы ACD/Labs HNMR Databases.

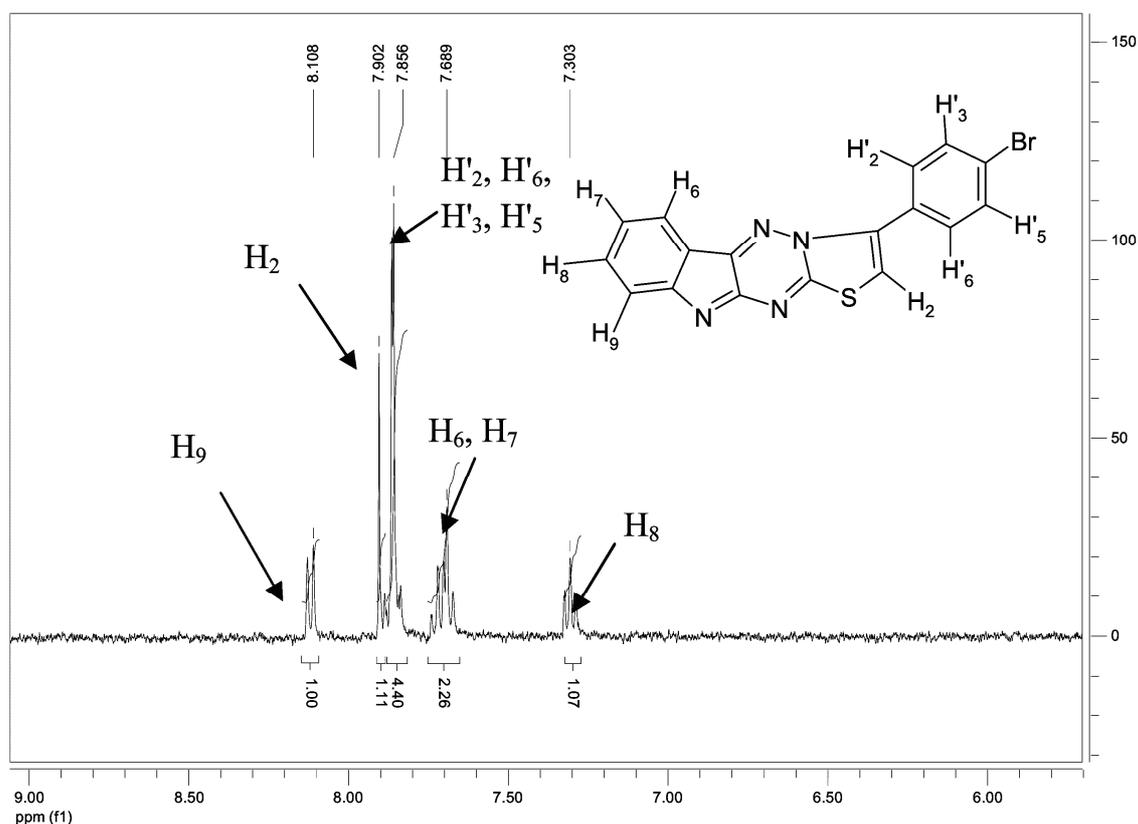


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 3-(4-бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола

Краткие сообщения

В отличие от соединения 2, разница расчетного и экспериментального химических сдвигов (табл. 2) для некоторых протонов значительна. Так, для протона Н₂ она составляет 1,78 м.д., а для протонов Н'₂, Н'₆, Н₈, Н₇ – 0,43–0,60 м.д.

Таблица 2
Химические сдвиги расчетного и экспериментального спектров ЯМР ¹Н
3-(4-бромфенацил)тио[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола

Протон	δ, м.д.	
	Расчет	Эксперимент
Н ₂	6,12	7,90
Н ₇	7,10	7,69
Н ₈	7,84	7,30
Н' ₃ , Н' ₅	8,04	7,86
Н ₆	8,06	7,69
Н ₉	8,15	8,13
Н' ₂ , Н' ₆	8,29	7,86

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹Н раствора вещества в ДМСО-*d*₆ получены на спектрометре Bruker (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. ИК спектры сняты на спектрофотометре Varian 800FT-IR Scimitar Series.

3-(4-Бромфенацил)тио-5Н-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (2). К смеси 0,114 г (0,6 ммоль) соединения 3 и 0,024 г (0,6 ммоль) в 10 мл ДМСО добавляют 0,157 г (0,6 ммоль) *n*-бромфенацилбромида. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч. Затем добавляют 50 мл воды. Выпавший осадок желтого цвета, отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из водного ДМФА. Выход 0,223 г (99 %). Т. пл. 130 °С.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 1691 (С=О). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц): 4,96 (2 Н, с, SCH₂); 7,42 (1Н, т., *J*_{6,7}=7,96; *J*=7,41, Н₇); 7,56 (1Н, д., *J*_{6,7}=7,96, Н₆); 7,68 (1Н, т., *J*_{8,9}=8,05; *J*=7,24, Н₈); 7,83 (2Н, д., *J*=8,59, Н'₃, Н'₅); 8,03 (2Н, д., *J*=8,59, Н'₂, Н'₆); 8,28 (1Н, д., *J*_{8,9}=8,05, Н₉).

3-(4-Бромфенил)[1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (3). Раствор 0,200 г (0,5 ммоль) соединения 1 в 2 мл конц. серной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение суток. Затем при охлаждении добавляют 15 мл воды и нейтрализуют насыщенным раствором NaOH. Образующийся красный осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из водного ДМФА. Выход 0,057 г (30 %). Т. пл. >200 °С.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц): 7,30 м.д. (1Н, т., *J*_{8,9}=7,56; *J*=6,54, Н₈); 7,69 (2Н, м, Н₇); 7,86 (4Н, м, Н'₂, Н'₃, Н'₅, Н'₆); 7,90 (1Н, с, SCH=); 8,13 (1Н, д., *J*_{8,9}=7,56, Н₉).

Литература

1. Томчин, А.Б. Производные тиомочевины и тиосемикарбазида. Строение, превращения и фармакологическая активность. III. Антигипоксическое и противовоспалительное действие производных 1,2,4-триазино[6,5-*b*]индола / А.Б. Томчин, О.Ю. Урюпов, А.В. Смирнов. // Химико-фармацевтический журнал. – 1997. – Вып. 31, № 12. – С. 6–11.
2. Томчин, А.Б. Семикарбазоны и тиосемикарбазоны гетероциклического ряда. Производные 1,2,4-триазиноиндола с конденсированным имидазольным, тиазольным или триазольным кольцом // Журнал Органической Химии. – 1982. – Т. XVIII, вып. 6. – С. 1272–1280.
3. Ким, Д.Г. Новый синтез [1,3]тиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индольной системы / Д.Г. Ким, А.В. Журавлёва // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – № 10. – С. 1590–1592.
4. Ким, Д.Г. Галогенциклизация 3-аллилтио-5Н-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола / Д.Г. Ким, А.В. Журавлёва // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 7. – С. 1107–1109.
5. Производные тиомочевины и тиосемикарбазида. Строение, превращения и фармакологическая активность. 10. Синтез, фармакологические и фармакокинетические свойства нового антигипоксанта и антисурдитанта томпаслина. / А.Б. Томчин, Л.В. Пастушенков, А.Л. Пастушенков и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 5. – С. 14–23.

Поступила в редакцию 28 декабря 2012 г.

SYNTHESIS AND HETEROCYCLIZATION OF 3-(4-BROMOPHENACYL)THIO-5H-[1,2,4]TRIAZINO[5,6-*b*]INDOLE

Synthesis of 3-(4-bromophenacyl)thio-5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole has been carried out. It has been established that it undergoes cyclodehydration under concentrated sulfuric acid to give 3-(4-bromophenacyl)[1,3]thiazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole.

Keywords: 3-(4-bromophenacyl)thio-5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole, heterocyclization, 3-(4-bromophenacyl)[1,3]thiazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-*b*]indole.

Rybakova Anastasia Vladimirovna – Lecturer, Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South-Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рыбакова Анастасия Владимировна – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zhurav666@rambler.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South-Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2000) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

2. Структура статьи: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), Ф.И.О. авторов, текст рукописи. Текст должен содержать: введение, экспериментальную часть или методику исследования, обсуждение результатов, заключение, литературу. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003; названия статей в периодических изданиях указывать не обязательно.

3. Рисунки должны быть чёрно-белыми, вставлены в текст статьи. Графики должны быть выполнены в редакторах Excel, Origin или Corel Draw, структурные формулы – в редакторе ChemWin, математические формулы – средствами редакторов, встроенных в MS Word. Фотографии и графики должны быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье; файлы графиков должны быть в формате редакторов, в которых они были созданы. Разрешение фотографий – не менее 300 dpi.

4. Параметры документа MS Word: поля: зеркальные, верхнее – 23 мм, нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. Межстрочный интервал – одинарный. Шрифты: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), масштаб 100 %, абзацный отступ 0,7 см. Нумерация страниц – отсутствует. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

5. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ серии «Химия»: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Химический факультет, корпус 1а, Авдину Вячеславу Викторовичу. Адрес электронной почты: avdin@susu.ru.

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ (www.susu.ac.ru), следуя ссылкой: «Наука», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия
«ХИМИЯ»

2013, том 5, № 1

Компьютерная верстка С.В. Буновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 10.01.2013. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,04. Тираж 500 экз. Заказ 1/5.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.