

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

11-12 апреля 2011 г.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.667'311'131-143:544.653.2/.3

### РАСЧЕТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ Tm(III)/Tm(II) В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

КОЛЕСНИЧЕНКО Е. В.<sup>1</sup>, НОВОСЕЛОВА А. В.<sup>1,2</sup>, СМОЛЕНСКИЙ В. В.<sup>2</sup>

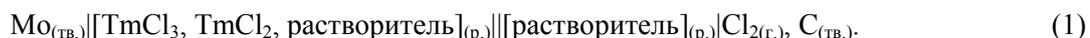
<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Расплавленные соли и, особенно, расплавленные хлориды щелочных металлов являются удобными средами для проведения селективного растворения и осаждения металлов. Существование широкого спектра расплавов солей и их смесей с различным катионным и анионным составом дает реальную возможность подобрать растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных задач.

Для создания замкнутого топливного цикла по переработке отработавшего ядерного топлива необходимо знание электрохимических и термодинамических свойств лантаноидов и актиноидов для их эффективного разделения.

Цель данных исследований заключалась в создании математической модели для расчета окислительно-восстановительных потенциалов Tm(III)/Tm(II) в хлоридных расплавах неизвестного состава при заданной температуре. Для этого была измерена электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента:



Для работы использовали хлориды натрия, калия и цезия квалификации ХЧ. Предварительно их длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке методом направленной кристаллизации. Исследуемый расплав готовили непосредственно при проведении эксперимента, сплавляя заданное количество соли-растворителя с трихлоридом тулия. В опытах использовали трехэлектродную ячейку. В качестве индифферентного материала для рабочего электрода использовали молибден. Электрод погружали в исследуемый расплав, находящийся в тигле из спеченного оксида бериллия. Для удаления воздуха из пор материала тигля он был заранее пропитан солью-растворителем при вакуумировании. В качестве противоиэлектрода применяли стеклоуглерод марки СУ-2000, который помещали в кварцевую капсулу с растворителем, который был отделен от ключевого расплава асбестовой диафрагмой. Все измерения осуществляли относительно хлорного электрода сравнения. Опыты проводили в атмосфере очищенного от следов кислорода и влаги аргона. Собранную ячейку вакуумировали до остаточного давления 1,3÷2,7 Па, которое контролировали по вакуумметру ионизационно-термопарному (ВИТ-2). Далее в ячейку подавали очищенный аргон.

Для исследований использованы следующие методы: гальваностатическая потенциометрия и потенциометрия при нулевом токе. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 30 (Eco-Chimie) с программным обеспечением версии 4.9. Исходную соль, содержащую трихлорид тулия, электрохимически восстанавливали до дихлорида, концентрацию которого рассчитывали, исходя из пропущенного через исследуемую систему количества электричества ( $Q$ ). Его контролировали в ходе опыта с помощью потенциостата-гальваностата. За достоверные принимали такие значения ЭДС, которые при заданной температуре оставались постоянными в пределах  $\pm 1$  мВ, по крайней мере, в течение получаса.

Полученные на молибденовом индикаторном электроде температурные зависимости условного стандартного потенциала  $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$  прямолинейны во всем изученном интервале температур. Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, описываются следующими уравнениями:

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(3,742 \pm 0,006) + (105,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001, \text{ В} \quad (\text{NaCl-KCl-CsCl}) \quad (2)$$

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(3,756 \pm 0,013) + (104,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5} T \pm 0,003, \text{ В} \quad (\text{NaCl-2CsCl}) \quad (3)$$

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(4,029 \pm 0,03) + (124,0 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} T \pm 0,005, \text{ В} \quad (\text{CsCl}). \quad (4)$$

Эффективный радиус катионов щелочных металлов в расплавленных солевых смесях рассчитывали по уравнению:

$$r_{R^+} = \sum_{i=1}^N c_i r_i. \quad (5)$$

Экспериментальная зависимость условного стандартного потенциала  $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$  от величины ионного потенциала катиона соли-растворителя при 973 К представлена на рисунке и имеет вид:

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -3,321 + 8,24 \cdot 10^{-2} (z/r) \pm 0,001, \text{ В}. \quad (6)$$

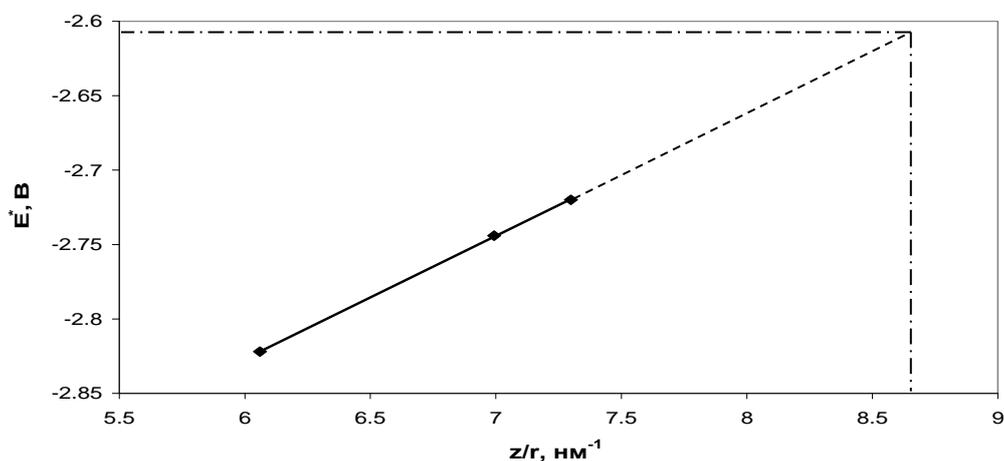


Рис. 1. Зависимость условного стандартного потенциала  $Tm(III)/Tm(II)$  от величины ионного потенциала ( $z/r$ ) среды в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973 К

Используя уравнение (6), можно оценить величину условного стандартного потенциала  $Tm(III)/Tm(II)$  в неизученном хлоридном расплаве. Например, для эквимольного расплава NaCl-KCl при 973 К величина  $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$  должна быть равна -2,607 В относительно хлорного электрода сравнения.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ТМ(III)/ТМ(II) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ NaCl-2CsCl

*КОЛТУНЕНКО А. Д.<sup>1</sup>, НОВОСЕЛОВА А. В.<sup>1,2</sup>, СМОЛЕНСКИЙ В. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Область применения редкоземельных металлов (РЗМ) необычайно широка: от стратегических ракетно-космических систем и вооружений, энергетики и электроники до медицинских и бытовых нужд. Без надежных справочных данных по термодинамическим свойствам РЗМ весьма затруднены совершенствование имеющихся и разработка новых технологий получения редких металлов и их сплавов.

В последние десятилетия для многих стран, включая Россию, остается актуальной проблема переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Перспективный способ утилизации отходов ядерных реакторов – их электрохимическая переработка в расплавленных солях. Существование широкого спектра расплавов индивидуальных солей и их смесей с различными катионными и анионными составами дает реальную возможность подобрать растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных радиохимических задач. Лантаноиды (Ln) присутствуют в высокоактивных отходах в качестве продуктов деления. Кроме того, они представляют собой нейтронные яды, поэтому при переработке ОЯТ их необходимо отделять от основных компонентов (U, Pu). Более того, химические и электрохимические свойства лантаноидов и актиноидов (An) очень близки, поэтому их разделение затруднительно. По этой же причине очень важно знать окислительно-восстановительные потенциалы An и Ln в расплавленных средах.

В настоящей работе представлены результаты измерений электродвижущей силы гальванического элемента в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl в интервале температур 833-983 К:

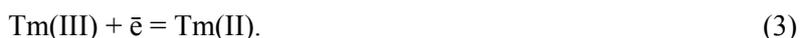


Экспериментальные значения, полученные на молибденовом индикаторном электроде в расплаве NaCl-2CsCl, показаны на рис. 1. В этой системе координат окислительно-восстановительный потенциал  $E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}$  линейно зависит от логарифма отношения концентраций трихлорида к дихлориду ( $\ln\{\text{Tm}^{3+}/[\text{Tm}^{2+}]\}$ ). Опытные величины  $E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}$  хорошо описываются линейным уравнением на доверительном уровне вероятности 0,95. Для температуры 843 К оно имеет следующий вид

$$E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}} = -(2,927 \pm 0,002) + (0,072 \pm 0,002) \ln\{\text{Tm}^{3+}/[\text{Tm}^{2+}]\} \pm 0,003, \text{ В}. \quad (2)$$

Здесь  $[\text{Tm}^{3+}]$  и  $[\text{Tm}^{2+}]$  – мольнодолевые концентрации ионов тулия разных степеней окисления.

Из предлогарифмического коэффициента определено число электронов ( $n$ ), принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления трихлорида тулия по реакции



Величина  $n$  составила  $1,01 \pm 0,01$ .

Полученная на молибденовом индикаторном электроде температурная зависимость условного стандартного потенциала  $E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}^*$  представлена на рис. 2. В интервале температур 833-983 К она является прямолинейной. Потенциалы возрастают с повышением температуры. Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, описываются уравнением

$$E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}^* = -(3,756 \pm 0,013) + (104,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5} \cdot T \pm 0,003, \text{ В.} \quad (4)$$

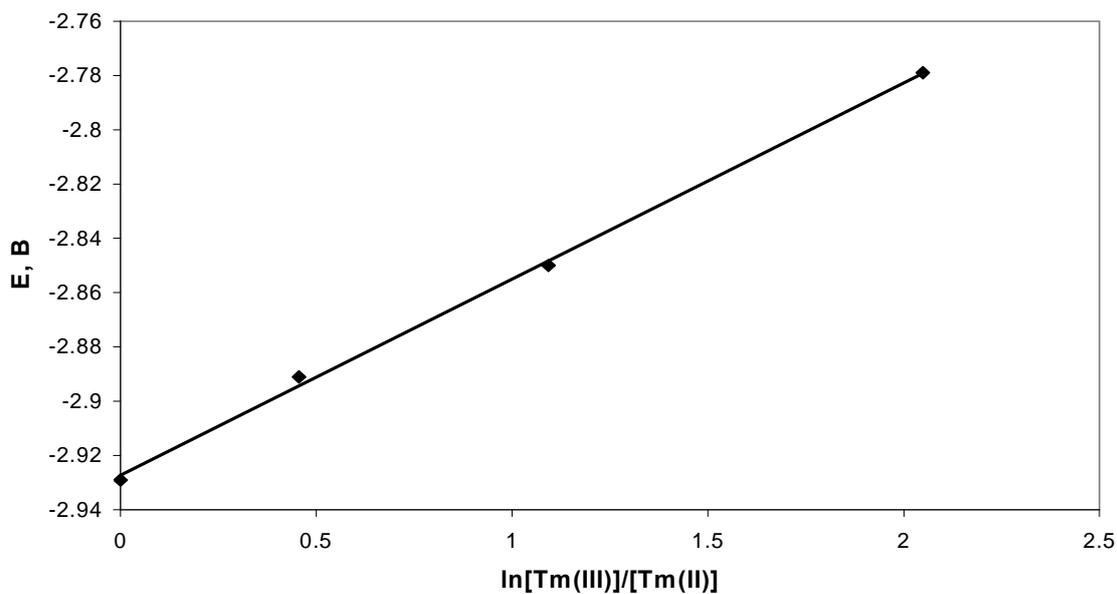


Рис. 1. Зависимость равновесного окислительно-восстановительного потенциала  $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$  от логарифма отношения концентраций  $[\text{Tm}^{3+}]$  и  $[\text{Tm}^{2+}]$  при 843 К в расплаве NaCl-2CsCl. Начальная концентрация  $[\text{Tm}^{3+}] = 4,98$  мол. %.

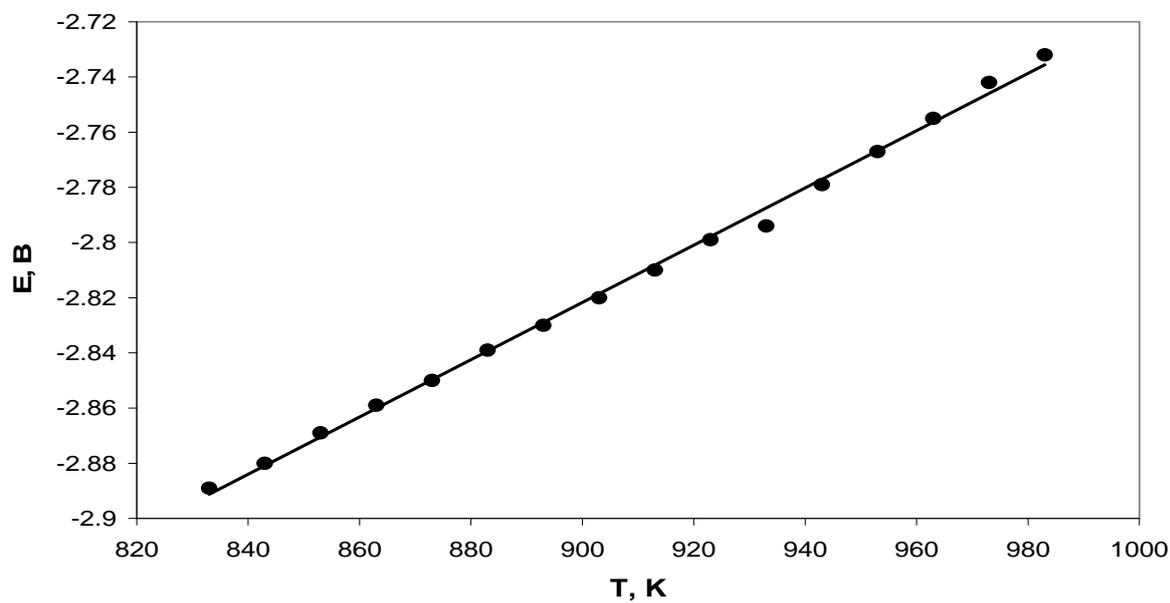


Рис. 2. Температурная зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциалов  $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$  в расплаве NaCl-2CsCl. Начальная концентрация  $[\text{Tm}^{3+}] = 4,98$  мол. %.

Из полученных величин  $E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}^*$  могут быть рассчитаны основные термодинамические характеристики реакции  $\text{TmCl}_{2(\text{p.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{r.})} \Leftrightarrow \text{TmCl}_{3(\text{p.})}$ .

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДОВ ТИТАНА С ЦЕРИЕМ И НЕОДИМОМ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ТЕПЛИНСКАЯ А. А., ПОТАПОВ А. М., ЛОГИНОВ Н. А.  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время обращается большое внимание на изучение поведения редкоземельных элементов. Представляет интерес изучить реакции хлоридов титана с церием в расплавах 3LiCl-2KCl, NaCl и KCl [1, 3].

В табл. 1 представлены температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов хлоридов титана и церия в расплавах 3LiCl-2KCl, NaCl и KCl по отношению к хлорному электроду сравнения, взятые из разных литературных источников. Уравнения  $E^*_{Me^{m+}/Me}$  рассчитаны для тех интервалов концентраций, в которых коэффициент активности сохраняет постоянное значение в пределах точности измерения эдс, равный 0,003-0,004 В, что позволяет в расчетах активность заменять концентрацией [2].

Таблица 1

Температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов хлоридов титана и церия в расплавах 3LiCl-2KCl, NaCl и KCl

Соль-растворитель	$E^*_{Ce^{3+}/Ce}$ , В [1]	$E^*_{Ti(II)/Ti}$ , В [2]	$E^*_{Ti(III)/Ti}$ , В [2]	$E^*_{Ti(IV)/Ti}$ , В [2]
3LiCl-2KCl	$-3,61+7,4 \cdot 10^{-4} T$	$-2,43+5,2 \cdot 10^{-4} T$	$-2,20+3,4 \cdot 10^{-4} T$	$-1,98+4,4 \cdot 10^{-4} T$
NaCl	$-3,766+9,87 \cdot 10^{-4} T$	$-2,42+5,1 \cdot 10^{-4} T$	$-2,19+3,4 \cdot 10^{-4} T$	$-2,02+4,6 \cdot 10^{-4} T$
KCl	$-3,926+10,45 \cdot 10^{-4} T$	$-2,60+6,0 \cdot 10^{-4} T$	$-2,33+3,7 \cdot 10^{-4} T$	$-2,09+3,8 \cdot 10^{-4} T$

$$3LiCl-2KCl \quad E^*_{Nd^{(III)}/Nd} = 3,595-6,58 \cdot 10^{-4} T, \text{ В};$$

$$NaCl-KCl \quad E^*_{Nd^{(III)}/Nd} = 3,58-6,6 \cdot 10^{-4} T, \text{ В}.$$

На основании приведенных данных рассчитаны уравнения температурных зависимостей условных констант равновесия реакций хлоридов, титана с церием в указанных солях-растворителях, представленных в табл. 2, которые возрастают в последовательности  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ - $TiCl_4$ .

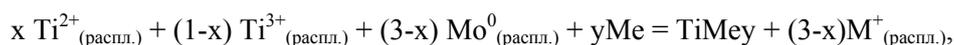
Таблица 2

Уравнения температурной зависимости условных констант равновесия реакций хлоридов титана с церием в различных солевых средах

№ п/п	Реакция	Соль-растворитель	$\lg K_p^* = \frac{A}{T} - B$	$K_{1100K}^*$
1	2	3	4	5
1.	$3TiCl_{2(распл)} + 2Ce_{(ТВ)} = 2CeCl_{3(распл)} + 3Ti_{(ТВ)}$ $\lg K_p^* = \frac{6 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{Ti(II)/Ti} - E^*_{Ce(III)/Ce})$	3LiCl-2KCl 673-973 NaCl 1090-1160 KCl 1090-1160	$\frac{35686}{T} - 6,653$ $\frac{40706}{T} - 14,425$ $\frac{40101}{T} - 13,458$	$9,957 \cdot 10^{32}_{(900K)}$ $2,352 \cdot 10^{22}$ $9,942 \cdot 10^{22}$

1	2	3	4	5
2.	$\text{TiCl}_3(\text{распл}) + \text{Ce}_{(\text{ТВ})} = \text{CeCl}_3(\text{распл}) + \text{Ti}_{(\text{ТВ})}$ $\lg K_p = \frac{3 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(III)/Ti}} - E^*_{\text{Ce(III)/Ce}})$	3LiCl-2KCl 673-973  NaCl 1090-1160  KCl 1090-1160	$\frac{21321}{T} - 6,048$ $\frac{23831}{T} - 9,783$ $\frac{24133}{T} - 10,207$	$4,385 \cdot 10^{17}_{(900\text{K})}$ $7,6128 \cdot 10^{11}$ $5,3962 \cdot 10^{11}$
3.	$3\text{TiCl}_4(\text{распл}) + 4\text{Ce}_{(\text{ТВ})} = 4\text{CeCl}_3(\text{распл}) + 3\text{Ti}_{(\text{ТВ})}$ $\lg K_p = \frac{12 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(IV)/Ti}} - E^*_{\text{Ce(III)/Ce}})$	3LiCl-2KCl 673-973  NaCl 1090-1160  KCl 1090-1160	$\frac{98589}{T} - 18,145$ $\frac{105605}{T} - 31,875$ $\frac{111048}{T} - 40,222$	$2,502 \cdot 10^{91}_{(900\text{K})}$ $1,3476 \cdot 10^{64}$ $5,3793 \cdot 10^{60}$
4.	$3\text{TiCl}_2(\text{распл}) + 2\text{Nd}_{(\text{ТВ})} = 2\text{NdCl}_3(\text{распл}) + 3\text{Ti}_{(\text{ТВ})}$ $\lg K_p = \frac{6 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(II)/Ti}} - E^*_{\text{Nd(III)/Nb}})$	3LiCl-2KCl 673-973  NaCl-KCl 1090-1160	$\frac{35323}{T} - 4,173$ $\frac{32359}{T} - 3,024$	$1,188 \cdot 10^{35}_{(900\text{K})}$ $2,473 \cdot 10^{26}$
5.	$\text{TiCl}_3(\text{распл}) + \text{Nd}_{(\text{ТВ})} = \text{NdCl}_3(\text{распл}) + \text{Ti}_{(\text{ТВ})}$ $\lg K_p = \frac{3 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(III)/Ti}} - E^*_{\text{Nd(III)/Nb}})$	3LiCl-2KCl 673-973  NaCl-KCl 1090-1160	$\frac{21094}{T} - 4,809$ $\frac{20262}{T} - 4,688$	$3,556 \cdot 10^{18}_{(900\text{K})}$ $1,282 \cdot 10^{23}$
6.	$3\text{TiCl}_4(\text{распл}) + 4\text{Nd}_{(\text{ТВ})} = 4\text{NdCl}_3(\text{распл}) + 3\text{Ti}_{(\text{ТВ})}$ $\lg K_p = \frac{12 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(IV)/Ti}} - E^*_{\text{Nd(III)/Nb}})$	3LiCl-2KCl 673-973  NaCl-KCl 1090-1160	$\frac{97682}{T} - 13,186$ $\frac{92540}{T} - 18,75$	$2,242 \cdot 10^{95}_{(900\text{K})}$ $2,384 \cdot 10^{65}$

Необходимо отметить, что в равновесии с титаном в солевом расплаве находятся ионы Ti(II), Ti(III) и Ti(IV), причем доля последних ничтожна. В реакциях с образованием сплавов (с более положительными металлами) или кислородом воздуха необходимо учитывать наличие в расплаве  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , а также атомов щелочного металла. Процессы могут протекать следующим образом:



где M – металл; TiMe<sub>y</sub> – сплав положительного металла с титаном.



где TiO – оксид титана (II) или оксид титана (IV) TiO<sub>2</sub>.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Николаева Е. В., Хохлов В. А. Термодинамика реакций образования хлоридов лантанидов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Расплавы. – 2004. – № 4. – С. 24-44.
2. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука, 1973.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3-х т. / под редакцией акад. РАН Н. П. Лякишева. – М: Машиностроение, 1996.

## РЕАКЦИИ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ГАФНИЕМ В РАСПЛАВЕ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

ШИШКИНА М. А.<sup>1</sup>, НОВОСЕЛОВА А. В.<sup>1,2</sup>, ЛОГИНОВ Н. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Гафний в настоящее время находит все большее применение в современной технике, поскольку возникает потребность в получении сплавов, а также его взаимодействии с хлоридами различных металлов, наибольший интерес более положительные.

Одним из способов получения гафния является электролит расплавленных хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы гафния различных степеней окисления. Представляет интерес изучить взаимодействие расплавов, содержащих ионы различных металлов с гафнием в расплаве NaCl-KCl.

В табл. 1 приведены уравнения условных стандартных электродных потенциалов по отношению к хлорному электроду сравнения в расплаве NaCl-KCl [1]. На основании представленных данных рассчитаны условные константы равновесия реакций взаимодействия хлоридов (табл. 1), температурные зависимости которых представлены в табл. 2. Наибольшие значения  $K_p^*$  у реакций хлоридов молибдена, рения и вольфрама.

Таблица 1

Уравнения условных стандартных электродных потенциалов по отношению к хлорному электроду сравнения в расплаве NaCl-KCl

№ п/п	$E^*_{Me^{m+}/Me}, В$	$E^*_{Me^{m+}/Me}, В$
1.	$E^*_{V(II)/V} = -2,269 + 6,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [2]	$E^*_{Hf(III)/Hf} = -2,65 + 7,0 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]
2.	$E^*_{Nb(II)/Nb} = -1,842 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [3]	$E^*_{Cr(II)/Cr} = -1,921 + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [4]
3.	$E^*_{Mo(II)/Mo} = -1,32 + 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]	$E^*_{Ti(IV)/Ti} = -2,05 + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]
4.	$E^*_{Mo(III)/Mo} = -1,53 + 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]	$E^*_{Re(IV)/Re} = -0,903 + 5,61 \cdot 10^{-4} \cdot T$
5.	$E^*_{W(IV)/W} = -1,282 + 5,8 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]	$E^*_{Cu(II)/Cu} = -1,016 + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [5]
6.	$E^*_{Hf(IV)/Hf} = -2,80 + 7,8 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [1]	

Таблица 2

Температурные зависимости условных констант равновесия реакций хлоридов указанных металлов с металлическим гафнием в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl

№ п/п	Реакция	$\lg K_n^* = \frac{A}{T} \pm B$
1	2	3
1.	$VCl_2(\text{распл}) + Hf(\text{ТВ}) = HfCl_2(\text{распл}) + V(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{V(II)/V} - E^*_{Hf(II)/Hf})$	$\frac{3841}{T} - 0,1008$
2.	$NbCl_2(\text{распл}) + Hf(\text{ТВ}) = HfCl_2(\text{распл}) + Nb(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{Nb(II)/Nb} - E^*_{Hf(II)/Hf})$	$\frac{8145}{T} - 0,302$

1	2	3
3.	$\text{MoCl}_2(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_2(\text{распл}) + \text{Mo}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Mo(II)/Mo}} - E^*_{\text{Hf(II)/Hf}})$	$\frac{13407}{T} - 2,016$
4.	$2\text{MoCl}_3(\text{распл}) + 3\text{Hf}(\text{ТВ}) = 3\text{HfCl}_2(\text{распл}) + 2\text{Mo}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{6 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Mo(III)/Mo}} - E^*_{\text{Hf(III)/Hf}})$	$\frac{33871}{T} - 6,35$
5.	$\text{TiCl}_4(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_4(\text{распл}) + \text{Ti}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{4 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(IV)/Ti}} - E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}})$	$\frac{15121}{T} - 8,67$
6.	$\text{WCl}_4(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_4(\text{распл}) + \text{W}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{4 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{W(IV)/W}} - E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}})$	$\frac{30605}{T} - 4,03$
7.	$\text{ReCl}_4(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_4(\text{распл}) + \text{Re}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{4 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Re(IV)/Re}} - E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}})$	$\frac{38246}{T} - 4,415$
8.	$\text{CrCl}_2(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_2(\text{распл}) + \text{Cr}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Cr(II)/Cr}} - E^*_{\text{Hf(II)/Hf}})$	$\frac{7349}{T} - 3,528$
9.	$\text{CuCl}_2(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_2(\text{распл}) + \text{Cu}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Cu(II)/Cu}} - E^*_{\text{Hf(II)/Hf}})$	$\frac{16472}{T} - 3,528$
10.	$2\text{TiCl}_2(\text{распл}) + \text{Hf}(\text{ТВ}) = \text{HfCl}_4(\text{распл}) + 2\text{Ti}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{4 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(II)/Ti}} - E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}})$	$\frac{5847}{T} - 4,436$
11.	$4\text{TiCl}_3(\text{распл}) + 3\text{Hf}(\text{ТВ}) = 3\text{HfCl}_4(\text{распл}) + 4\text{Ti}(\text{ТВ})$ $\lg K_p^* = \frac{12 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E^*_{\text{Ti(III)/Ti}} - E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}})$	$\frac{33871}{T} - 26,008$

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука, 1973. – 247 с.
- Сашинина О. А., Школьников С. Н., Баймаков А. Н. Исследование электрохимического поведения ванадия в расплавленных хлоридах щелочных металлов // ЖПХ, 1986. – Т. 59. – № 5. – С. 118-119.
- Красильников М. Т., Ивановский Л. Е. Равновесие металлического ниобия с его ионами в расплаве KCl, NaCl и их эквимольной смеси // Тр. Института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1971. – Вып. 17. – С. 66-76.
- Потапов А. М., Логинов Н. А. Константа комплексообразования и коэффициент активности дихлорида хрома в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Расплавы. – 2000. – № 4. – С. 67-74.
- Flengas S. N., Ingraham I. R. Electromotive force series of metals in fused salt and activities of metal chlorides in 1:1 molar KCl-NaCl solutions // J. Electrochem. Soc. – 1959. – V. 106. – № 8. – P. 84-91.

## СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ NaCl – MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O

КАЗАНЦЕВА Г. А., ЮСУПОВ А. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Сырьем для производства магнезии могут служить хлормagneйные растворы – отходы химической промышленности и рапа природных соляных озер. Первая стадия обезвоживания данного хлормagneйного сырья приводит к образованию продуктов гидролиза состава  $m\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_{2-n}(\text{OH})_n$  [1, 2]. При изучении равновесия системы NaCl – MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O установлено, что в продуктах гидролиза, получающихся при температурах 250-450 °С,  $m = 0,18$  и  $0,5$ , что отвечает содержанию NaCl 15 и 33,3 мол. %,  $n$  меняется от 1 до 0,03 и от 1 до 0,006, соответственно, в зависимости от концентрации HCl и H<sub>2</sub>O в газовой фазе.

Дальнейшее обезвоживание сырья может быть проведено нагреванием на воздухе до расплавления, поэтому необходимо знать свойства продуктов гидролиза, их поведение при нагревании на воздухе. Для этого продукты гидролиза  $m\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_{2-n}(\text{OH})_n$ , полученные по методике [1, 2], подвергали термогравиметрическому анализу. Навеску 0,5-1 г нагревали на воздухе, влажность которого составляла 2 % H<sub>2</sub>O, со скоростью 4,5-5 град/мин от 20 до 700 °С. Для расшифровки природы эффектов продукты гидролиза нагревали до температур максимального развития эффектов и быстро охлаждали. Отобранные пробы подвергали химическому анализу на ионы Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>. MgO и MgOHCl определяли по методике [3].

В результате исследований установлено, что дериватограммы продуктов гидролиза при  $n$ , равном 1, и  $m=0,18$  и  $0,33$ , имеют один эндотермический эффект, что свидетельствует о постоянстве состава данного соединения, а дериватограммы продуктов гидролиза с меньшим содержанием ионов OH<sup>-</sup> ( $n<1$ ) имеют 5 эндотермических эффектов.

Продукты гидролиза с  $n<1$  гигроскопичны, в отличие от продуктов гидролиза с постоянным содержанием ионов OH<sup>-</sup> ( $n = 1$ ). Первые три эффекта при температурах 100-280 °С соответствуют ступенчатому удалению кристаллизационной воды с одновременным дополнительным гидролизом продукта.

Дальнейшее нагревание выше 300 °С приводит к разложению продуктов гидролиза  $m\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_{2-n}(\text{OH})_n$ . Распад сопровождается образованием и плавлением хлоридов магнезии и натрия. Продукты гидролиза  $m\text{NaCl}\cdot\text{MgOHCl}$  распадаются при 430-498 °С, а продукты гидролиза с  $n<1$  – при более низких температурах (408-447 °С). При температурах 460-554 °С, соответствующих последнему эффекту на дериватограммах соединений с  $n<1$ , значительно увеличивается содержание оксида магнезии в продуктах распада, что происходит вследствие взаимодействия хлорида магнезии с кислородом воздуха. На дериватограммах продуктов гидролиза с  $n=1$  данного превращения не наблюдали.

Степень гидролиза продукта с  $n=1$  возрастает при нагревании ~ в 1,5 раза за счет термического разложения MgOHCl до MgO и MgCl<sub>2</sub>, а степень гидролиза продуктов с  $n<1$  возрастает в большее число раз вследствие взаимодействия хлорида магнезии с водой и кислородом воздуха.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить температуры распада и плавления, отношение к влаге и кислороду воздуха продуктов гидролиза, образующихся в системе NaCl – MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орехова А. И., Соколова Г. А., Савинкова Е. И. и др. Исследование системы NaCl – MgCl<sub>2</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O в равновесных условиях // ЖПХ. – 1982. – № 1. – С. 129-133.
2. Орехова А. И., Савинкова Е. И., Соколова Г. А. и др. Исследование продуктов обезвоживания кристаллогидратов хлорида магнезии, содержащих NaCl в условиях равновесия // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1982. – № 2. – С. 128-129.
3. Савинкова Е. И., Лелекова Р. П., Браяловская В. Л. Определение продуктов гидролиза карналлита (MgO и MgOHCl) алкаиметрическим титрованием // Деп. в ВНИИТИ 9 апр. 1976. № 1127-76 (78), 6.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВАРИАНТОВ СЕЛЕКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

*САВВИНОВА А. А., РАЗНИЦИНА А. Л.*

ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

*ПОНОМАРЕНКО А. А., КРАСИКОВ С. А.*

Институт металлургии УрО РАН

Целью настоящей работы\* была теоретическая оценка возможностей разделения титана, ниобия, ванадия, марганца при металлургической переработке титаномagnetитов [1-4] с использованием метода компьютерного термодинамического моделирования [5, 6]. При этом также рассматривался вариант получения титановых сплавов при переработке шлаков.

В качестве объекта исследования был выбран титаномagnetитовый концентрат обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения, состава, %: 1,5 –  $Al_2O_3$ ; 1,5 –  $CaO$ ; 0,7 –  $MgO$ ; 1,4 –  $SiO_2$ ; 16,0 –  $TiO_2$ ; 39,0 –  $FeO$ ; 35,5 –  $Fe_2O_3$ ; 1,9 –  $MnO$ ; 0,5 –  $V_2O_5$ ; 0,5 –  $Nb_2O_5$ ; 0,4 –  $P_2O_5$ ; 0,5 –  $K_2O$ ; 0,6 –  $Na_2O$ . Термодинамическую оценку карботермического твердофазного восстановления концентрата и затем алюминотермического восстановления образующегося титансодержащего шлака проводили с использованием программного пакета HSC-6.1 [9].

При моделировании карботермического процесса расчеты выполняли для интервала температур 100-1800 °С, давления 1 атм и изменения массового отношения углерода к концентрату (расхода) от 0,5 до 30,5 мас. %. Учитывалось также, что железо и титан в концентрате могут находиться в соединениях  $Fe_2TiO_4$  и  $FeTiO_3$ .

Изучение влияния расхода углерода при температуре 1200 °С показало, что марганец практически полностью переходит в металлическую фазу даже при добавках углерода к концентрату менее 5 мас. %, а железо и ниобий при  $C$  : концентрат, равном 15 и 20 мас. %, соответственно. Извлечение ванадия с ростом расхода углерода от 20 до 30 мас. % увеличивалось от 51,7 до 93,9 %, что сопровождалось также ростом извлечения титана в металл от 0,2 до 4,9 %.

Выполненные термодинамические расчеты выявили, что при карботермическом восстановлении концентрата вышеуказанного состава наиболее оптимальными условиями отделения железа, ниобия, ванадия, марганца от титана, видимо, могут быть температуры 1200-1250 °С и соотношения  $C$  : концентрат, равные 20-25 мас. %. После последующего переплава металлизированного концентрата с добавками оксида кальция может быть получен шлак, содержащий, мас. %: 28,16 –  $TiO_2$ ; 9,87 –  $Ti_2O_3$ ; 20,32 –  $Ti_3O_5$ ; 0,58 –  $TiO$ ; 0,39 –  $FeO$ ; 0,04 –  $Fe_2TiO_4$ ; 5,42 –  $SiO_2$ ; 0,03 –  $V_2O_3$ ; 0,01 –  $VO_2$ ; 0,03 –  $NbO_2$ ; 5,82 –  $Al_2O_3$ ; 22,49 –  $CaO$ ; 2,72 –  $MgO$ ; 1,83 –  $K_2O$ ; 2,33 –  $Na_2O$ . Так как суммарное содержание оксидов титана в шлаке составляет около 60 мас. %, то при его переработке может быть рассмотрен вариант с получением сплавов на основе  $Ti-Al$ .

Термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления титансодержащего шлака, как и при анализе карботермического процесса, выполняли для интервала температур 100-1800 °С и давления 1 атм, а изменение отношения алюминия к шлаку рассматривали в интервале от 0,5 до 45,5 мас. %. Влияние расхода алюминия на распределение элементов между металлом и вторичным шлаком изучали при наиболее

---

\* Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Выполненные расчеты проводились на оборудовании ЦКП «УРАЛ-М» ИМЕТ УрО РАН.

приемлемой по технологическим параметрам (вязкость, температура плавления продуктов плавки и др.) температуре 1600 °С [7].

При увеличении соотношения алюминий-шлак до 15,5 мас. % наблюдается коллективное восстановление титана и кремния. Это возможно вследствие того, что кремний обладает большим сродством к образованию интерметаллических соединений с титаном ( $TiSi_2$ ,  $TiSi$ ), чем алюминий [9], а алюминотермическое восстановление титана до металла с нулевой степенью окисления при температурах более 1000 °С термодинамически невозможно. При этом также вероятно параллельное восстановление остаточного количества оксидов железа и ванадия до соединений  $FeSi$ ,  $V_5Si_3$  и  $VSi_2$ . Образование интерметаллидов  $TiAl$  и  $TiAl_3$  происходит при расходе алюминия более 15,5 мас. %. Соответственно, в зависимости от задач алюминотермической плавки шлака может быть реализовано или коллективное восстановление с получением сплавов на основе  $Ti-Si-Al$ , пригодных для использования в ферросплавном производстве [8], или селективный вариант с последовательным выделением сначала сплавов на основе  $Ti-Si$ , а затем сплавов на основе  $Ti-Al$ . При этом в сплав  $Ti-Si$  перейдет около 11  $Ti$  %, а вторичный шлак будет иметь состав, мас. %: 0,18 –  $TiO_2$ ; 1,93 –  $Ti_2O_3$ ; 0,02 –  $Ti_3O_5$ ; 38,56 –  $TiO$ ; 0,01 –  $SiO_2$ ; 32,22 –  $Al_2O_3$ ; 20,73 –  $CaO$ ; 2,51 –  $MgO$ ; – 1,69 –  $K_2O$ ; 2,15 –  $Na_2O$ .

Таким образом, при использовании метода термодинамического моделирования рассмотрены возможности отделения от титана железа, марганца, ниобия и ванадия при карботермическом твердофазном восстановлении на примере титаномагнетитового концентрата обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения. Выявлено, что при температурах 1200-1250 °С и соотношениях  $C$  : концентрат, равных 20-25 мас. %, железо и марганец могут быть практически на 100 % переведены в виде карбидных соединений в металлическую фазу, а ниобий и ванадий на 96-99 и 92-99 %, соответственно. Переход титана в металл в виде карбидов при этих условиях не будет превышать 2 %, а оставшаяся его часть останется в оксидной фазе.

Термодинамическая оценка взаимодействия с алюминием шлака, образующегося после переплава металлизированного концентрата, показала, что в зависимости от расхода  $Al$  может быть реализовано или коллективное восстановление этого шлака с получением сплавов на основе  $Ti-Si-Al$  или селективное выделение сплавов сначала на основе  $Ti-Si$ , а затем на основе  $Ti-Al$ . При этом содержание титана в сплавах  $Ti-Al$  может составлять 40-55 %, и извлечение титана в металл из вторичного шлака достигать 80 %. Образующийся после алюминотермической обработки конечный шлак может быть направлен на производство высокоглиноземистого цемента.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резниченко В. А., Палант А. А., Соловьев В. И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1988. – 294 с.
2. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В. и др. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Metallurgia, 1997. – 431 с.
3. Майоров Л. А., Фрейдин Б. М., Колесникова И. Г., Кузьмич Ю. В. Влияние гранулирования на степень разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления титаномагнетита // Цветные металлы. – 2010. – № 11. – С. 58-61.
4. Рошин В. Е., Асанов А. В., Рошин А. В. Твердофазная металлизация железованадиевых концентратов и концентратов и жидкофазное разделение продуктов их восстановления // Металлы. – 2010. – № 6. – С. 15-22.
5. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусков Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Metallurgia, 1994. – 352 с.
6. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: Учебное пособие. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 256 с.
7. Атлас шлаков: справочное издание / под ред. И. С. Куликова; Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1985. – 208 с.
8. Гасик М. И., Лякишев И. Л., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Metallurgia, 1988. – 784 с.
9. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.

## АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ИЗОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*АПАКАШЕВ Р. А., БЕЛИКЕЕВА А. Н., РУЦКАЯ Д. Р.*  
ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

В последние годы отмечается повышение требований к качеству и эксплуатационным характеристикам строительных материалов. В связи с этим ведущие строительные компании в качестве антикоррозионной защиты арматуры портландцементных изделий используют различные поверхностно-активные вещества и органические кислоты, обладающие защитным действием. Однако используемые на практике ингибиторы коррозии не всегда обладают высокой эффективностью и универсальностью.

С целью поиска эффективных и доступных ингибиторов коррозии, отличающихся универсальностью действия, в качестве объекта исследования в настоящей работе были изучены системы на основе ферроцена ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Fe и его функционально замещенных производных – карбинольного, диметилкарбинольного и метиламинного в смеси с нефтеполимерной смолой (НПС). В качестве НПС была использована смола высокой вязкости, полученная из остатка жидкой фракции пиролизной установки ЭП-300, г. Сумгаит.

Жидкофазные системы, содержащие ферроцен и его производные, готовили растворением 0,01 моль каждого вещества в 3 % растворе NaCl при 90 °С. Полученные композиции были исследованы на предмет антикоррозионной эффективности при защите стальной арматуры (сталь марки АТ-500), применяемой в строительстве. Нанесение защитной пленки осуществляли путем трехкратного смачивания стальных образцов антикоррозионным составом с последующим высушиванием на воздухе. Защитные свойства композиций оценивали гравиметрическим и потенциометрическим методами.

Скорость коррозии стальных образцов без нанесения покрытия определяли по потере массы, с покрытием – анализом по количеству перешедших в раствор ионов железа. Полученные растворы анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Поляризационные характеристики арматурной стали АТ-500 исследовали с помощью импульсного потенциостата марки ПИ-50-І. Поляризационные кривые снимали в термостатированной трехэлектродной ячейке в растворе 3 %-го NaCl при комнатной температуре. Измерения проводили как без ингибитора коррозии, так и в присутствии ингибитора в квазипотенциостатическом режиме со скоростью развертки потенциала 12 мВ/мин.

С целью определения фазового и химического состава ржавчины, образовавшейся на поверхности исследуемых образцов в лабораторных условиях, исходная ржавчина и смеси (покрытия + ржавчина) подвергались рентгенофазовому анализу. Ржавчину на образцах арматуры получали, смачивая их раствором NaCl.

Отмечено, что образующаяся ржавчина в основном состоит из  $\beta$ -,  $\gamma$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгенограмме выделяется одна интенсивная линия FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. При смешивании ржавчины с защитным составом некоторые линии на рентгенограмме исчезают либо их интенсивность уменьшается. Данный эффект, по-видимому, обусловлен преобразованием ржавчины в другие соединения.

Полученные в настоящей работе результаты экспериментов позволяют считать, что ферроцен и его функционально замещенные производные являются перспективными реагентами для защиты углеродистых сталей от коррозии в агрессивных средах. При этом они могут выступать как в качестве ингибиторов коррозии, так и в качестве надежных защитных пленкообразующих покрытий в смеси с нефтеполимерной смолой.

## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ВЕЛИЧИНЫ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ТАНГЕНЦИАЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА

*АПАКАШЕВ Р. А., РУЦКАЯ Д. Р., БЕЛИКЕЕВА А. Н.*  
ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

В механике разрушения конденсированных сред достаточно хорошо исследованы механизмы разрушения деформируемого твердого тела, но наряду с этим к настоящему времени еще не построена общая теория разрушения жидких и жидкофазных (битумы, пасты, гели и т. п.) сред. Известно, что для ряда твердопластичных материалов характерно вязкое разрушение с предшествующей пластической деформацией, при высоких сдвиговых нагрузках переходящей в режим вязкого течения.

Обращение к твердопластичным материалам обусловлено тем, что вязкое сдвиговое течение предшествует разрушению структуры также и жидких систем. Представляет интерес построение обобщенной модели, описывающей поведение структуры конденсированной среды при варьировании величины действующего напряжения сдвига во всем диапазоне сдвигового деформирования от ползучести до вязкого течения. Реологическим аналогом таких сред может служить упругопластичновязкое тело (УПВТ), а общую деформацию УПВТ можно представить в виде суммы упругой и пластической деформации среды, деформации дисперсных элементов (полостей) и деформации среды, обусловленной ползучестью.

В ходе работы исследованы различные режимы нагружения УПВТ и получены соответствующие этим режимам уравнения. Один из вариантов – когда к среде приложено постоянное сдвиговое напряжение, меньшее по величине предела текучести при чистом сдвиге. При этом структура среды еще не разрушается или очень слабо изменяется. Тогда обобщенное уравнение сводится к уравнениям установившейся ползучести.

Другой возможный режим нагружения УПВТ соответствует ситуации, когда к среде приложено изменяющееся во времени сдвиговое напряжение, значение которого меньше предела текучести. Если приложенное напряжение достаточно мало, уравнение сводится к закону Гука, соответствующему процессу упругой деформации среды, или же к модели гомогенного УПВТ, в случае трехмерного деформирования.

При большой интенсивности сдвиговых напряжений вследствие разрушения упорядоченной структуры среды уравнение УПВТ сводится к уравнению Максвелла, для ньютоновских жидкостей, либо к классическому уравнению Джеффриса, описывающему поведение гелей, эмульсий, суспензий.

Если происходит чисто сдвиговое деформирование, то в идеальной жидкости сдвиговая вязкость равна нулю, если же среда вязкая, в ней формируются нормальные к плоскости сдвига напряжения, что подтверждается экспериментально.

Таким образом, установлено, что реологическое уравнение УПВТ, содержащего полости, соответствует обобщенной модели сдвигового деформирования конденсированных сред (жидких и твердопластичных). В случае распространенных режимов деформирования, например, установившейся ползучести, упругого деформирования, пластического деформирования и вязкой текучести среды, обобщенная модель переходит в ряд известных, экспериментально проверенных моделей, соответствующих этим режимам сдвигового деформирования конденсированных сред.

Работа выполнена в рамках научного проекта «Исследование процесса вязкого течения жидких систем» аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 - 2011 годы)».

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТОВ СТРОНЦИЯ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

ТОМИЛИНА А. В.<sup>1</sup>, ЧУПАХИНА Т. И.<sup>1,2</sup>, МЕЛКОЗЕРОВА М. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

Перовскитоподобные оксиды общей формулы  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , или иначе  $[n(ABO_3)A'O]$ , известные как фазы гомологического ряда Раддлседена-Поппера, в течение последних лет исследуются весьма интенсивно. По сравнению с перовскитом в них имеется избыток катионов  $A'$ , которые образуют с кислородом регулярные слои по типу структуры NaCl, срастающиеся с перовскитными блоками. Если число атомов кислорода соответствует формульной единице, то катионы  $B$  находятся внутри анионных октаэдров и структура описывается в пространственной группе  $I4/mmm$ ; при дефиците кислорода наблюдается орторомбическое искажение, возникающее в результате утроения элементарной ячейки вдоль оси  $b$ . Такая структура описывается в пространственной группе  $Immm$ .

Интерес к фазам Раддлседена-Поппера, содержащим в позиции  $B$  два катиона переходных металлов связан с влиянием взаимодействия двух  $B$ -подрешеток на структурные характеристики образующихся оксидов и их физико-химические свойства. В результате этого взаимодействия иногда возникают неожиданные эффекты, стимулирующие поиск перспектив использования полученных оксидов в материаловедении.

Процессы фазообразования структур типа Раддлседена-Поппера, содержащих в позиции  $A$  только щелочноземельный элемент, не изучены. Однако, установлено, что оксиды общей формулы  $A_3A'BO_{6\pm\delta}$ , ( $A - Sr, Ca$ ;  $A'$  и  $B - Co$  и др.  $d$ -металлы) могут кристаллизоваться как в структурном типе  $Sr_3Ti_2O_7$  (фаза Раддлседена-Поппера) [1], так и в квазиодномерной модификации типа  $Sr_4PtO_6$ . Температурный переход между этими двумя модификациями был обнаружен в сложном оксиде  $Sr_3ScCoO_{6+\delta}$  [2].

В связи с этим, возникает необходимость изучения процесса фазообразования, идентификации промежуточных продуктов и выработки критерия направленной кристаллизации фаз состава  $A_{n+2}(B,B')_{n+1}O_{3n+1}$  в модификацию Раддлседена-Поппера. В настоящей работе рассматриваются особенности образования фаз со структурой Раддлседена-Поппера  $Sr_3(B'B)_2O_{7-\delta}$  (где  $B=Co$ ,  $B'=Zn, Cu$ ).

**Результаты и их обсуждение.** В системе  $Sr-Co-Zn-O$  при  $1225^\circ C$  и в системе  $Sr-Co-Cu-O$  при  $1080^\circ C$  нами получены аниондефицитные оксиды  $Sr_3Co_{1.5}Zn_{0.5}O_{6+\delta}$ ,  $Sr_3Co_{1.25}Zn_{0.75}O_{6+\delta}$  и  $Sr_3Co_{1.35}Cu_{0.65}O_{7-\delta}$  принадлежащие семейству Раддлседена-Поппера. Данные рентгенофазового анализа состояния реакционной смеси при температурах до  $100^\circ C$  показывают, что процесс идет через образование фазы с соотношением  $Sr/(Co, Zn$  или  $Cu)$  меньшим, чем  $3/2$ , с чем связано наличие на рентгенограмме исследуемых образцов рефлексов непрореагировавшего  $SrO$ . Профиль рентгенограммы основной фазы свидетельствует о ее принадлежности к семейству квазиодномерных оксидов, описываемым общей формулой  $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  ( $A - ЩЗМ$ ,  $A' - ЩЗМ$ ,  $PЗЭ$  или  $d$ -металл,  $B - d$ -металл). При ( $n=0, m=1$ ) эта структура родственна  $BaNiO_3$ ; если ( $n=1, m=0$ ), то образуется структура типа  $Sr_4PtO_6$ . Обе структуры формируются гексагональным упорядочением цепочек соединенных гранями полиэдров. В 2H-гексагональном типе все полиэдры октаэдров  $[BO_6]$ , в то время как в  $Sr_4PtO_6$  один октаэдр чередуется с одной тригональной призмой. В октаэдрических позициях расположены, как правило, катионы, проявляющие степень окисления  $+4$  (катионы  $B$  в формуле семейства), в тригонально-призматических –  $+2$  (катионы  $A'$ ). Различное сочетание структурных элементов, октаэдров и тригональных призм в цепочках, определяет все многообразие представителей этого семейства. Особенностью квазиодномерных оксидов является то, что они могут кристаллизоваться в виде несоразмерных модификаций. Несоразмерность обусловлена нарушением порядка в чередовании кислородных полиэдров вдоль оси  $c$  и проявляется лишь в

одном направлении. Среди прочих сложных оксидов в этом семействе получены  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  [1],  $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_4\text{CoMn}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11}\text{O}_{33}$ .

В качестве объектов исследования были выбраны сложные оксиды с соотношением  $n(\text{Sr}):n(\text{Co,Zn})=3:2$  и  $n(\text{Sr}):n(\text{Co,Zn})=14:11$ . В ряду  $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$  получены образцы составов  $x=0,25; 0,5; 0,75$ , в ряду  $\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11-y}\text{Zn}_y\text{O}_{33}$  –  $y=1; 3; 4; 5$ . Синтез вели по стандартной керамической технологии. Отжиг проводили в температурном интервале  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ .

По данным РФА установлено, что при температуре  $1025^\circ\text{C}$  (20 ч) во всех образцах в качестве основной формируется квазиодномерная фаза изоструктурная никелату  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ . Для структуры этого соединения характерно чередование в цепочках полиэдров димеров октаэдров  $[\text{NiO}_6]$  и одиночных тригональных призм. В образцах  $\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11-y}\text{Zn}_y\text{O}_z$  с  $y \leq 4$  в виде примеси присутствовал  $\text{ZnO}$ , при  $y=5$ , помимо  $\text{ZnO}$ , содержался также  $\text{SrZnO}_2$ . В ряду  $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_\delta$  при  $x \leq 0,5$  в качестве примеси присутствовал  $\text{SrO}$ , а при содержании цинка  $x=0,75$  добавился  $\text{SrZnO}_2$ . На основании этого можно предположить, что твердый раствор  $\text{Sr}_4\text{Co}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_9$  образуется в области составов  $0 < z < 1$ .

Интересным представляется тот факт, что при замещении кобальта цинком в  $\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11}\text{O}_{33}$  формируются твердые растворы не со структурой исходного кобальтита, а со структурой никелата  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , хотя кобальтит подобного состава не существует. Подобную трансформацию структуры при замещении наблюдали ранее и в ряду кобальт-марганцевых сложных оксидов  $\text{Sr}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$  ( $0,5 \leq x \leq 2$ ) [3].

После отжига при  $1175^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в образцах  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,25}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,35}\text{Cu}_{0,65}\text{O}_{7-\delta}$  наблюдалось формирование фазы со структурой  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Структурная перестройка завершилась после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 20 ч для Zn-замещенных кобальтитов, а для Cu-замещенных – при  $1080^\circ\text{C}$ . Кристаллическая структура этих оксидов была описана в пространственной группе  $I4/mmm$ . Параметры элементарных ячеек  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{6+\delta}$  составили  $a=3,8541(2) \text{ \AA}$ ,  $c=20,3543(1)$  ( $R_{Br}=13,3$ ;  $R_f=11,2$ ) и  $a=3,8573(2) \text{ \AA}$ ,  $c=20,3999(1) \text{ \AA}$  ( $R_{Br}=14,3$ ;  $R_f=13,8$ ) соответственно (рис.1).

Таким образом, в результате работы показано, что образование твердых растворов  $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$  ( $M = \text{Zn,Cu}$ ), изоструктурных  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , как и образование ряда других стронций-кобальтсодержащих сложных оксидов, протекает через формирование при низких температурах фаз с квазиодномерной структурой. В системе  $\text{Sr} - \text{Co} - \text{Zn} - \text{O}$  установлено существование квазиодномерных твердых растворов  $\text{Sr}_4\text{Co}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_9$  ( $0 < z < 1$ ).

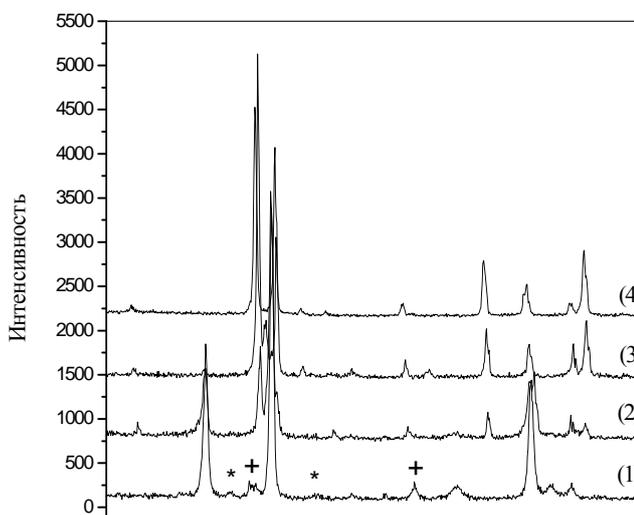


Рис. 1. Изменение профиля рентгенограмм  $\text{Sr}_3\text{Co}_{1,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{6+\delta}$  после отжигов при различных температурах (1 –  $1025^\circ\text{C}$  (20 ч),  $1175^\circ\text{C}$  (10 ч),  $1200^\circ\text{C}$  (3 ч),  $1200^\circ\text{C}$  (20 ч)); (\*) – линии  $\text{SrO}$ , (+) – линии  $\text{SrZnO}_2$ )

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чупахина Т. И., Базуев Г. В., Зайцева Н. А. // Ж. Неорг. химии. – 2004. – Т. 49. – № 5. – С. 725-730.
2. Чупахина Т. И., Зайцева Н. А., Мелкозерова М. А., Базуев Г. В. // Ж. Неорг. химии. 2006. – Т. 51. – № 8. – С. 1241-1247.
3. Мелкозерова М. А., Базуев Г. В. // Ж. Неорг. химии. – 2006. – Т. 51. – № 3. – С. 409-415.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЯ ШАРЫНГОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (МОНГОЛИЯ)

МООР А. М.<sup>1</sup>, ПОТАПОВ А. М.<sup>1,2</sup>, РАЗНИЦИНА А. Л.<sup>1</sup>, ЛХАМСУРЭН М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Бурые угли Шарынгольского месторождения на настоящее время изучены недостаточно. Известен факт, что восстановительная способность молодых бурых углей, как правило, значительно выше, чем тощих каменных. Это связано с содержанием в углях летучих компонентов – низкомолекулярных продуктов его термической деструкции. В антрацитах это 4-6 %, в тощих углях – 14-16 % и до 35-40 % – в бурых. Экспериментальные данные о составе первичных газообразных продуктов термической деструкции угля Шарынгольского месторождения практически отсутствуют.

В настоящей работе выполнен термогравиметрический анализ образцов бурого угля Шарынгольского месторождения. Работа выполнена на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch. Прибор был сопряжен с масс-спектрометром QMS 230, что позволяло одновременно с регистрацией изменения массы образца и тепловыми эффектами фиксировать выделение газов.

На рис. 1 показана термограмма порошкообразного образца угля Шарынгольского месторождения. Для облегчения интерпретации результатов была вычислена ее производная (dTG), которая также показана на рисунке (пунктир). Одновременно была снята кривая ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) и также рассчитана ее производная (не приводятся из-за недостатка места).

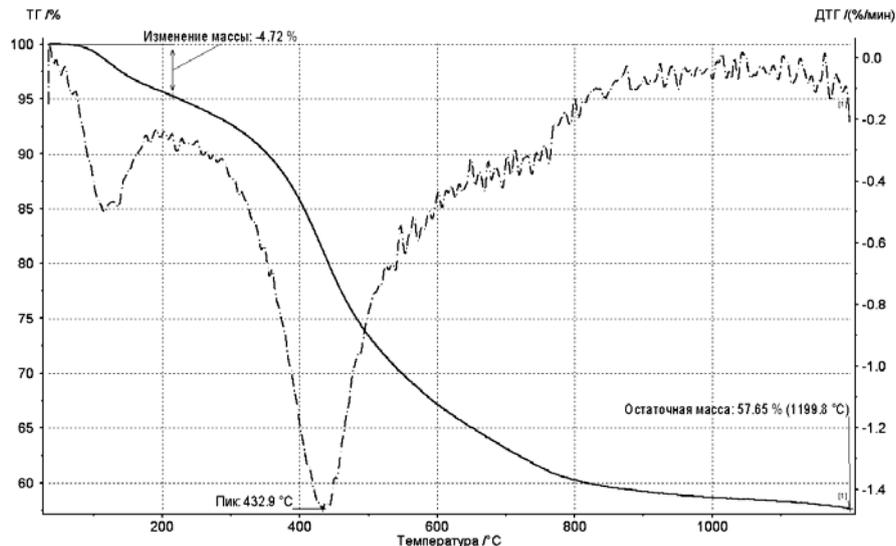


Рис. 1. Термограмма порошкообразного образца угля Шарынгольского месторождения

Масс-спектрометр был настроен на сканирование частиц с молекулярной массой до 100 г/моль. Наибольший ионный ток дали частицы с молекулярной массой  $M = 2, 15, 16, 17, 18, 20, 28, 32, 36, 38, 40$  и 44. На рис. 2-4 показаны некоторые из полученных результатов. Так, на рис. 2 показано, как менялся при нагревании образца ионный ток частиц с  $M = 18$ . Очевидно, что это пары воды. Их выделение имеет два максимума – около 100 и около 430 °C. Первый пик – это удаление адсорбированной влаги, а второй соответствует разложению кристаллогидратов.

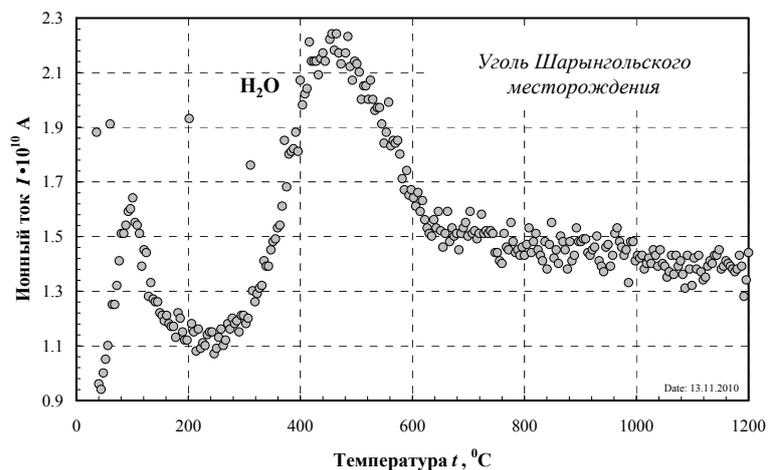


Рис. 2. Ионный ток соединения с  $M=18$

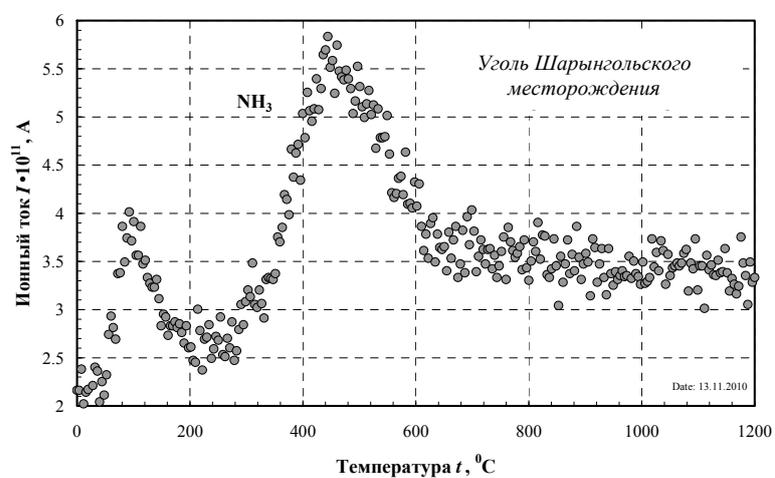


Рис. 3. Ионный ток соединения с  $M=17$

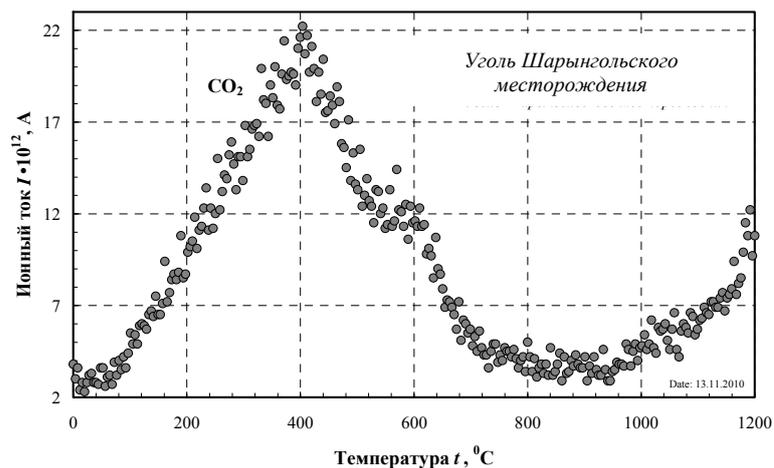


Рис. 4. Ионный ток соединения с  $M=44$

Эти пики практически точно соответствуют изломам на кривой ТГ или минимумам на кривой dTG (рис. 1). Также была проведена интерпретация остальных пиков и установлено соотношение между тепловыми эффектами на ДСК и выделением тех или иных газов.

## МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ MCl - LnCl<sub>3</sub> (M – ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ, L<sub>N</sub> – ЛАНТАНИДЫ)

ПОТАПОВА П. Э.<sup>1</sup>, ПОТАПОВ А. М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Хорошо известно, что перенос электричества в расплавленных индивидуальных хлоридах щелочных металлов осуществляется как катионами, так и анионами в примерно равных пропорциях. Внутренние числа переноса анионов Cl<sup>-</sup> увеличиваются в ряду от LiCl до CsCl и равны примерно  $0,4 \div 0,45$  для солей от NaCl до CsCl. Только для LiCl они равны  $\approx 0,25$  [1].

При добавлении LnCl<sub>3</sub> к расплавленным хлоридам щелочных металлов (MCl) электропроводность смесей во всех случаях понижается, а относительные отклонения электропроводности от аддитивных значений быстро увеличиваются. В соответствии с литературными данными по структуре таких расплавов ясно, что числа переноса анионов хлора быстро понижаются пропорционально концентрации добавленного LnCl<sub>3</sub> в результате образования комплексов LnCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>. При этом происходит разрушение комплексов щелочных металлов MCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>, и катионы M<sup>+</sup> выдавливаются во вторые координационные сферы. При этом числа переноса катионов M<sup>+</sup>, по-видимому, возрастают, так как существенно уменьшается доля электричества переносимого ионами хлора. Вклад в перенос электричества комплексных частиц LnCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>, по-видимому, незначителен из-за громоздкости таких комплексов.

В диапазоне концентраций 35-45 мол. % LnCl<sub>3</sub> изотермы электропроводности так же, как и других физико-химических свойств (молярный объем, энтальпии смешения, вязкость), достигают максимальных отклонений от аддитивных значений. Поскольку установлено, что локальная октаэдрическая конфигурация Ln<sup>3+</sup> сохраняется во всем концентрационном диапазоне [2], то, по-видимому, в этой области меняется преобладающий механизм переноса электричества. Для чисел переноса ионов хлора известны крайние значения. В расплавленных NaCl, KCl  $t_{Cl^-} \approx 0,4$ , а в расплавленных индивидуальных LnCl<sub>3</sub>  $t_{Cl^-} \approx 0,8$ . При малых добавках LnCl<sub>3</sub> к расплавам MCl числа переноса хлора, несомненно, уменьшаются, так как большое количество ионов Cl<sup>-</sup> связываются в комплексы и не участвуют в переносе электричества. Какой-либо трансляционный или перескоковый механизм еще не может проявиться, поскольку комплексы изолированы друг от друга. Образование более крупных ассоциатов – димеров типа Ln<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub><sup>5-</sup>, Ln<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>4-</sup>, начинается, по-видимому, еще при концентрации [LnCl<sub>3</sub>] < 25 мол. %. Далее, с повышением концентрации ассоциаты укрупняются и, при концентрациях более 35-45 мол. % LnCl<sub>3</sub>, перескоковый и трансляционный механизм переноса электричества ионами хлора становится преобладающим.

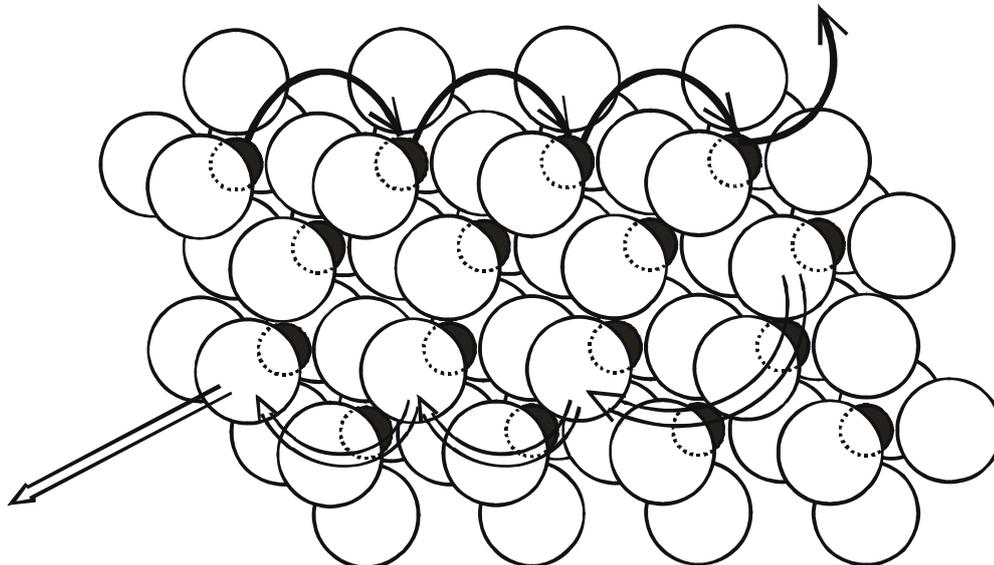
Начиная с концентрации  $\approx 75-80$  мол. % LnCl<sub>3</sub>, структура расплавов MCl - LnCl<sub>3</sub> и механизм передачи электричества уже мало отличаются от характерных для индивидуальных расплавов LnCl<sub>3</sub>. На это указывают выход на постоянное значение внутренней подвижности ионов Ln<sup>3+</sup> [3] и малые отклонения электропроводности от аддитивных значений.

Учитывая данные по структуре расплавов, а также наличие довольно большого свободного объема в индивидуальных расплавленных LnCl<sub>3</sub>, можно предположить два основных механизма переноса электричества, в равной мере относящихся к катиону и аниону.

1. Поступательное движение катионов и анионов под действием электрического поля. Катионы и анионы с наибольшей энергией под действием электрического поля срываются с их положений равновесия в рыхлой сети и движутся в сторону противоположно заряженных электродов.

2. Перескоковый (трансляционный) механизм. Поскольку электрическое поле одинаково действует на все имеющиеся ионы, возможен одновременный перескок целого ряда ионов в соседние равновесные позиции, как показано на рисунке.

Трансляционный механизм движения ионов выводится из сочетания двух фактов – сеточной структуры и высокой электропроводности. Это сочетание подразумевает малое время жизни октаэдров (но не менее  $10^{-12}$  с) и быстрый обмен ионами. Быстрый обмен ионами и высокая электропроводность по существу и есть трансляционный механизм переноса электричества.



Перенос электричества в расплавленных  $\text{LnCl}_3$  за счет перескокового (трансляционного) движения катионов и анионов. Несколько ионов ( $\text{Ln}^{3+}$  и/или  $\text{Cl}^-$ ) одновременно перепрыгивают в соседние положения равновесия под действием электрического поля. Из-за высокой дефектности сеточной структуры цепочки ионов ограничены по длине, обрываются, ветвятся. Длина и направление прыжков не всегда одинаковы для всех атомов.

Трансляционный механизм, по-видимому, является преобладающим, так как его энергия активации в пересчете на один ион будет тем меньше, чем больше ионов участвует в одновременном перескоке. Выход одного иона из его положения равновесия требует затраты энергии в том числе на создание полости, в которой он окажется. Согласно [4], эта энергия сопоставима с теплотой испарения соли ( $\sim 200$  кДж/моль). Одновременный перескок нескольких ионов требует в первом приближении создания только одной полости. Жидкость не имеет столь упорядоченной структуры, как кристалл. Поэтому такие перескоки дополнительно затруднены неравным расстоянием между положениями равновесия и не строго симметричным их расположением. При этом вероятны обрывы цепей, ветвления, конкуренция за положения равновесия и пр.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хохлов В. А. Явления переноса и ионный состав расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей: дис. ... д-ра хим. наук. – Свердловск, 1984. 490 с.
2. Papaioannou G. N. The structure of molten rare earth chlorides. – In: Progress in Molten Salt Chemistry (2000) V.1. (Proc. EUCHEM 2000 Conf. on Molten Salts in honour of the 60th birthday of prof. N.J.Bjerrum, Karrebaeksmide, Denmark, Aug. 20-25). P. 65 – 70.
3. Zablocka-Malicka M., Szczepaniak W. Internal mobility of  $\text{Ln}^{3+}$  ions in the  $\text{KCl-LnCl}_3$  and  $\text{NaCl-NdCl}_3$  systems. A single coefficient correlation model // J. Molec. Liq. 2008. V. 137. N 1-3. P. 36 - 42.
4. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. The theory of rate processes. McGraw-Hill book company, N. Y., London. 1941. – 611 p.

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ $\text{LnCl}_3$ С КВАРЦЕМ

ПРИЩЕП А. Е.<sup>1</sup>, ПОТАПОВ А. М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Расплавленные хлориды лантанидов ( $\text{LnCl}_3$ ) являются средами среднеагрессивными по отношению к конструкционным материалам. Они более агрессивны, чем, например, хлориды щелочных металлов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и др., исключая  $\text{LiCl}$ ), но явно уступают хлориду лития и многим расплавленным фторидам. Лантаниды имеют очень высокое сродство к кислороду. Поэтому многие их соединения реагируют с кислородсодержащими веществами с образованием оксидов ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) или оксихлоридов ( $\text{LnOCl}$ ). В частности,  $\text{LnCl}_3$  очень гигроскопичны и при высоких температурах реагируют с парами воды согласно реакции (1):



Присутствие оксидных примесей в расплавленных  $\text{LnCl}_3$  существенно меняет их свойства, поэтому часто главной задачей является не защита сосудов, в которых находится расплавленный  $\text{LnCl}_3$ , а предохранение расплава от взаимодействия с материалом пробирки или тигля, в которых он находится. Кварц, как конструкционный материал, обладает рядом преимуществ перед другими материалами. Он прозрачен и хорошо сваривается, что позволяет изготавливать из него аппараты сложной формы.

В данной работе проведено термодинамическое исследование стойкости кварца по отношению к расплавленным  $\text{LnCl}_3$ .

Вероятной реакцией, по которой может идти коррозия кварца, является [1, 2]:



Изменение энергии Гиббса по этой реакции было рассчитано для  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$  и  $\text{Lu}$ . Расчеты здесь и далее проведены на один моль исходного хлорида лантанида. Запись уравнений также соответствует этому условию. Результаты показаны на рис. 1.

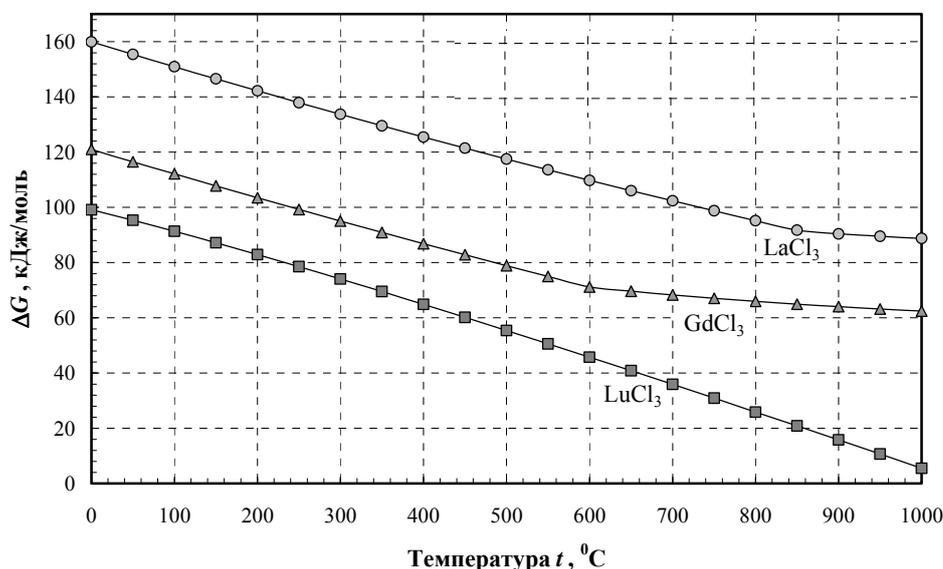
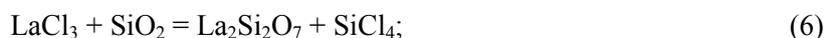


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса при протекании реакции (2)

Как видно из рис. 1,  $\Delta G$  реакций (2) во всех случаях положительна, то есть реакция (2) не может протекать в изученном диапазоне температур. Изменение энергии Гиббса реакции (2) уменьшается с ростом температуры и в ряду от  $\text{LaCl}_3$  до  $\text{LuCl}_3$ .

Поскольку факт некоторой коррозии кварца в расплавленных  $\text{LnCl}_3$  отмечен многими исследователями [1-3], мы рассмотрели ряд других возможных реакций, круг которых был несколько ограничен имеющимися термодинамическими данными:



Результаты показаны на рис. 2. Все эти реакции имеют положительную  $\Delta G$ , т. е. в равновесных условиях протекать не могут.

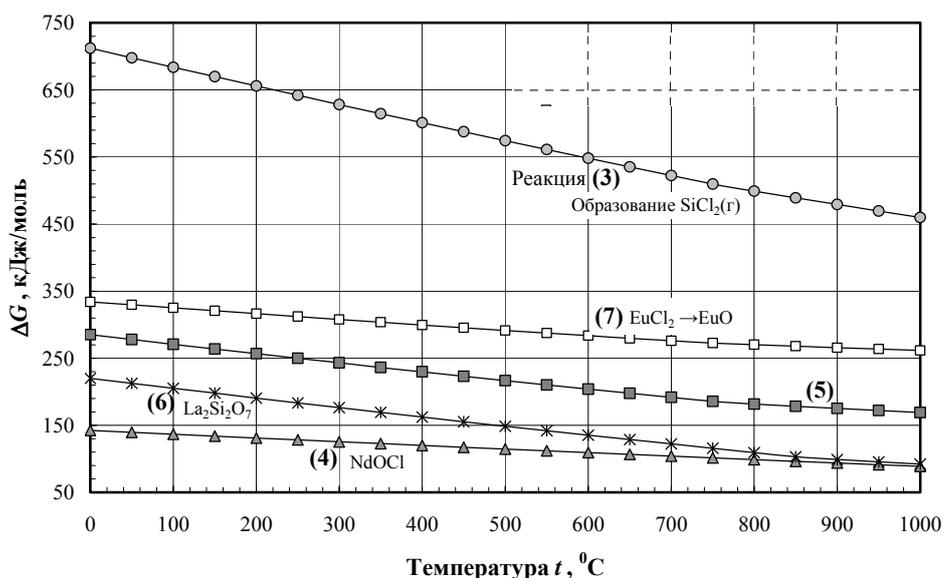


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (3) - (7)

Таким образом, рассмотренные реакции не указывают непосредственно на химизм коррозии кварца. Тем не менее, некоторые предположения могут быть сделаны. Во-первых, все реакции протекают с образованием газообразного при повышенных температурах продукта – хлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ,  $t_m = 57^\circ\text{C}$ ) или малоустойчивых низших хлоридов. Следовательно, согласно принципу Ле Шателье, если удалять один из продуктов реакции ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ), то равновесие реакций (2-7) будет сдвигаться вправо, т. е. коррозия все же будет протекать. Такие условия возникают, если работать в вакууме или над расплавом имеется значительное газовое пространство. Оба этих случая часто встречаются в практике научных исследований. Во-вторых, следует обратить внимание на реакцию (4). Она имеет самую маленькую  $\Delta G$  (для Nd: +93,8 кДж/моль при 900 °C). Для Gd эта величина +67,5 и для Lu всего +7,3 кДж/моль при той же температуре. Это указывает на то, что наличие в расплаве оксихлоридов ( $\text{LnOCl}$ ) усиливает коррозию.

В данной работе из-за отсутствия термодинамических данных были рассмотрены не все возможные продукты коррозии. Так, следовало бы принять во внимание оксихлориды кремния, например,  $\text{SiOCl}_2$ , а также силициды лантанидов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. Wiley J. & Sons Ltd. England, 2006, 263 p.
2. Кулагин Н. М. Исследование некоторых физико-химических свойств хлоридов европия высшей и низшей степеней окисления и их смесей: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1978. 155 с.
3. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Ed. Sc, Y, La-Lu Rare earth elements. Part C 4a. Berlin – Heidelberg – N.-Y. Springer. 1982. – 272 p.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ТАМИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ФИЛАТОВ З. М.<sup>1</sup>, ПОТАПОВ А. М.<sup>1,2</sup>, РАЗНИЦИНА А. Л.<sup>1</sup>, ЛХАМСУРЭН М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящей работе выполнен термогравиметрический анализ образцов обогащенного железного концентрата тамирского месторождения. По результатам химического анализа концентрат содержит 63,43 вес. % Fe. Исследование произведено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch, который работал совместно с масс-спектрометром QMS 230, что позволяло одновременно с регистрацией изменения массы образца и тепловыми эффектами фиксировать выделение газов.

На рис. 1 показана термограмма порошкообразного образца угля Шарынгольского месторождения. Общая потеря веса к концу измерения составляет всего ~ 1,1 вес. %.

По-видимому, эта потеря в основном обусловлена удалением адсорбированных газов и, в первую очередь, паров воды. На это указывает резкий спад в самом начале на кривой ДСК (рис. 2). Это слабо связанная вода, максимум выделения которой приходится на интервал 40-50 °С, а к 100 °С ее выделение уже заканчивается. Наиболее четко это видно на кривой производной ДСК (рис. 3). В интервале 200-300 °С происходит термическое разложение кристаллогидратов. Это видно из рис. 3 и еще более четко – по данным масс-спектрометрии, рис. 4.

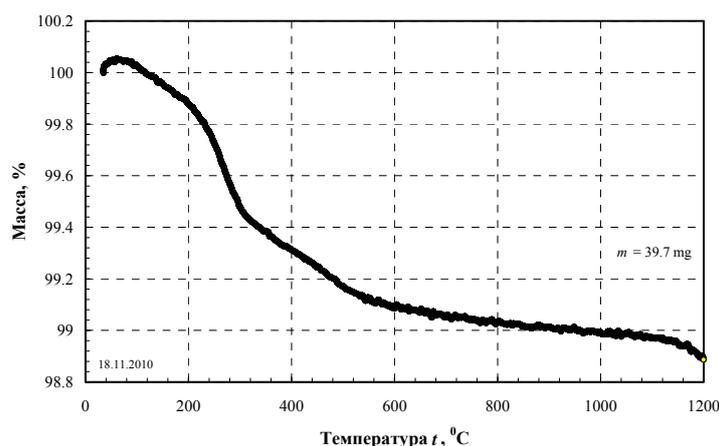


Рис. 1. Термограмма (TG) обогащенного железного концентрата

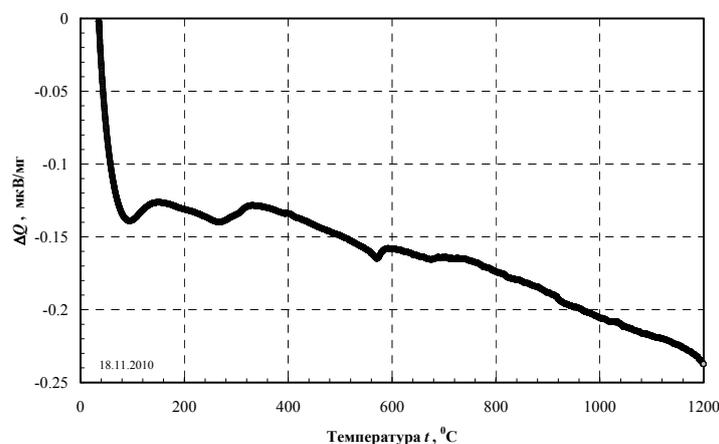


Рис. 2. ДСК обогащенного железного концентрата

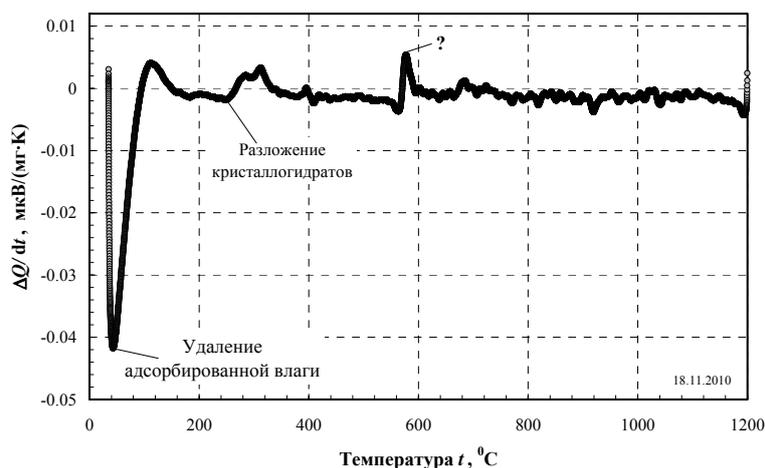


Рис. 3. Производная ДСК (dДСК) обогащенного концентрата

Кроме частиц с  $M=18$  масс-спектрометром не зафиксировано существенного выделения частиц с иными массами, за одним исключением. Отмечено появление частиц с  $M = 17$ , см. рис. 5. Учитывая тот факт, что ионный ток частиц с  $M = 17$  примерно в пять раз слабее тока частиц с  $M = 18$ , а форма линии на рис. 5 точно повторяет форму линии на рис. 4, мы полагаем,

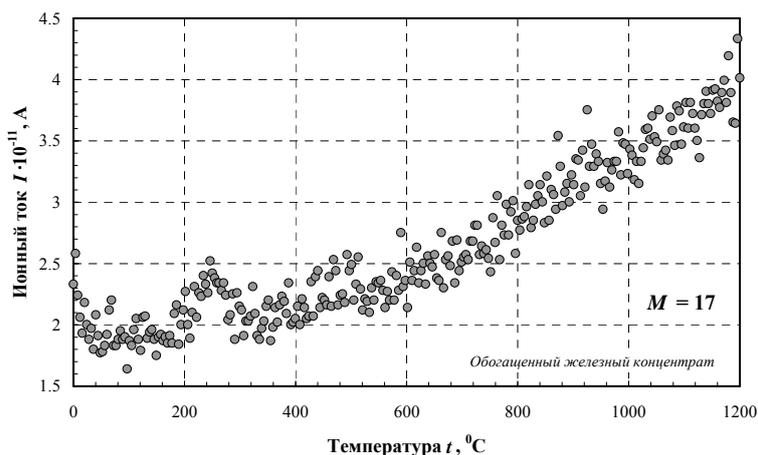
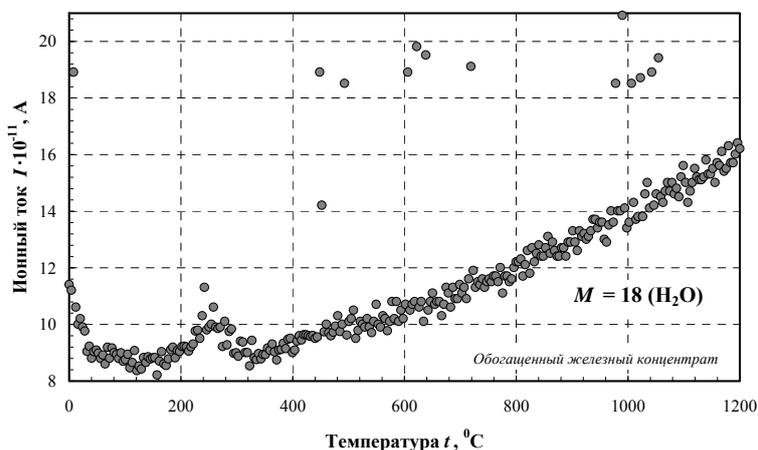


Рис. 4 и 5. Ионный ток частиц с молекулярными массами  $M = 18$  ( $H_2O$ ) и  $M = 17$

что частицы с  $M = 17$  являются не молекулами аммиака ( $NH_3$ ), а частично диссоциировавшими уже в самом газоанализаторе молекулами  $H_2O$ , т. е. группами  $OH^-$ .