

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання / І. Байрачний, Л. Ляшок — Харків: НТУ «ХП», 2007. — 303 с
2. Кунтий О. І. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H₂SO₄ / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.
3. Ivashkiv V. R. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution / О. І. Kuntiyi, V. T. Yavorskyi, V. R. Ivashkiv, R. M. Kaminskii et I. V. Saldan // Chem. Eng. Comm. – 2012. – V.199. – P.838–848

А.С. Воробьёв, А.В. Исаков, А.Е. Галашев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСПЛАВЕ KF–KCl–K₂SIF₆–SiO₂

Методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном с помощью программного пакета Siesta [1], рассчитаны длины и энергии связи (Si-F, Si-O, F-Si-O) в комплексных анионах кремния, образующихся в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆–SiO₂. Нами были рассмотрены следующие комплексы: фторидные (SiF_x, где x=4..7), оксифторидные (SiO₃F, SiO₂F₂, SiOF₃) и оксидные SiO_x и Si₂O_y, где x=2..4, а y=4..7. В этих комплексах могло быть разное соотношение между количеством атомов калия и кремния, начиная от систем без атомов калия, заканчивая системами имеющим три атома калия. Исследование проводили в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн. Для всех рассмотренных систем была произведена геометрическая оптимизация с использованием обобщённого градиентного приближения в форме РВЕ. Динамическую релаксацию атомов проводили до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергию обрезания базиса плоских волн полагали равной 300 Ry. Термическую устойчивость комплексов кремния исследовали в термостате Нозе-Гувера после геометрической оптимизации. Комплексы кремния помещали в термостат и выдерживали при температурах 923, 1023, 1043 и 1073 К в течение 2000 временных шагов (один шаг имел длительность 1 фс).

Все энергии связи были рассчитаны по формуле:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{SiOF}} - N_{\text{Si}}E_{\text{MSi}} - N_{\text{F}}E_{\text{F}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}},$$

где E_{SiOF} , E_{Si} , E_{F} и E_{O} – полная энергия комплекса, единичного иона (атома) кремния (Si⁴⁺), фтора (F⁻¹) и кислорода (O⁻²) соответственно, а N_{Si} , N_{F} , N_{O} – количество атомов кремния, фтора и кислорода в системе, соответственно.

DFT расчеты энергии связи выполнялись для комплексов различного состава, содержащих кремний. Такие комплексы могут образовываться в расплавах KF–KCl–K₂SiF₆. В качестве основных структур выступают

комплексы кремния типа $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$. При нормальных условиях подобные структуры можно выделить в кристаллических решетках K_2SiF_6 и K_3SiF_7 . Эти компоненты обычно присутствуют в составе изучаемых расплавов. Мы также исследовали введение ионов K^+ в окружение комплексов $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$.

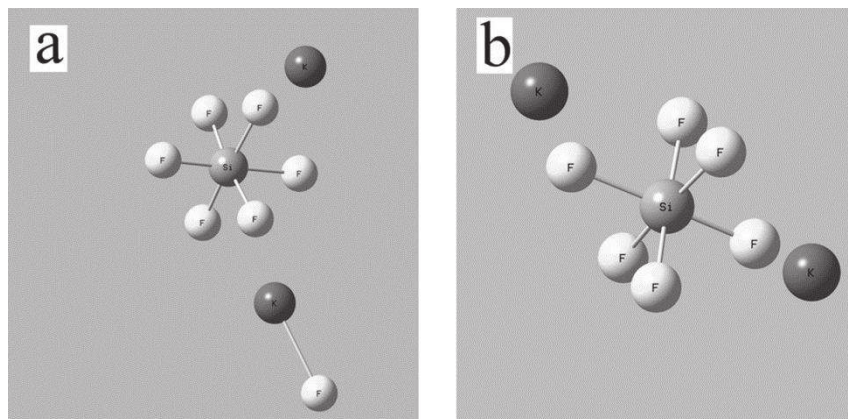


Рисунок 1 – Комплексы (а) $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и (б) $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в присутствии двух ионов K^+

На рисунке 1 показана структура комплексных соединений $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$, полученная при добавлении двух катионов калия во вторую координационную сферу. Конфигурация, отражаемая рисунком 1а, свидетельствует о захвате ионом K^+ атома фтора, то есть происходит распад соединения $[\text{SiF}_7]^{3-}$, с образованием $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{KF}]^0$. В то же время соединение SiF_6 остаётся стабильным при добавлении двух катионов калия (рисунок 1б). В комплексах $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$, свободных от ионов K^+ , были установлены длины связей Si-F. Эти результаты согласуются с соответствующими структурными данными для комплексов K_3SiF_7 [2] и K_2SiF_6 [3]. При рассматриваемых условиях наиболее отрицательной полной энергией обладает структура $[\text{SiF}_7]^{3-}$. Энергии связей для группировок $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$ сопоставимы. Однако, наиболее вероятной все же выступает группировка $[\text{SiF}_6]^{2-}$ при средней энергии связей -113.195 эВ.

Расплавы на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ имеют в своем составе оксифторидные и силикатные кремниевые комплексы различного состава. По результатам высокотемпературной Raman спектроскопии [4] были выделены комплексы кремния: $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Согласно результатам моделирования, полные энергии оксиднофторидных и силикатного комплексов кремния ($[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$, $[\text{SiO}_2\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{SiOF}_3]$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$) имеют сопоставимые по величине отрицательные значения. Наличие фтора в составе комплексов кремния приводит к изменению энергии связи. В отсутствии ионов K^+

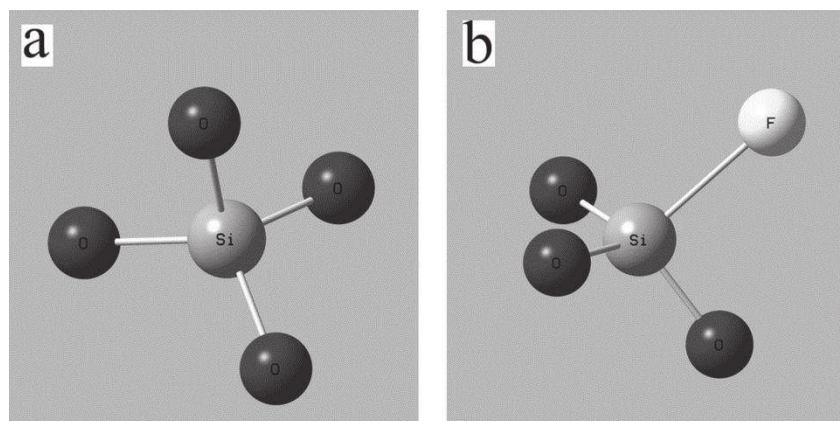
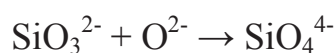
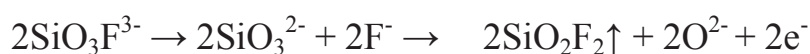
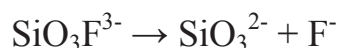


Рисунок 2 – Комплексные соединения SiO_4^{4-} и $\text{SiO}_3\text{F}^{3-}$ при температуре 973 К.

вблизи комплексов переход от $[\text{SiO}_4]^{4-}$ к $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ приводит к уменьшению энергии связей комплекса кремния и появлению более компактной упаковки с меньшей длиной связи. Дальнейшее увеличение содержания фтора в составе комплексов приводит к возрастанию энергии связей. Минимум энергии связи достигается в комплексе $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$, который является самым устойчивым. Следовательно, оксидно-фторидная группировка формирует более прочные связи. Таким образом, преобразование $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ становится вероятным, что подтверждается высокотемпературными Raman спектрами.

Комплексные группировки $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ показывают термическую стабильность при температурах меньше 1043 К. При этом в исследуемом температурном диапазоне оказывается вероятным преобразование $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$. Однако, из-за близкой величины энергии связей возможно замедление этого преобразования. Об обнаружении такой химической реакции в катодном процессе сообщалось при рассмотрении механизма электровосстановления кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при растворении SiO_2 [5].

Увеличение температуры сверх 1043 К приводило к разрушению комплекса кремния $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ с образованием $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и F^- . При температурах 1043 К и 1073 К создаются условия, когда наиболее вероятным становится $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Вероятно, в таких условиях могут протекать процессы разложения расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ связанные с преобразование оксифторидных комплексов в силикатный:



В целом это подтверждают данные ДСК расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, представленные в работе [4], где показано, что после температуры 1033 К начинается интенсивное газовыделение SiF_4 из расплава, сопровождающиеся потерей массы. Результаты проведенных нами исследований дают основание считать, что в расплавах системы $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ относительно стабильными в диапазоне температур 973-1023 К являются комплексы: $[\text{SiF}_6]^{2-}$; $[\text{SiO}_4]^{4-}$; $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$. Для расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в температурном диапазоне 973 – 1073 К наиболее вероятной группировкой является $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00227

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D.Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. 14(11) p 2745-2779
2. D.L. Deadmore, W.F. Bradley The Crystal Structure of K_3SiF_7 // Acta Cryst. 1962. 15 p. 186-189
3. J.H. James Redetermination of the structure hexafluorosilicate, K_2SiF_6 // Acta Cryst. 1984, C40, p. 570.
4. Zaykov, Y.P., Isakov, A.V., Zakiryanova, I.D., Chemezov, O.V., Redkin, A.A. Interaction between SiO_2 and a $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // Journal of Physical Chemistry B 2014 118(6), p. 1584-1588
5. S. I. Zhuk, V. A. Isaev, O. V. Grishenkova, A. V. Isakov, A. P. Apisarov, Y. P. Zaykov Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. v.82 (1) p. 51–62.

УДК 66.067.8

А.Н. Коржов, С.А. Лоза,
Н.А. Романюк, И.Д. Бондаренко
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар
shtrih_ooo@mail.ru

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

В последние годы усилился интерес к ресурсосберегающим технологиям очистки, переработки и утилизации техногенных отходов (на предприятиях металлоперерабатывающей промышленности в технологических процессах образуются сточные воды с большим содержанием кислот, тяжёлых металлов и других компонентов). Такие токсичные вещества оказывают негативное влияние на человека и окружающую среду. По количеству сточных вод металлургическая промышленность находится на лидирующих позициях (при производстве тонны товарного никеля, ванадия, хрома, кобальта и др. образуется не менее ста кубических метров сливных вод) [1]. Для очистки и переработки сточных