

тока легкой фракции, в свою очередь приводило, во-первых, к увеличению потерь товарного изотопного SiF_4 , во-вторых, к снижению концентрации изотопа ^{28}Si . Тем не менее, были выбраны оптимальные параметры работы каскада и его технологическая схема, чтобы снизить обеднение целевого изотопа до незначительной величины и при этом получить максимально чистый продукт.

Первоначально товарные потоки SiF_4 , как очистительного, так и разделительного каскадов, отбирались в емкости конденсации для некондиционных продуктов. Проводился постоянный контроль химической чистоты и изотопного состава товарных потоков, и только по достижении требуемого

качества рабочего газа потоки переводились в специально подготовленные емкости.

Анализ очищенного продукта на содержание в нем примесей проводился масс-спектрометрическим методом: суммарное весовое содержание примесей, обнаруженных в пределах чувствительности прибора (N_2 , H_2O , HF , O_2 , Ar , CF_4 , C_2H_6 , CO_2) составило менее 0,025 %. То есть был получен высокообогащенный моноизотопный тетрафторид кремния с химической чистотой более 99,975 %.

Таким образом, была получена опытно-промышленная партия чистого тетрафторида кремния с обогащением по изотопу ^{28}Si более 99,9 %. Химическая чистота полученного SiF_4 составила более 99,975 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомиров А.В., Курочкин А.В., Елютин А.В., Иванов Л.С. Оценка последовательности трихлорсилановых технологий получения кремния-28 для обеспечения проекта "Авогадро" // Высокочистый моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение: Сб. докл. II Нижегородского совещания. — Нижний Новгород, 19–22 июня, 2003.
2. Chumakov A.I., Ruffer R., Leupold O., Barla A., Thiess H., Asthalter T., Doyle B.P., Snigirev A., Baron A.Q.R. Appl. Phys. Lett. — 2000. — V. 77. — № 1. — P. 31.
3. Rogers C.S., Macrander A.T. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. — 1993. — V. 335. — № 3. — P. 561.
4. Gasse G., Allport P.P., Hanlon M. IEEE Trans. Nucl. Phys. — 2000. — V. 47. — № 3. — P. 527.
5. Kuijter P. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. — 2000. — V. 447. — № 1–2. — P. 251.

УДК 543.552;541.138

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ СЕЛЕНА (IV)

С.В. Ковалева, Т.Б. Рубинская, В.П. Гладышев

Томский государственный педагогический университет
E-mail: tarub@mail2000.ru

Предложен механизм электродных процессов, протекающих на ртутном пленочном электроде при определении Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии в кислой среде.

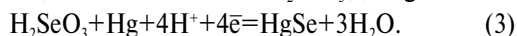
Поведение селена (IV) на ртутном каплюющем электроде (РКЭ) и вискачей ртутной капле в условиях классической, переменноточковой полярографии и вольтамперометрии в кислых электролитах изучено достаточно хорошо. В работах [1–9] предложен следующий механизм восстановления Se(IV) . Селен (IV), находящийся в кислых электролитах в форме H_2SeO_3 , восстанавливается по реакции:



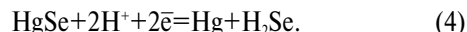
Затем идет реакция окисления ртути в присутствии H_2Se :



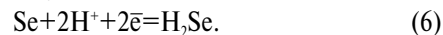
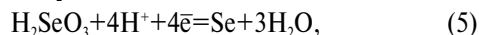
Результатом реакций (1) и (2) является суммарная реакция восстановления H_2SeO_3 до HgSe :



Дальнейшая катодная поляризация ртутного электрода приводит к восстановлению HgSe до селеноводорода:



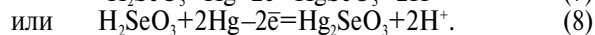
Образование элементарного селена на первой стадии восстановления Se(IV) и последующее превращение его в H_2Se предполагается в работах [10–12].



Нами в работе [13] предложен механизм восстановления Se(IV) на РКЭ с учетом возможности образования амальгамы селена и модифицирования ртутного электрода пленкой HgSe . Факт образования селенида ртути установлен многими исследователями [1–9]. Однако, в отличие от этих данных, в работе [13] сделан вывод о том, что первичным продуктом восстановления Se(IV) является элементарный селен, образующийся согласно реакции (5), который затем взаимодействует с ртутью с образованием гомогенной амальгамы HgSe . Полученный таким образом селенид ртути восстанавливается из амальгамы по реакции (4) с выделением селеноводорода.

Переход HgSe в ртутную фазу с образованием амальгамы и последующее модифицирование поверхности ртутного электрода пленкой HgSe при определенной концентрации Se(IV) ($\sim 10^{-3}$ М) в растворе приводит к тому, что на поверхности модифицированного электрода протекают реакции (5) и (6), и только затем реакция (4) [13]. Поскольку пик тока восстановления HgSe намного превышает пик тока восстановления Se(IV) по реакции (5), то он использован для определения Se(IV) полярографическим методом [13], а также методом инверсионной вольтамперометрии [14–18]. Накопление селена в виде селенида ртути в методе инверсионной вольтамперометрии проводят в области потенциалов 0,25...–0,2 В (отн. н.в.э.) [14–18]. В работе [19] нами предложено проводить накопление селена (IV) в ртутной фазе ртутно-пленочного электрода (РПЭ) при потенциалах 0,5...0,6 В (отн. н.в.э.). Выбор этой области потенциалов позволил, с одной стороны, повысить чувствительность определения Se(IV), а с другой стороны, уменьшить мешающее влияние некоторых катионов металлов, так как в указанной области потенциалов они не восстанавливаются, а значит, не накапливаются на электроде.

Аналитическим сигналом в нашем методе [19], как и в полярографическом, а также в методах инверсионной вольтамперометрии, предложенных в [14–18], является пик восстановления HgSe по реакции (4). Однако в нашем случае механизм его образования иной. По нашему мнению, в области предложенных нами потенциалов накопления селена (IV) происходит окисление ртути в присутствии H_2SeO_3 с образованием селенита ртути по реакциям:



Возможность протекания реакций (7) и (8) подтверждена расчетом стандартных потенциалов по уравнениям:

$$E^0 = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,0295 \lg \text{PP}_{HgSeO_3} - 0,0295 \lg K_1 K_2, \quad (9)$$

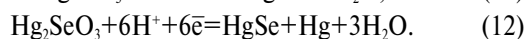
$$E^0 = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + 0,0295 \lg \text{PP}_{Hg_2SeO_3} - 0,0295 \lg K_1 K_2, \quad (10)$$

где PP_{HgSeO_3} и $\text{PP}_{Hg_2SeO_3}$ – произведения растворимости $HgSeO_3$ и Hg_2SeO_3 , K_1 и K_2 – константы ионизации H_2SeO_3 .

Величины PP_{HgSeO_3} , $\text{PP}_{Hg_2SeO_3}$ равны –15,4 для первого соединения и –13,82; –14,2 для второго соединения [20], константы ионизации H_2SeO_3 – $1,8 \cdot 10^{-3}$ и

$3,2 \cdot 10^{-9}$ [21], E^0 для систем Hg^{2+}/Hg и Hg_2^{2+}/Hg равны 0,854 и 0,788 В [22]. Рассчитанные по ур. (9) и (10) стандартные потенциалы реакций равны 0,73 В для реакции (7) и 0,70; 0,71 В для реакции (8), таблица.

При катодной поляризации ртутно-пленочного электрода от потенциала накопления до потенциала получения аналитического сигнала происходит восстановление $HgSeO_3$ или Hg_2SeO_3 в ртутной фазе с образованием HgSe:



Стандартные потенциалы реакций (11) и (12), рассчитанные с использованием значений ΔG_f^0 для участников реакций [20, 23], равны 0,83 и 0,82 В (табл.), что подтверждает возможность протекания этих реакций. Кроме того, накопление HgSe в ртутной пленке электрода происходит при восстановлении селенистой кислоты. Таким образом, накопление селена в виде HgSe проходит по двум механизмам. За счет этого ток восстановления HgSe возрастает по сравнению с известными методами [14–18], что позволяет снизить предел обнаружения Se(IV).

Проведен расчет стандартного потенциала реакции (4), являющейся аналитическим сигналом, по уравнению:

$$E^0 = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,0295 \lg \text{PP}_{HgSe} - 0,0295 \lg K_1 K_2, \quad (13)$$

где PP_{HgSe} – произведение растворимости HgSe, K_1 и K_2 – константы ионизации H_2Se .

Константы K_1 и K_2 , равные $1,3 \cdot 10^{-4}$ и $1,0 \cdot 10^{-11}$, взяты из [21], а для $\lg \text{PP}_{HgSe}$ в [20] приводятся три значения –53,8; –58 и –61,73. Величины E^0 , вычисленные по ур. (13), равны –0,29; –0,42 и –0,53 В.

Восстановление HgSe на ртутном электроде в кислых электролитах протекает при потенциалах –0,34 В [24], > –0,28 В [8], –0,31 В [9] (отн. н.в.э.). Экспериментально полученное нами значение потенциала пика восстановления HgSe на ртутном макрокатоде, равное $-0,34 \pm 0,02$ В, близко к рассчитанным величинам и к величинам, приведенным в работах [9, 24].

Для подтверждения расчетных величин и механизма электродного процесса с участием Se(IV) были сняты вольтамперные кривые РПЭ в растворе, содержащем 0,1...1,4 ммоль/л H_2SeO_3 , некоторые из которых приведены на рис. 1.

Таблица. Потенциалы электродных реакций с участием селена на ртутном электроде

Реакция	E^0 , В (н.в.э.)		
	Литературные данные	Расчет	Эксперимент
$HgSeO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + Hg$		0,73	} 0,60 ± 0,02
$Hg_2SeO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + 2Hg$		0,70...0,71	
$HgSeO_3 + 6H^+ + 6e^- = HgSe + 3H_2O$		0,83	
$Hg_2SeO_3 + 6H^+ + 6e^- = HgSe + Hg + 3H_2O$		0,82	
$HgSe + 2H^+ + 2e^- = Hg + H_2Se$	– 0,34 [24] > – 0,28 [8] – 0,31 [9]	– 0,29 – 0,42 – 0,53	– 0,40 ± 0,02

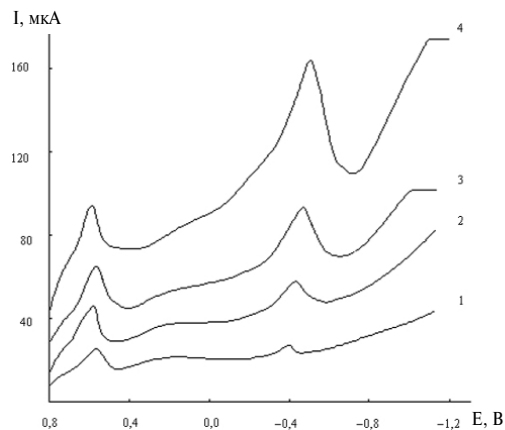


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы H_2SeO_3 на РПЭ без накопления ($V_p = 50$ мВ/с), ммоль/л: 1) 0,2; 2) 0,4; 3) 0,8; 4) 1,4

Как видно из рис. 1, на вольтамперной кривой наблюдаются два пика тока с $E_p = -0,60 \pm 0,01$ В и $E_p = -0,40 \pm 0,02$ В, высота которых пропорциональна концентрации H_2SeO_3 , рис. 2, что свидетельствует об участии Se(IV) в электродных реакциях.

Начало съемки вольтамперной кривой находится в области потенциалов накопления Hg_2SeO_3 , Hg_2SeO_3 . Поэтому первый пик на вольтамперной кривой, по нашему мнению, отвечает реакции (7) или (8). Появление второго пика тока связано с восстановлением селенида ртути по реакции (4).

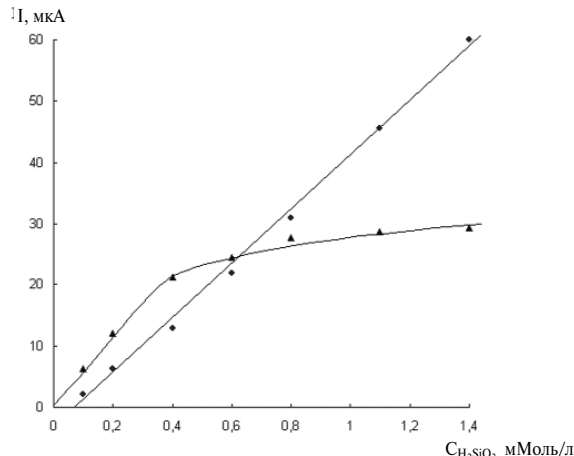


Рис. 2. Зависимость величины тока катодных пиков восстановления H_2SeO_3 от концентрации на РПЭ без накопления ($V_p = 50$ мВ/с): 1) первый пик; 2) второй пик

Таким образом, потенциалы пиков, полученных экспериментально, близки расчетным величинам. А предложенный в данной статье механизм электродных реакций на ртутном электроде с участием H_2SeO_3 подтверждает наши результаты, изложенные в статье [19], где описан способ определения Se(IV) на РПЭ при накоплении его в области потенциалов 0,5...0,6 В (отн. н.в.э.) по пику восстановления $HgSe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium. 2. The +4 states // J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — V. 71. — № 1. — P. 196–204.
- Jonas K. Beitrage zur Polarographie des Selens (IV) // Acta. Chim. Hung. — 1960. — V. 25. — P. 379–389.
- Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Polarography of selenium (IV) // Anal. Chem. — 1963. — V. 35. — № 9. — P. 1128–1132.
- Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Use of highly acid supporting electrolytes in polarography. Observed changes in polarographic waves of selenium (IV) upon standing // Anal. Chem. — 1965. — V. 37. — № 3. — P. 425–427.
- Кузнецов В.В., Садаков Т.А. Полярография селенистой кислоты // Журнал аналитической химии. — 1963. — Т. 18. — № 12. — С. 1486–1491.
- Nangiot P. Determination polarographique rapide du selenium dans les vegetaux // J. Electroanal. Chem. — 1966. — V. 12. — № 3. — P. 187–193.
- Каплан Б.Я., Ширяева О.А. О механизмах восстановления селена (IV) и теллура (IV) на ртутном электроде // В сб.: Электрохимические методы анализа. — М.: Металлургия, 1972. — С. 166–170.
- Christian G.D., Buffle J., Haerdi W. Study of selenium (IV) at a dropping mercury electrode by cyclic voltammetry with triangle polarization // J. Electroanal. Chem. — 1980. — V. 109. — № 1–3. — P. 187–194.
- Jarzbek G., Kublik Z. Cyclic and stripping voltammetry of Se(+4) and Se(-2) at the HMDE in acidic media // J. Electroanal. Chem. — 1982. — V. 137. — № 2. — P. 247–259.
- Сперанская Е.Ф. Электрохимические процессы на ртутном и амальгамном электродах. — Алма-Ата: Наука, 1978. — 232 с.
- Shafiqul Alam A.M., Vittori O., Porthault M. Étude du sélénium (IV) en milieu acide par polarographie classique, et à tension alternative, et par voltammétrie à balayage linéaire // J. Electroanal. Chem. — 1975. — V. 61. — № 2. — P. 191–204.
- Stara V., Kopanica M. Differential pulse polarographic determination of selenium and tellurium and their mixtures // J. Electroanal. Chem. — 1979. — V. 101. — № 2. — P. 171–175.
- Ковалева С.В., Гладышев В.П., Диденко Г.Ф. Полярография селенистой кислоты в сернокислом растворе // Украинский химический журнал. — 1991. — Т. 55. — № 3. — С. 300–303.
- Peerzada N., Pessina L. Determination of selenium (IV) in biological sample by cathodic stripping voltammetry // Anal. Lett. — 1990. — V. 23. — № 11. — P. 2027–2035.
- Jarzbek G., Kublik Z. Determination of traces of selenium (IV) by cathodic stripping voltammetry at the hanging mercury drop electrode // Anal. Chim. Acta. — 1982. — V. 143. — P. 121–130.
- Rahmalan bin Ahmad, Hill J.O., Magee R. Direct determination of selenium (IV) in biological samples by cathodic-stripping voltammetry // Analyst. — 1983. — V. 108. — № 1288. — P. 835–839.
- Adelolu S.B., Bond A.M., Hughes H.C. Determination of selenium, copper, lead and cadmium in biological materials by differential pulse stripping voltammetry // Anal. Chim. Acta. — 1983. — V. 148. — P. 59–69.
- Gustavsson I., Mattsson G. Determination of selenium in water samples using differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV) // J. Heyrovsky Centennial Congr. Polarogr. Organ. Jointly 41st Meet. Int. Soc. Electrochem., Prague. Aug. 20–25, 1990: Proc. 1. Aug. 20–21. — Praha, 1990. — P. 91.
- Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Гладышев В.П. Определение селена (IV) на ртутно-плёночном электроде методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т. 58. — № 2. — С. 187–192.

20. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. — Новосибирск: Наука, 1983. — 267 с.
21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
22. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — С. 124–154.
23. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
24. Vajda F. Stripping voltammetry of Se(IV) compounds with the hanging drop electrode // Acta chim. acad. Sci. Hung. — 1970. — V. 63. — № 3. — P. 257–265.

УДК 541.128

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Н.В. Ушева, А.И. Левашова, О.Е. Мойзес, И.М. Федяева, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: kravtsov@tpu.ru

С помощью математической модели, разработанной на кафедре ХТТ ТПУ, исследовано влияние технологических параметров на основе экспериментальных данных, в том числе и опубликованных в литературе. Проведены исследования ее применимости для описания технологических процессов.

Получение углеводородов топливного назначения и олефинов из синтез-газа по Фишеру-Тропшу в последнее время вновь привлекает внимание многих исследователей, химических компаний. Данный процесс даёт возможность на основе простейших газов (CO и H_2) получать множество продуктов: углеводороды — от метана до твёрдых высокоплавких парафинов; спирты — от метанола до эйкозанола и выше; карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, потребность в которых исчисляется сотнями тыс. и млн т в год [1, 2].

Целью данной работы являлось выяснение перспектив развития и целесообразности промышленного синтеза ФТ и исследование влияния технологических параметров на процесс с помощью математической модели. На основе опубликованных в литературе экспериментальных данных были проведены исследования её применимости для описания процессов, проводимых в технологических режимах, отличающихся температурой, давлением, объёмной скоростью и составом синтез-газа.

Для осуществления ФТ-синтеза в промышленном и полупромышленном масштабе разработано большое число конструкций аппаратов: с неподвижным и псевдоожиженным слоем катализатора, а также барботажных колонн с суспендированным катализатором [3–5].

Несмотря на сравнительную сложность конструкции, аппараты с неподвижным слоем катализатора наиболее приспособлены для проведения таких сильно экзотермических реакций, как синтез из CO и H_2 , и позволяют достаточно надёжно управлять процессом. В связи с этим математическая модель, разработанная на кафедре ХТТ, основана на модели квазигомогенного политропического трубчатого реактора идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора в стационарном

режиме. Катализатор СА-1М, на котором были получены экспериментальные данные синтеза, также был приготовлен на кафедре ХТТ обработкой промышленного плавящего железного катализатора в потоке низкотемпературной плазмы. Для данного катализатора характерно селективное образование более лёгких жидких парафиновых углеводородов для фракции 165...310 °C (C_9 – C_{15}) до 70 %.

На математической модели были проведены исследования по влиянию состава сырья, температуры, объёмной скорости и диаметра контактной трубки на показатели процесса. Расчёты, проведённые на модели, показали, что она адекватно описывает реальный процесс (табл. 1), позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок и оперативно отслеживать поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Таблица 1. Сопоставление расчётных и экспериментальных данных синтеза из CO и H_2 , катализатор СА-1М ($T=513\text{ K}$; $P=0,9\text{ МПа}$; $o.c.=150\text{ ч}^{-1}$; $\text{CO}:\text{H}_2=1:2,2$)

Углеводороды	Содержание углеводородов, % мол.	
	эксперимент	расчёт
C_1	34,0	33,5
C_2	5,30	5,22
C_3	11,5	11,5
C_4	8,20	8,22
C_5	3,80	3,67
C_6	3,00	2,85
C_7	4,00	4,22
C_8	2,00	2,20
C_9	1,50	1,71
C_{10}	0,50	0,56
C_{11}	0,40	0,46
$\text{C}_{12}(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$	9,80	9,96
$\text{C}_{13}(\text{C}_{19}-\text{C}_{25})$	10,7	10,8
$\text{C}_{14}(\text{выше } \text{C}_{35})$	5,10	5,13