

1. Методика и техника исследований операторской деятельности. / Отв. ред. В.Г. Волков – М.: Наука, 1985.
2. Задачи и методы профессиональной психодиагностики. / Под ред. В.И. Войтко, Ю.З. Гильбуха – Киев, 1981.
3. Воробьев Г. Автоматизированная система профориентационного тестирования на ПЭВМ. – АН СССР. Научный совет по комплексной проблеме «Кибернетика». – М.: Препринт, 1988.
4. Анастаси А., Урбина С. Психологическое тестирование. – СПб., 2001. – 688 с.
5. Бодалев А.А., Столин В.В. Общая психодиагностика. – СПб., 2000. – 440 с.
6. Интернет-ресурс – [http://psylab.info/Методика\\_\"Фигуры\\_Готтшальдта](http://psylab.info/Методика_\)"

*Поступила 17.03.2011г.*

УДК 550.41:537.868

Ю.Л.Забулонов, Ю.В.Литвиненко, В.М.Кадошников, И.Р.Писанская

### **ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСИЙ МАГНЕТИТОВ КАК АГЕНТА УДАЛЕНИЯ КАТИОНОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД**

It is described in the article the use of magnetite dispersions as a coagulant for negatively charged sols. It is shown that the magnetite dispersions, synthesized from aqueous solutions in slightly alkaline medium, are good coagulants for negatively charged sols. The use of positively charged magnetite dispersions together with colloids of polysilicon acids gives possibility for applying this method for industrially polluted waters purification.

В работах выполненных в НТУ Украины «Киевский политехнический институт» [1, 2] показано, что при синтезе магнетита из солевого раствора ( $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ) в присутствии цезия и стронция в щелочном растворе стронций практически полностью поглощается кристаллами магнетита, в то время как цезий лишь частично поглощается последними. Проведенные нами исследования [3] показали, что использование методов, заключающихся в фиксации катионов различной природы, находящихся в дисперсионной среде, в нанокolloиды, которые представлены, поли кремниевыми кислотами, с последующим осаждением их в виде плотного осадка с помощью дисперсий магнетита, позволяет одновременно осажать щелочные, щелочноземельные и многозарядные катионы. Свойство магнитных коллоидов, состоящих из частиц магнетита, определяются условиями их синтеза. Обычно для получения коллоидов магнетитов в заданных термодинамических условиях раствор солей двух и трехвалентного железа нейтрализуется раствором щелочи. Величина частиц и

соответствующие им физико-химические свойства коллоидов определяются конкретными термодинамическими условиями синтеза. Теоретический анализ показывает, что одним из факторов, оказывающим существенное влияние на рост наночастиц оказывает внешнее электромагнитное поле. В работе [4] было показано, что переменное электромагнитное поле способно инициировать частицы магнетита к процессам самоорганизации с образованием пространственных структур. Формирование коллоидов и их агрегатов имеет решающее значение для микромасштабной агрегации, которая вызывается не только магнитными дипольными воздействиями, но также зависит от электростатических взаимодействий между частицами внутри коллоидной системы. Внешнее наложенное электромагнитное поле может выступать в роль коагулянта, так как деформирует двойной электрический слой и ослабляет коллоидную стабильность, что ведет к бесформенной агрегации малых частиц. Наши исследования над коллоидами гидроксидов железа [5] показали, что степень воздействия внешнего импульсного электромагнитного поля зависит от его параметров и может, как увеличивать, так и уменьшать агрегативную устойчивость коллоидной системы. Согласно представлениям авторов [6] коагуляция сформированных коллоидных частиц обусловлена способностью заряженных частиц (ионов) к гидратации и определяется отношением их заряда к радиусу ( $z/r$ ). Это означает, что в результате действия магнитного поля на коллоидный раствор противоионы гидратируются в большей мере, чем больше по размерам ядро мицеллы и это облегчает слипание частиц.

Значительно более сложные процессы протекают при коагуляции одного коллоида другим коллоидом (гетерокоагуляция). Гетерокоагуляция коллоидных частиц, несущих противоположные заряды, представляет собой очень сложное явление, поскольку поведение системы зависит от относительных размеров и концентрации частиц, способа приготовления смеси и некоторых операций, выполняемых после смешивания [7].

Целью данной работы было разработка способов получения дисперсий магнетитов как эффективных коагулянтов коллоидов поликремневых кислот.

Дисперсии магнетита получали при кристаллизации последнего из водных растворов хлорида трехвалентного и сульфата двухвалентного железа в соотношении 1:2. Общая концентрация железа составляла 15 г/л. Осаждение проводили путем добавления щелочи NaOH.

В работе использовали методы кондуктометрии. Для определения pH и окислительно – восстановительного потенциала (ОВП) использовали стандартные методы на иономере pH - 121. Минеральный состав синтезированных магнетитов определяли по данным рентгеновской дифракции на  $\text{Cu K}_\alpha$  – излучении на рентгеновском дифрактометре ДРОН – УМ с использованием стандартного пакета. Для оценки свойств магнетита использовали метод ИК – спектроскопии. Измерения выполнялись путем прессования образца в таблетки KBr на спектрофотометре UR – 20. Содержание катионов в растворе определяли с помощью атомно

абсорбционного анализа на спектрофотометре модели АА - 8500 фирмы «Hunnon Джаррел Аш» (Япония).

На рис. 1 приведены результаты титрования раствора солей железа  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  гидроксидом натрия. Форма кривой титрования является общепринятой для системы сильная кислота - сильное основание. Сравнивая полученные результаты с зависимостью ОВП от pH раствора в процессе титрования (рис. 2), можно сделать следующие заключения: образование нерастворимых гидроксидов железа начинается уже при  $pH \approx 2.5$ .

Эти результаты хорошо согласуются с общепринятыми данными [8]. При нейтрализации раствора солей железа  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  раствором гидроксида натрия NaOH на начальном этапе образуется мелкодисперсный рыхлый осадок бурого цвета, который при дальнейшем титровании приобретает ярко выраженный черный цвет. При  $pH = 2,5$  и ОВП = +455 мВ хорошо образуются гидратированные формы оксидов и гидроксидов железа. ОВП в этой области снижается незначительно. При дальнейшем повышении pH вплоть до значения 9 количество осадка резко увеличивается, а ОВП монотонно уменьшается до - 500 мВ. В этой области синтезируются как гидроксиды железа, так и мелкодисперсные частицы магнетита. Цвет окрашенной суспензии из бурого постепенно переходит в темно-бурый. При дальнейшем росте pH до 12 происходит резкое увеличение интенсивности синтеза кристаллов магнетита. Соответственно, раствор приобретает ярко выраженный черный цвет, что характерно для кристаллов магнетита.

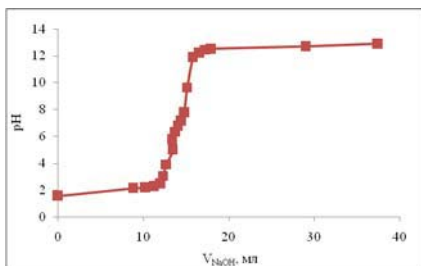


Рис. 1 Кривая титрования раствора солей железа  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  гидроксидом натрия NaOH

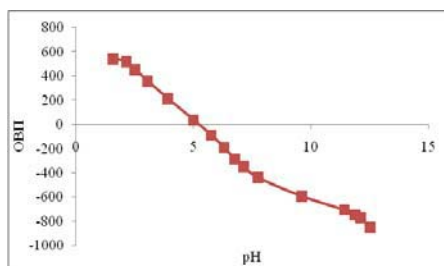


Рис. 2 Зависимость ОВП от pH раствора в процессе титрования

Полученные кристаллы магнетита по своей структуре относятся к железистым шпинелям [11]. Полученный осадок имеет четко выраженную кристаллическую структуру. На рис. 3 приведены дифрактограммы одного из полученных магнетитов (а) и природного магнетита, выделенного из железистых кварцитов Криворожья (б), который использовали для сравнения.

Представленная рентгенограмма синтезированных магнетитов близка к рентгенограмме природного магнетита. Отличие состоит в том, что на

рентгенограмме синтезированного нами образца магнетита присутствует рефлекс 0,282 нм, который соответствует  $\beta$ -форме магнетита [9, 10]. В зависимости от условий синтеза полученный нами магнетит может быть аналогом природного образца, который дополнительно содержит  $\beta$ -форму.

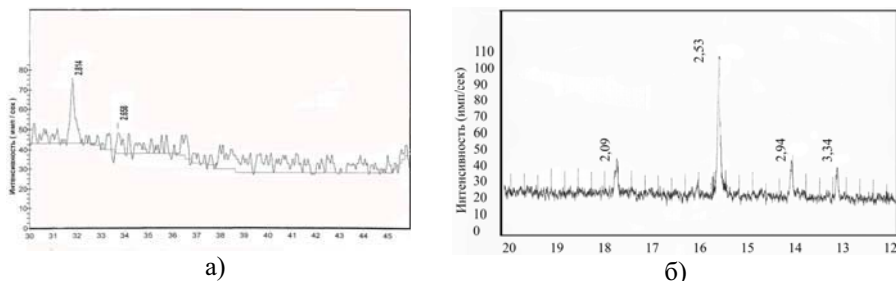


Рис. 3 Дифрактограммы одного из полученных магнетитов (а) и природного магнетита, выделенного из железистых кварцитов Криворожья (б)

Согласно представлениям Белова [11] в основе структуры железистых шпинелей, к которым относятся магнетиты, лежат тетраэдрические и октаэдрические комплексы, сочленяющиеся через атом кислорода (рис.4).

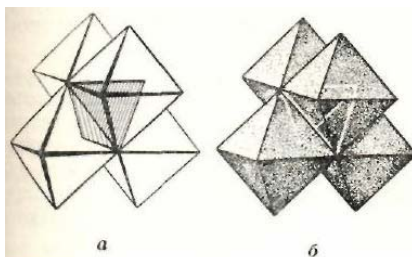


Рис. 4 Основные детали структуры шпинели и магнетита: а – четыре пустых октаэдра вокруг тетраэдра с крупным катионом, б – четыре заселенных октаэдра вокруг пустого тетраэдра

Более крупные катионы  $Fe^{+2}$  ( $r = 0,082$  нм) ютятся в мелких кислородных тетраэдрах, тогда как меньшие катионы  $Fe^{+3}$  ( $r = 0,067$  нм) располагаются в просторных октаэдрах. В структуре шпинели - магнетита  $Fe^{+2}$  - тетраэдр окружен четырьмя пустыми октаэдрами, а пустой тетраэдр – четырьмя октаэдрами, заселенными «магнитными» атомами  $Fe^{+3}$ . Сокращение грани пустого тетраэдра сокращает и грани, а за ним и объем четырех октаэдров, и тем самым способствует шестерной координации  $Fe^{+3}$ . В магнетите расширение  $Fe$  – тетраэдров обеспечивает их взаимную кластерную связь  $Fe$  через пустые октаэдры с результирующими магнитными и другими свойствами. Учитывая, что радиус  $Fe^{+2} = 0,082$  нм, а  $Co^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$

составляет 0,078 нм, 0,091 нм и 0,080 нм, соответственно, то при кристаллизации магнетитов из растворов, содержащих выше названные катионы, возможны изоморфные замещения в тетраэдрических позициях.

В работе [12] показано, что определяющее значение при распределении ионов  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими структурами имеет энергия устойчивости октаэдра, которая понижается от иона к иону в следующем порядке:  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+2}$ . Для  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+2}$  указанная разность энергий исчезающе мала, следовательно, двухвалентный ион в ферритах занимает преимущественно октаэдрические положения, так как  $\text{Fe}^{+3}$  размещается по тетраэдрам и октаэдрам структуры.

В работах [13, 14, 15] показано, что при кристаллизации магнетита из раствора в присутствии ионов  $\text{Cs}^{+1}$  и  $\text{Sr}^{+2}$  последние частично поглощаются магнетитом. Учитывая, что радиус  $\text{Sr}^{+2}$  составляет 0,120 нм, а  $\text{Cs}^{+1} = 0,165$  нм, вовлечение этих катионов в кристаллическую решетку магнетитов кажется маловероятным. Наиболее вероятными есть процессы сорбции этих катионов на гидратированных поверхностях магнетитов.

ИК - спектроскопическими исследованиями было установлено, что на поверхности природных, а также некоторых искусственных магнетитов практически отсутствуют ОН-группы. На (рис. 5) представлены ИК-спектры природного (а) и искусственного (б) магнетитов.

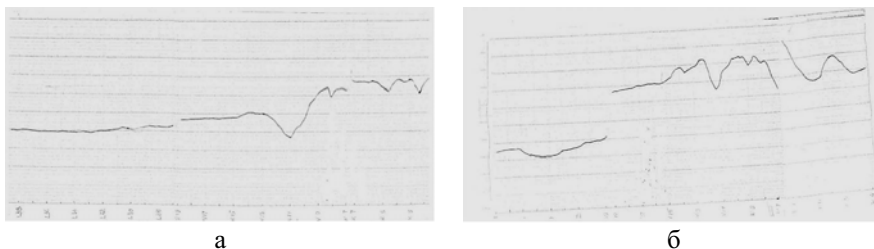


Рис. 5 ИК-спектры природного (а) и искусственного (б) магнетитов.

Наиболее гидратированные и высокодисперсные образцы магнетитов получают в присутствии электромагнитного поля. Анализируя данные [16], приведенные в работе, и сравнивая их с полученными нами, можно сделать вывод, что полосы поглощения вблизи  $590$  и  $440 \text{ см}^{-1}$ , ассоциируемые с решеточными колебаниями Fe-O-связей в тетраэдрах и октаэдрах кристаллов магнетитов, можно отнести к колебаниям ионов  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ . Слабые полосы поглощения при  $465$  и  $895 - 900 \text{ см}^{-1}$ , можно связать с присутствием в магнетитах ионов  $\text{Fe}^{+3}$  в виде гидроксидов, которые образуются в процессе синтеза и осаждаются на поверхности магнетитов. Данные полосы становятся более выраженными при прогреве образцов до  $900^{\circ}\text{C}$ , что, по нашему мнению, связано с трансформацией кристаллов магнетита в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -гематит. Следствием изоморфных замещений в структуре магнетитов есть

уширение полос при 590 и 440 см<sup>-1</sup> и появлением на их фоне мало интенсивных резонансных пиков при 420, 450, 475, 520, 550, 595, 730 и 810 см<sup>-1</sup>.

В ближней области спектра наблюдается широкая полоса поглощения вблизи 3400 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям связанных ОН-групп. Такая полоса проявляется во всех синтезированных нами образцах магнетитов и связана с присутствием на поверхности магнетитовых кристаллов большого количества активных ОН-групп.

В качестве коллоида, который подлежит осаждению, мы использовали коллоид поликремневых кислот. Последний получали путем медленного внесения раствора кремниевых кислот при температуре 70±5<sup>0</sup>С и интенсивном перемешивании в раствор силиката натрия. Кремниевый модуль нами был выбран таким образом, чтобы обеспечить устойчивую коллоидную систему. Для получения коллоидного раствора с заданным размером частиц кислотность, при которой происходит коллоидообразование, поддерживалась в пределах 7-8 путем добавления раствора гидроксида натрия. Согласно данным [7] в этих условиях образуются коллоидные частицы с размерами до 20 нм. Выбор кислотности, при которой происходит мицеллообразование, обусловлен тем, что при рН выше 6, происходит более редкое столкновение между частицами кремнезема вследствие возросшей величины заряда на их поверхности и, следовательно, понижается скорость агрегации. Вследствие этого рост частиц замедляется. В интервале значений рН 7-10 золи кремнезема легко коагулируют при добавлении солей. Следовательно, в выбранных нами условиях, при низких концентрациях солей и рН 7-8, как мы полагаем, происходит стабилизация полученного коллоида. В этой области заряд коллоидных частиц, величина которого зависит от конкретной концентрации солей в растворе, имеет отрицательное значение. Обычно, для коагуляции подобных золь используют электролиты, при добавлении которых в указанных условиях происходит коагуляция и осаждение во всей системе.

Агрегация при воздействии простого электролита или соли обычно обозначается термином «коагуляция» [7]. Коагуляция в этом случае рассматривается как результат воздействия вандерваальсовских сил притяжения, которые стягивают вместе две частицы в момент их столкновения, если только этому притяжению не противостоит структурно – механический барьер или силы электростатического отталкивания между одинаково заряженными частицами, или же обе эти причины. Коагуляция кремнезема под действием мономерных или одиночных катионов происходит при уменьшении величины электрокинетического потенциала до критической величины, при которой силы притяжения преобладают над силами отталкивания. В условиях, когда коллоиды кремнезема выступают в роли сорбентов, введение в систему электролитов в значительных концентрациях может вызывать нежелательные процессы десорбции. В этом случае более целесообразно использовать процессы гетерокоагуляции.

Гетерокоагуляция коллоидных частиц, несущих противоположные заряды, представляет собой очень сложное явление, поскольку поведение системы зависит от относительных размеров и концентрации частиц, способа приготовления смеси и некоторых операций, выполняемых после смешивания. При интенсивном перемешивании в процессе коагуляции коагулянт частично диспергируется, а после формируется снова, но уже более медленно, пока процесс не прекратиться.

Нами для коагуляции отрицательно заряженных зелей поликремневых кислот предлагается использовать положительно заряженные коллоиды магнетита. При этом указанные положительно заряженные единичные образования служат как для нейтрализации отрицательных зарядов на кремнеземных частицах в точках их контакта, так и для образования осадка. Величина электрокинетического потенциала зелей магнетита зависит от условий его получения, в частности величины рН (рис. 6)

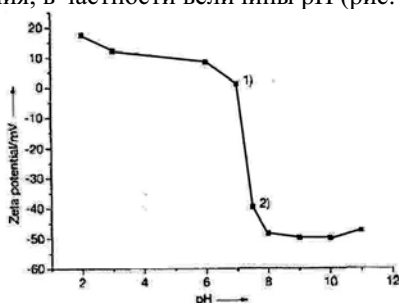


Рис. 6 Зависимость электрокинетического потенциала зелей магнетита от величины рН

Анализ данных, приведенных на рис. 6 дают нам основания считать, что для коагуляции отрицательно заряженных зелей кремней кислоты следует использовать коллоиды магнетита, полученные при рН 7 - 8, так как в этой области дзета потенциал ( $\xi$ ) коллоидов магнетита увеличивается до +10 мВ. Осаждение поли кремневых кислот коллоидом магнетита, который получали в дисперсионной среде содержащей указанные кислоты, происходит достаточно полно. Остаточное содержание железа в дисперсионной среде после осаждения системы не превышало 4 мг/л.

Оптические исследования полученного осадка не выявили крупных кристаллов магнетита, тем не мнение на рентгенограмме (см. рис. 3б) присутствуют рефлексы, которые диагностируются как магнетитовые. По нашему мнению, это связано с тем, что кристаллы магнетита тесно связаны с коллоидами кремниевых кислот, что в свою очередь затрудняет их диагностику методом оптической микроскопии.

Эксперименты по поглощению катионов из дисперсионной среды, в которой синтезировались коллоиды поликремневых кислот и магнетита, показали, что в процессе соосаждения поликремневых кислот и магнетита

осадок концентрирует в своем объеме щелочные, щелочноземельные и переходные катионы. Использование методики, приведенной выше, позволяет из раствора, в котором первоначально присутствовали катионы Cs, Sr, Co и Cu в количестве до 25 мг/л, поглотить не менее 90% последних.

Важным агентом, присутствующим в трапных водах АЭС, который существенно затрудняет процесс удаления поллютантов, являются анионоактивные поверхностно активные вещества (ПАВ) (сульфанол, сульфатат, др). В процессе очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) указанные ПАВ эмульгируют не полярные углеводороды совместно с радионуклидами и включают их в состав мицелл. Учитывая, что ПАВы, которые используются в процессах дезактивации на атомных электростанциях, обуславливают отрицательный заряд мицелл, использование метода гетерокоагуляции положительно заряженными частицами магнетита является перспективным. Лабораторные исследования показали, что присутствие в дисперсионной среде, содержащей одно-, двух- и многозарядные катионы, сульфола в количестве 0,5 г/л, практически не ухудшает процесс поглощения последних системой кремнезем – магнетит.

В работе показана принципиальная возможность использования дисперсий магнетита для осаждения коллоидов кремнезема. В частности установлено, что при pH выше 6 в присутствии поликремневых кислот формируются магнетит – поликремневые агрегаты с высокими сорбционными свойствами. Установлено, что щелочные, щелочноземельные катионы и катионы переходных металлов, одновременно содержащиеся в растворе, в процессе осаждения поглощаются магнетит – поликремневым комплексом более чем на 90%.

Таким образом, использование положительно заряженных дисперсий магнетитов совместно с коллоидами поликремневых кислот открывает возможности для применения этого метода для очистки трапных вод от радионуклидов.

1. Гомеля Н.Д., Радовенчик В.М., Терещенко О.Н. Исследование процессов утилизации железосодержащих растворов ферритным методом // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. - № 4. – С. 61-64;
2. Радовенчик В.М., Терещенко О.Н., Прусс Л.Л. Извлечение изотопов цезия –137 из водных растворов ферритным методом // Труды Междунар. конф. “Переработка отходов и очистка сточных вод”. – Мариуполь. – 1996. – С.52;
3. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошиников В.М. Физико–химическая модель фиксации катионов с применением нанотехнологий // Збірник наукових праць / Інститут проблем моделювання в енергетиці НАНУ, Київ 2010. – с. 63 - 67;
4. Jianfei Sun, Yu Zhang, Zhongping Chen, Jie Zhou, and Ning Gu. Fibrous aggregation of magnetite nanoparticles induced by a time-varied magnetic field //Angewandte chemie /Nannopartice aggregates, 2007– pp. 4767 – 4770;
5. О влиянии электромагнитного поля на устойчивость коллоидов (на примере гидроксида железа) Забулонов Ю.Л., Кадошиников В.М., Литвиненко Ю.В. // Сборник научных трудов / Институт геохимии окружающей среды - Киев, 2009. – с. 34 - 38;



6. *Higashitani k., Iseri H., Okuhara K. et al.* Magnetic effects on zeta potential and diffusivity of nonmagnetic cjljidal particles // j. Colloid and interface sci. – 1995. – v.172, n2;
7. *Р. Айлер.* Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Том 2, Москва, «Мир», 1982 - с. 520;
8. *Г. Рели.* Курс неорганической химии. Том 1, Москва, Издательство иностранной литературы, 1963 - 920 с;
9. *Кадошиков В.М., Литвиненко Ю.В., Забулонов Ю.Л., Писанская И.Р.* Свойства магнитных коллоидов, активированных электромагнитным полем // Збірник наукових статей / VI Міжнародна науков-практична конференція “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення”, 6-10 вересня 2010 р., м. Алушта, АР Крим, Україна, Том 1 – с. 138 – 142;
10. *В.И. Михеев.* Рентгенометрический определитель минералов. – Москва. Гос. НТИ литературы по геологии и охране недр. 1957 – 867 с;
11. *Н.В. Белов.* Очерки по структурной минералогии. Москва, «Недра», 1976 – 344 с;
12. *У. Брэгг, Г. Кларрингбулл.* Кристаллическая структура минералов. Москва, «Мир», 1967 – 389 с;
13. *Шутько А.П., Гомеля Н.Д., Терещенко О.Н.* Очистка сточных вод от радиоизотопов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr методом объемной коагуляции // Труды Междунар. Конф. «Переработка отходов и очистка сточных вод». – Маиуполь. – 1996. – С.53;
14. *Шутько А.П., Гомеля Н.Д., Терещенко О.Н.* Очистка сточных вод от радиоизотопов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr сорбционными методами // Труды Междунар. Конф. «Переработка отходов и очистка сточных вод». – Маиуполь. – 1996. – С.51-52;
15. *Шутько А.П., Гомеля Н.Д., Терещенко О.Н.* Очистка сточных вод от радиоизотопов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr методом пенной флотации // Труды Междунар. Конф. «Переработка отходов и очистка сточных вод». – Маиуполь. – 1996. – С.51;
16. *Н.П. Дикий, А.Н. Довбня, Е.П. Медведева.* Гамма-активационный и спектральный анализ элементного состава, структуры и сорбционной активности радиационно-синтезированных наночастиц магнетита и осмия// Вісник харківського університету. – 2008. - № 823 – С. 78 – 84.

*Поступила 10.03.2011р.*

УДК 004.274:004.272.23

С.Я. Гильгурт, канд.техн.наук, ИПМЭ им. Г.Е.Пухова НАНУ, г. Киев

### **АНАЛИЗ ТИПОВЫХ РЕЖИМОВ ОБМЕНА ДАННЫМИ С РЕКОНФИГУРИРУЕМЫМИ ВЫЧИСЛИТЕЛЯМИ**

**Аннотация.** В статье на основе анализа существующих реконфигурируемых вычислителей выделены и предложены в качестве типовых решений для большинства применений три режима обмена данными с компьютерной системой, не зависящие от типа физического интерфейса, используемого семейства ПЛИС, уровня сложности синтезируемой вычислительной структуры.