

УДК 533.9.07

Турукбаева А.К.* , Татыбеков А.Т., Торубаева У.С.*

*ИГУ им. К.Тыныстанова**,

ИГД и ГТ им.акад.У.Асаналиева КГТУ им.И.Раззакова

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ), В ЧАСТНОСТИ ЦЕРИЯ

Приведены значения и актуальность математической модели процессов термического разложения оксалата РЗЭ церия. Для проведения расчета необходимы теплофизические свойства исходных материалов, эти данные и методика расчета приведены в работе.

В современной промышленности, особенно в науке, изучены редкоземельные элементы и их уникальные свойства. Редкоземельное минеральное сырье относится к числу невозполняемых в природных условиях ресурсов, его запасы ограничены. Оно пользуется большим спросом на рынке, также и в науке. Мировой спрос на РЗЭ продукцию в последние 20 лет развивается по возрастающему тренду. Экспорт РЗЭ в составе высокотехнологичных продуктов и изделий наиболее выгоден и именно он обеспечивает развитым государствам максимальную прибыль. Устойчивый рост на редкоземельное сырье наблюдался на протяжении всей второй половины XX века, с большой долей вероятности он продолжится и в наше время. Ассортимент редкоземельной продукции будет расширяться, об этом говорит динамика мирового потребления редкоземельной продукции [1].

С усовершенствованием технологий, практически во всех отраслях промышленности стало возможным использование редкоземельной продукции в создании новых высокотехнологичных материалов, товаров и изделий с уникальными характеристиками. Среди 110 известных химических элементов существует 14 элементов-близнецов, чьи свойства похожи друг на друга, как две капли воды, это так называемые элементы близнецы, или лантаноиды. В периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева они располагаются в одной клетке. Причина такого размещения редкоземельных элементов заключается в своеобразии их электронной структуры и, как следствие в чрезвычайной близости свойств. Долгое время эти элементы считались редкими. Лишь исследования последних десятилетий показали, что в земной коре их больше, чем таких давно известных людям металлов, как свинец, ртуть, золото. Первый патент на применение церия был получен в 1884 году. Это был патент на применение церия в газонакалильных лампах (на газовые рожки надевали колпачки, содержащие окислы церия, и тусклое пламя газовых светильников становилось ярче). При этом максимальную яркость белого свечения обеспечивала смесь окислов тория и церия. Позднее свойство церия усиливать яркость свечения стали применять в газовых зажигалках (кремни зажигалок содержали сплав с церием) и в трассирующих снарядах. Искровой спектр церия содержит в основном яркие линии в зеленой и синей части спектра. Сегодня в пиррофорных кремнях зажигалок для сигарет используют мишметаллический сплав. На смену газонакалильным лампам пришли прожектора, яркость которых усиливает все тот же церий. Наибольшим спросом в промышленности из всех цериевых соединений пользуется диоксид церия. Значительная часть его в виде порошка идет на изготовление тонкодисперсных полирующих порошков (состав: 50% диоксида церия смесь окислов лантана, неодима и празеодима). Эти порошки служат для полирования и обесцвечивания химстойкого стекла, зеркал, минеральных линз и имеют хорошие суспензионные качества, высокую эффективность полирования и чистоту обработки поверхности (позволяют получать полированные поверхности без единой царапины). На заводах-изготовителях сплав хлоридов перерабатывают путем растворения в реакторе и последующей дезактивации (в состав сплава, помимо редкоземельных элементов цериевой группы, входят радиоактивные элементы (уран, торий, актиний)). На первом

этапе его освобождают от ториевого ряда, извлекая из раствора карбонаты РЗЭ. Далее, вследствие рН-очисток в кислой среде с добавлением активных реагентов (гидроксид натрия, хлорид бария, перекись водорода, сульфат аммония и т.п.) нежелательные спутники – уран, радий и железо осаждаются, а раствор, содержащий редкоземельные элементы цериевой группы направляется на фильтрацию и отстаивание (1,5–2 месяца). В результате взвесь оседает на дно, полученный раствор фильтруется, подкисляется, доводится до товарного вида, затем поступает в напорные емкости, где происходит процесс осаждения (исходный раствор и раствор соды сливают на затравку – выращенные при определенных условиях кристаллы карбонатов РЗМ). Затем осуществляются операции фильтрации, отмывки (от щелочных и щелочно-земельных металлов), сушки. После – полученный продукт фторируют бифторидом аммония, проводят товарную фильтрацию, отмывку и продувку (просушку). Полученный фторкарбонат церия сушат в печи, прокаливают и направляют на вакуумную классификацию (в циклонах)[3]. При выходе из циклона товарная продукция имеет фракцию порошка от 0,5 до 2 мкм. Готовый продукт направляется на усреднение и комплектацию. Благодаря заложенным в технологической цепочке очисткам, получаемые полирующие порошки на основе диоксида церия – радиационно безопасные продукты. Добавка церия к чугунам изменяет в нем форму свободного графита, оказывает сильное раскисляющее и десульфуризирующее действие, способствует удалению азота (сильное десульфуризирующее действие оказывает цериевый мишметалл с повышенным содержанием лантана). Кроме того, присадки церия к чугунам в количестве до 0,15% повышают его жидкотекучесть, улучшают физико-механические свойства и обрабатываемость отливок из серого чугуна. Если на тонну чугуна ввести 0,4% сплава ферроцерия с магнием, то прочность чугуна увеличивается вдвое. Такой чугун можно использовать вместо стали (при изготовлении коленчатых валов). Он получается в 3–4 раза дешевле стальных поковок, а стойкость его в 3 раза выше. Церий также востребован и в производстве аккумуляторов с длинным сроком эксплуатации. Он составная часть аккумуляторных водород сорбирующих сплавов. Батареи, содержащие редкоземельные элементы – NiMH (никель-мишметалл-гидридные) конкурентоспособны с точки зрения объемной плотности энергии. Такие аккумуляторные батареи предназначены для компьютеров, электромобилей, фотоаппаратов, некоторых видов сотовых телефонов. Производство никель-металло-гидридных батарей требует примерно 100 тонн в год оксидов редкоземельных металлов в виде мишметалла. При изготовлении широко применяют церий содержащего стекла не тускнеют под действием радиации, позволяя изготавливать толстые стёкла для защиты персонала. Ученые и инженеры давно обратили внимание на редкоземельные элементы. Теперь они являются одним из важнейших материалов новой техники. От космических ракет до лекарственных препаратов – таков диапазон их применения. Поэтому очень важно знать их индивидуальные свойства и искать новые области применения. Церий (Ce) – химический элемент из группы лантаноидов, серебристо-белый металл. Это самый распространенный редкоземельный металл. Название элемента церия связано с открытием одного из небесных тел – малой планеты Цереры. В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) модифицировать сплавы на основе железа, магния. Добавление 1 % церия к магнию резко увеличивает прочность последнего на разрыв и сопротивление ползучести. Церий повышает электропроводность алюминия, меди, ниобия, титана.

Легирование конструкционных сталей церием значительно повышает их прочность. Здесь действие церия в целом аналогично действию лантана. Но поскольку церий и его соединения дешевле и доступнее, чем лантан, значение церия, как легирующей добавки, больше, нежели лантана. Легирование церием алюминия увеличивает его прочность и электропроводность (на несколько процентов). Соли церия применяются для лечения и предотвращения симптомов «морской болезни». В стоматологии используется

цериевая сталь и керамика с содержанием двуокиси церия. Диоксид церия применяется в качестве компонента для производства твердого электролита высокотемпературных топливных элементов. Оксалат церия представляет собой смесь щавелевокислых солей церия и близких к нему элементов. Нерастворимость оксалата церия в разбавленных минеральных кислотах при избытке иона CaO_4 можно использовать в анализе для выделения церия из смеси катионов 3-й группы. Оксалат церия в присутствии избытка иона C_2O_4 не растворяется в разбавленных кислотах на холоду. В концентрированных кислотах оксалат церия растворяется.

Нерастворимость оксалата церия в разбавленных минеральных кислотах при избытке иона CaO_4 можно использовать в анализе для выделения церия из смеси катионов 3-й группы. Осадок оксалата церия (IV) растворяется в избытке $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образующиеся оксалаты обычно разрушаются с выделением осадка $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ вследствие восстановления церия до трехвалентного состояния. В процессе титрования выделяется осадок оксалата церия. Определение возможно в том и другом случае.

Проведено экспериментальное исследование осаждения циркония с оксалатом церия с целью выяснения общего характера осаждения в азотнокислой среде и возможности наиболее полного разделения этих элементов оксалатным методом. Для получения иония в более концентрированном состоянии оксалат церия тщательно перемешивают с раствором, содержащим карбонат и гидрокарбонат натрия. При этом большая часть иония переходит в раствор, а церий остается в виде нерастворимого оксалата. Практически вместо Ce_2O_3 для осуществления этого процесса использовали оксалат церия. Щавелевая кислота или оксалат аммония образует белый осадок оксалата церия $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, нерастворимый в избытке осадителя и в разбавленных минеральных кислотах.

Широкое использование возможности в ПК для численных расчетов, способствовало разработке одно-, двух- и трехмерной математических моделей, для расчета ряда процессов обработки дисперсных материалов. Отсутствие достоверных зависимостей учитывающих изменение параметров газа и материала в условиях плазменных температур, привело к использованию в математических моделях известных зависимостей, установленных для условий умеренных температур.

Поэтому большинство выполненных расчетов дает информацию о качественном или относительном изменении параметров и не сравнивается с результатами экспериментальных исследований, что не позволяет оценить правомерность принятых допущений и используемых в математической модели зависимостей. Известно, большое количество, математических моделей для расчета движения и теплообмена частиц дисперсных материалов в высокотемпературном потоке газа, наиболее полные из них предложены в работах [4, 5]. Данные о теплофизических свойствах как дисперсных, так и других форм оксалатов РЗЭ в области высоких температур в литературе отсутствуют. Теплоемкость оксалата церия рассчитана по методике [6], исходные данные для расчета температура полиморфного превращения оксалата церия $T_n = 1033 \text{ K}$

1) Стандартная энтропия $S_{298} = 183,041 \text{ кал/моль}$; атомную энтропию оксалата

$$\text{неодима } S^{am} = \frac{S_{298}}{n}; \quad (n - \text{число атомов в соединении});$$

2) Величину $T = \frac{5070}{S^{am}};$

3) Коэффициенты **a**, **b** и **K** входящие в последующие расчетные формулы, как $a = 507 + \frac{1070}{S^{am}}$; $b = 0.8 * a$; $K = \ln * n$,

где **K** - коэффициент полиморфного превращение оксалата церия.

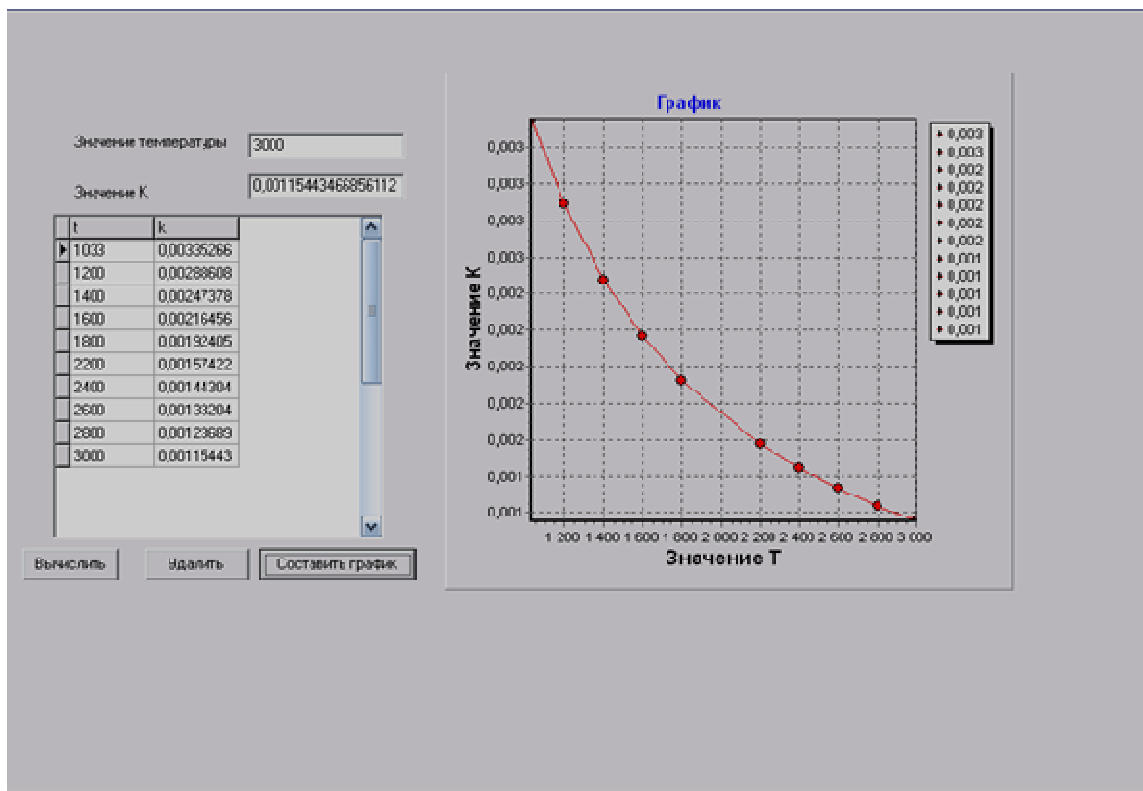


Рис.1. Зависимость коэффициента K от температуры разложения T оксалата церия.

В результате расчета получена зависимость полиморфного превращения оксалата церия в высокотемпературной области $T=3000\text{K}$. Чем выше температура, тем больше возрастает коэффициент полиморфного превращения оксалата церия.

Математическое моделирование процесса термического разложения оксалатов РЗЭ при высоких температурах ($T=1033-3000\text{K}$) представляет научный интерес, в промышленном производстве можно использовать при создании материалов с новыми свойствами.

Литература:

1. Страшко А.Н. Переработка шлифотходов производства высокоэнергетических магнитов Nd-f-D серноокислотнооксалатным способом.-Томск: ТПУ, 2011.
2. www. Knowledge.allbest.
3. Редкоземельные элементы. /Сб. переводов под ред. Л.И.Комиссаровой. -М.: ИЛ, 1951.
4. Моссэ А.Л., Буров И.С. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. -Минск: Наука и техника, 1980.
5. Татыбеков А.Т., Ысакова Ч.А., Сейталиева С.Ч. Создание математической модели процессов разложения оксалатов редкоземельных элементов (РЗЭ) в плазменном реакторе.-Бишкек, 2007./Известия КГТУ им. И.Раззакова, №12. -С. 269-270.
6. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов.-Л.: Наука, 1967.