

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКСАЛАТ ЦЕРИЙ (РЗЭ) МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ПРОГРАММЕ DELPHI

*Приведены значения и актуальность математической модели для энергии активации оксалата редкоземельного элемента (РЗЭ) церий. Исследованы энергии активации в диапазоне температур 80-340<sup>0</sup>С. Так как результат показывает в этом диапазоне, что энергия активации зависит только от температуры, идет процесс термического разложения и дегидратации оксалата. Для проведения расчета необходимы данные графика зависимости от температуры, эти данные и методика расчета приведены в работе.*

В Кыргызстане редкоземельные металлы цериевой группы производит Кыргызский горно-металлургический комбинат, г. Орловка. В металлургии – церий прекрасный модификатор сплавов на основе ниобия, титана, магния, железа, алюминия и т.п. Он – сильнейший восстановитель при получении металлов в чистом виде (вольфрам, ниобий и др.). В сталь и в сплавы его вводят в виде ферроцерия (сплава с железом) или мишметалла. Церий улучшает физические свойства высокопрочной низколегированной стали повышает прочность конструкционных сталей и обеспечивает контроль за содержанием серы. Добавки церия к легированным, быстрорежущим, жаропрочным и некоторым другим маркам сталей улучшают их физико-механические свойства и повышают их сопротивление коррозии и окислению при повышенных температурах. Многие сплавы, которые при обработке задираются или растрескиваются, после небольшой добавки в них церия легко куются и поддаются прокатке в листы, прутки, трубы. Редкоземельные металлы обладают уникальными свойствами, благодаря чему используются в различных сферах современной промышленности, особенно в наукоемких. Уровень их применения является показателем научно-технического развития той или иной отрасли, способствует экономии минерального сырья, улучшению экологической обстановки, обеспечению национальной безопасности. В то же время редкоземельное минеральное сырье относится к числу не восполняемых в природных условиях ресурсов, его запасы ограничены [1]. Устойчивый рост потребности рынков редкоземельном сырье наблюдался на протяжении всей второй половины XX века, с большой долей вероятности он продолжится и в XXI веке. Ассортимент редкоземельной продукции будет расширяться, об этом говорит динамика мирового потребления редкоземельной продукции. Такие тенденции связаны, прежде всего, с усовершенствованием технологий практически во всех отраслях промышленности и использованием редкоземельной продукции в создании новых высокотехнологичных материалов, товаров и изделий с уникальными характеристиками [1]. Особенность процесса плазменной обработки оксалатов РЗЭ, как и ряда других процессов, состоит в том, что пока неизвестна кинетика высокотемпературного разложения. Исходя из этого, как предложено [2], можно определить степень термического разложения по рассчитанным затратам тепла на стадии нагрева и термического разложения оксалата РЗЭ. В связи с отсутствием данных для термодинамического расчета тепловой эффект термического разложения может быть определен как энергия активации реакции. В этом случае, как показано в работах [3, 4] понятия энергия активации и теплота реакции рассматриваются как совершенно равнозначные, предполагая, что процессы дегидратации и разложения являются без барьерными и величины энергии активации их равны энтальпии реакции. Как известно, расчет энергии активации связан с определением избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы началась химическая реакция. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для определения энергии активации

применяются косвенные методы, которые по своей точности не уступают прямым расчетным методам [5], в частности, для расчёта энергии активации реакций типа  $A_{TB} = B_{TB} + C_r$  могут быть использованы кривые дифференциально термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально термогравиметрического (ДТГ) методами анализа. Энергия активации по кривой дифференциально-термического анализа может быть рассчитана из уравнения

$$\ln \Delta t = C' - \frac{E_a}{T} \text{ где}$$

$\Delta t$  - изменение температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) соответствующее глубине пика дифференциально-термического (ДТА) при данной температуре. Вследствие того, что между величиной пика и температурой существует пропорциональная зависимость, глубина пика выражается в миллиметрах;  $E_a$ -энергия активации (кДж./моль),

$R$  – универсальная газовая постоянная (дЖ/мольК),  $C'$ - константа. По кривой термогравиметрического анализа энергия активации рассчитывается по формуле:  $\ln m - 2 \ln T = A_0 - \frac{E_a}{RT}$ , где  $\Delta t$  - уменьшение массы вещества. Определяемое

потермогравиметрического (ТГ)-кривой и обычно выражаемое в процентах или мг. Вследствие того, что между уменьшением массы вещества и глубиной термогравиметрического (ТГ)-кривой существует пропорциональная зависимость, глубина термогравиметрического (ТГ)-кривой выражается в мм.

Глубина термогравиметрического (ТГ)-кривой при температуре  $t^{\circ}\text{C}$  определяется перпендикуляром опущенным из точки на термогравиметрического (ТГ)-кривой, соответствующей проходящая через точку нулевого превращения параллельно оси абсцисс  $A_0$  - константа [6]. С учетом данных дифференциального термогравиметрического анализа

можно вычислить энергию активации по уравнению:  $\ln \vartheta_m = B - \frac{E_a}{RT}$  где  $\vartheta_m$  - скорость уменьшения массы исходного вещества (мг/мин или мг/ $^{\circ}\text{C}$ ). Существенная

пропорциональная зависимость между скоростью уменьшения массы вещества и глубиной дифференциально термогравиметрического (ДТГ)-кривой позволяет для расчёта выразить глубину дифференциально термогравиметрического (ДТГ)-кривой в мм. Глубина дифференциально термогравиметрического (ДТГ)-кривой при температуре  $t^{\circ}\text{C}$

представляет собой перпендикуляр. Опущенный из точки на дифференциально термогравиметрического (ДТГ)-кривой, соответствующей температуре  $t^{\circ}\text{C}$ , на базисную линию;  $B$ -константа;  $T$ -температура в градусах Кельвина ( $T = t^{\circ} + 273^{\circ}\text{C}$ ). Для получения более точных результатов необходимо соблюдать следующее условия: линии

дифференциально термического (ДТА) и дифференциально термогравиметрического (ДТГ) после окончания фазовых превращений должны выходить на базисную линию, недопустимо наложение на эффект, применяемый для расчета энергии активации других термических эффектов: расчет необходимо проводить по начальной ветви эффекта на

участке, отвечающем степени превращения  $K_p < 0,4 \div 0,5$ . на приведенной программе Delphi нашел отражение процесс диссоциации оксалата неодима. 1987 году исследовали на программе Фортран эта изображена на дериватограмме [6] продукции Киргизского горно-металлургического комбината. Расчет проводили в интервале температур  $80-170^{\circ}\text{C}$ , что соответствует процессу дегидратации, и в интервале температур  $240^{\circ}-340^{\circ}\text{C}$ , что

соответствует термическому разложению оксалата РЗЭ со степенью превращения  $K_p < 0,35$ . Последовательность расчета показано в таблице 1.  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  [6]. Энергия активации оксалата РЗЭ определенная по данным дифференциально-термического

анализа.

Энергия активации оксалат неодима определенная по данным дифференциально-термического анализа в интервале температур  $150-240^{\circ}\text{C}$

Таблица 1.

Соединения	Е(ДТА) кДж/моль	Е(ДТГ) кДж/моль	Е(ТГ) кДж/моль	Погрешность
Оксалат церия	351,2	453	505,9	±10

Полученные результаты определения энергии активации оксалатов с РЗЭ удовлетворительно согласуются между собой [5, 6]. Это температура взята в качестве исходной точки. Далее через определенные интервалы температур (в частности, в данном случае через 100<sup>0</sup>С) на кривой температуре Т отмечается ряд точек. В данном примере отмечено десять точек. Последняя точка соответствует температуре произвольно взятой для полного удаления влаги. С температурной кривой точки переносятся на три кривые: дифференциально термогравиметрического (ДТГ), дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ);

2. Далее переводятся  $t^0C$  в К ( $T = t^0C + 273$ ) и определяется для каждой точки величина  $\frac{1}{T} * 10^{-3}$ ;

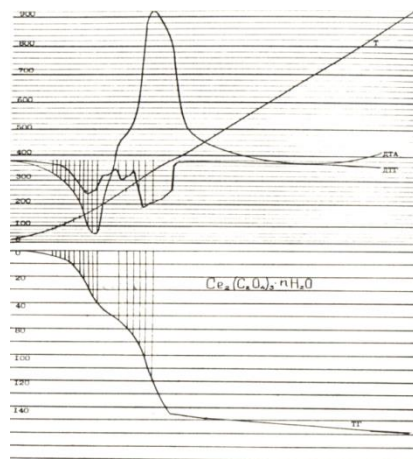
3. Находятся величины, необходимые для расчета энергии активации по кривым дифференциально термогравиметрического (ДТГ), дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического:

а)  $\Delta t$ ,  $v_m$  и  $m$  измеряются и выражаются в мм.

б) С помощью микрокалькулятора определяются  $\ln \Delta t$ ,  $lg v_m$ ,  $lg m$  и  $2lg T$ , а также разность  $(lg m - 2lg T)$  и по этим данным для каждой кривой строятся графики в координатах  $lg \Delta t \sim \frac{1}{T}$ ,  $lg v_m \sim \frac{1}{T}$  и  $lg m - 2lg T \sim \frac{1}{T}$  график представляет собой прямую линию, тангес угла наклона который показывает величину энергии активации. Это указано на рис. 1.

Дериватограмма  $Ce_2(C_2O_4)_3 * nH_2O$  для определения энергии активации

Рисунок 1.



В частности, процессов дегидратации и термического разложения оксалата церия [6, 7]. Расчет энергии активации оксалатов РЗЭ выполнен по данным дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов, полученных на дериватографе Паулик-Эрдей. При этом учитывается как, отмечается в работе [8], что измерение значения энергии активации даже для стадии дегидратации одних и тех же соединений, по данным различных авторов, отличаются друг от друга в 3-4 раза. Результаты определения по дериватограммам энергии активации показаны в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты определения по дериватограммам энергии активации.

Расчетные	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-----------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

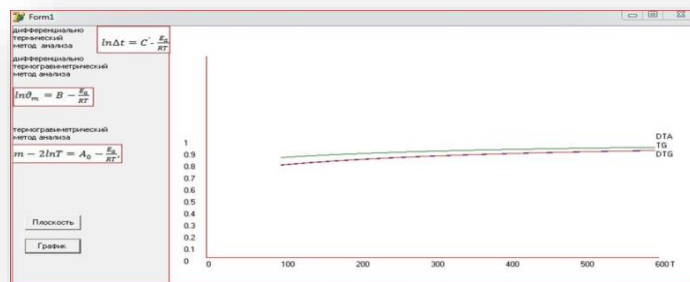
величины									
$t^{\circ}\text{C}$	120	140	160	240	260	280	300	320	340
T. К	393	413	433	513	533	553	573	593	616
$\frac{1}{T} 10^{-3}$	2,54	2,42	2,31	1,95	1,88	1,81	1,74	1,69	1,63
ДТА $\left\{ \begin{array}{l} \Delta t, \text{ мм} \\ \log \Delta t \end{array} \right.$	18,5	30,0	1,70	-9,0	-21	-30,5	-60,5	-104	-118
	1,27	1,48	26	0,95	1,32	1,48	1,78	2,02	2,07
ДТГ $\left\{ \begin{array}{l} \vartheta_m, \text{ мм} \\ \log \vartheta_m \end{array} \right.$	7,0	16,5	26	3,0	12,0	7,0	28,0	35,0	33,5
	0,84	1,22	1,41	0,90	1,08	0,85	1,45	1,54	1,53
ТГ $\left\{ \begin{array}{l} m, \text{ мм} \\ \log m \\ 2 \log T \\ \log m - 2 \log T \end{array} \right.$	7,5	14,5	26,5	52,0	57,5	62,5	69,5	81,5	90,0
	0,87	1,16	1,42	1,71	1,75	1,8	1,85	1,91	1,95
	5,18	5,23	5,27	5,42	5,45	5,48	5,51	5,54	5,57
	-4,31	-	-3,85	-3,70	-3,69	-3,68	-3,67	-3,67	-3,63

По результатам определения энергии активации оксалатов церия с учетом экстраполяции построен график для высоких температур оксалатов церия в виде зависимости  $lgE_a$  от  $lgT$  на программе «Delphi» показано на рисунке (рис. 1). Зеленая линия обозначает анализ (ДТА), красная линия обозначает дифференциально термогравиметрический анализ (ДТГ) с этой линией сливается пунктирная линия, - это термогравиметрический анализ(ТГ).

Из программы «Delphi» можно сделать вывод, что энергия активации зависит от температуры: на сколько выше температура, на столько энергия активации ближе к единице. График показан на рисунке 2.

Рисунок 2.

График зависимости энергии активации неодима ( $E_{ак}$ ) от температуры (T).



Литература:

1. Страшко А.Н. Переработка шлифотходов производства высокоэнергетических магнитов Nd- f- D серноокислотнооксалатным способом.//<http://teknofera.com/vien/> 2011 pdf
2. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и кастратов. // Новосибирск: Наука, Сиб. отд. 1982. - С. 127.
3. Иванов В.В., Габуда С.П., Мишин Е.Н. и др. Один случай задачи о кривых веса и дериватограммах сушки с десорбцией много фракционного водного адсорбента. // ИЖФ, 1972, Т. 23. - С.1023-1029.
4. Колосовкая Е.А Термический анализ десорбции капиллярно-пористых тел. - Красноярск, 1980. - С.40.

5. Горшков В.С., Тимашов В.А Савельев В.А. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. - М.: Высшая школа, 1981. - С. 333.
6. Татыбеков А.Т. Плазмохимическая технология получения оксидов иттрия, церия и неодима.- Фрунзе, 1987. - С.98-102.
7. 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.
8. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. - Л.: Наука, 1967. - С.132.