

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Турукбаева Аида Канатбековна

преподаватель

Иссык-Кульский Государственный
Университет им. Касыма Тыныстанова
г. Каракол, Киргизская Республика

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКСАЛАТ НЕОДИМА (РЗЭ) МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ПРОГРАММЕ DELPHI

***Аннотация:** в статье приведены значения и актуальность математической модели для энергии активации оксалата редкоземельного элемента (РЗЭ) неодима. Исследованы энергии активации в диапазоне температур 80–340°C.*

***Ключевые слова:** определение энергии, дифференциальнотермический анализ, программа DELPHI, метод дифференциальнотермического анализа, активация оксалат неодима.*

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].

Мировой спрос на редкоземельную (далее 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 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) методом анализа. Энергия активации по кривой дифференциально-термического анализа может быть

рассчитана из уравнения $\ln \Delta t = C' - \frac{E_a}{T}$, где Δ -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 Δt - 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 ϑ_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 ($T = t^0 + 273^0\text{C}$). Для получения более точных результатов необходимо соблю-

дать 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. В 1987 году исследовали на программе Фортран эта изображена на дериватограмме [6] продукции Киргизского горно-металлургического комбината. Расчет проводили в интервале температур 80–170°C, что соответствует процессу дегидратации, и в интервале температур 240–340°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 активация оксалата РЗЭ определенная по данным дифференциально-термического анализа.

Таблица 1

Энергия активации оксалат неодима определенная по данным дифференциально термического анализа в интервале температур 150–240°C

Соединения	Е(ДТА) кДж/моль	Е(ДТГ) кДж/моль	Е(ТГ) кДж/моль	Погрешность
Оксалат неодим	471,77	665,28	672,77	±10

Полученные результаты определения энергии активации оксалатов с РЗЭ удовлетворительно согласуется между собой [5; 6]. Это температура взята в качестве исходной точки. Далее через определенные интервалы температур (в частности, в данном случае через 100°C) 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 $t^{\circ}\text{C}$ в K ($T = t^{\circ}\text{C} + 273$) и определяется для каждой точки величина $\frac{I}{T} * 10^{-3}$;

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 $2 \lg T$, а также разность $(\lg m - 2 \lg T)$ 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 $\lg m - 2 \lg T \sim \frac{1}{T}$ график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации. Это указано на рисунке 1.

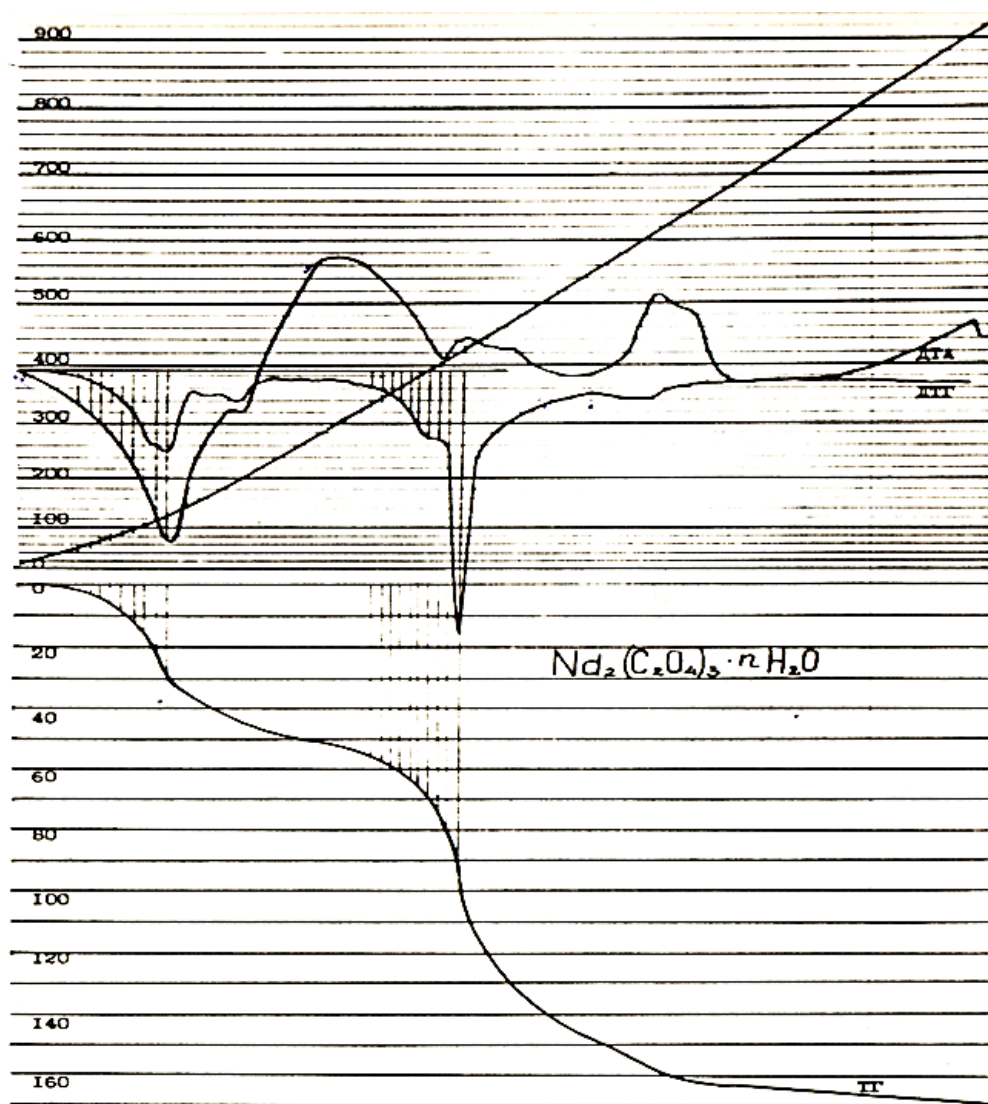


Рис. 1. Дериватограмма $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ для определения энергии активации

В частности, процессов дегидратации и термического разложения оксалата неодима [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 показан на таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения по дериватограммам энергии активации

Расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t^{\circ}\text{C}$	120	140	160	220	240	380	400	420	440	460
Т. К	393	413	433	493	513	653	673	693	713	733
$\frac{1}{T} 10^{-3}$	2.54	2.42	2.31	2.03	1.95	1.53	1.48	1.44	1.40	1.36
ДТА $\left\{ \begin{array}{l} \Delta t, \text{ мм} \\ \log \Delta t \end{array} \right.$	41	50	58	20	33	-	-	-	-	-
	1.61	1.7	1.76	1.30	1.52	-	-	-	-	-
ДТГ $\left\{ \begin{array}{l} \vartheta_m, \text{ мм} \\ \log \vartheta_m \end{array} \right.$	12	18	20	7	13	36	45	-	-	-
	1.08	1.25	1.30	0.84	1.11	1.56	1.65	-	-	-
ТГ $\left\{ \begin{array}{l} m, \text{ мм} \\ \log m \end{array} \right.$	10	18	28	38	44	56	67	78	90	100
	1.0	1.28	1.45	1.58	1.64	1.75	1.83	1.89	1.95	2.00
$\left\{ \begin{array}{l} 2 \log T \\ \log m - 2 \log \end{array} \right.$	5.19	5.23	5.27	5.39	5.42	5.63	5.66	5.68	5.70	5.73
	-4.18	-3,95	-3.83	-3,80	-3,77	-3,88	-3.88	-3.79	-3.70	-3,73

По результатам определения энергии активации оксалатов неодима с учетом экстраполяции построен график для высоких температур оксалатов неодима в виде зависимости lgE_a от lgT на программе «Delphi» показано на рисунке (рис.1). Зеленая линия обозначает анализ (ДТА) красная линия обозначает дифференциально термогравиметрического анализа(ДТГ) к этому линию слитно располагается пунктирная линия – это термогравиметрический анализ (ТГ).

Из программы «Delphi»можно сделать вывод, что энергии активации зависят от температуры на сколько выше температура, на столько энергии активации ближе к единицу график показан на рисунке 2.

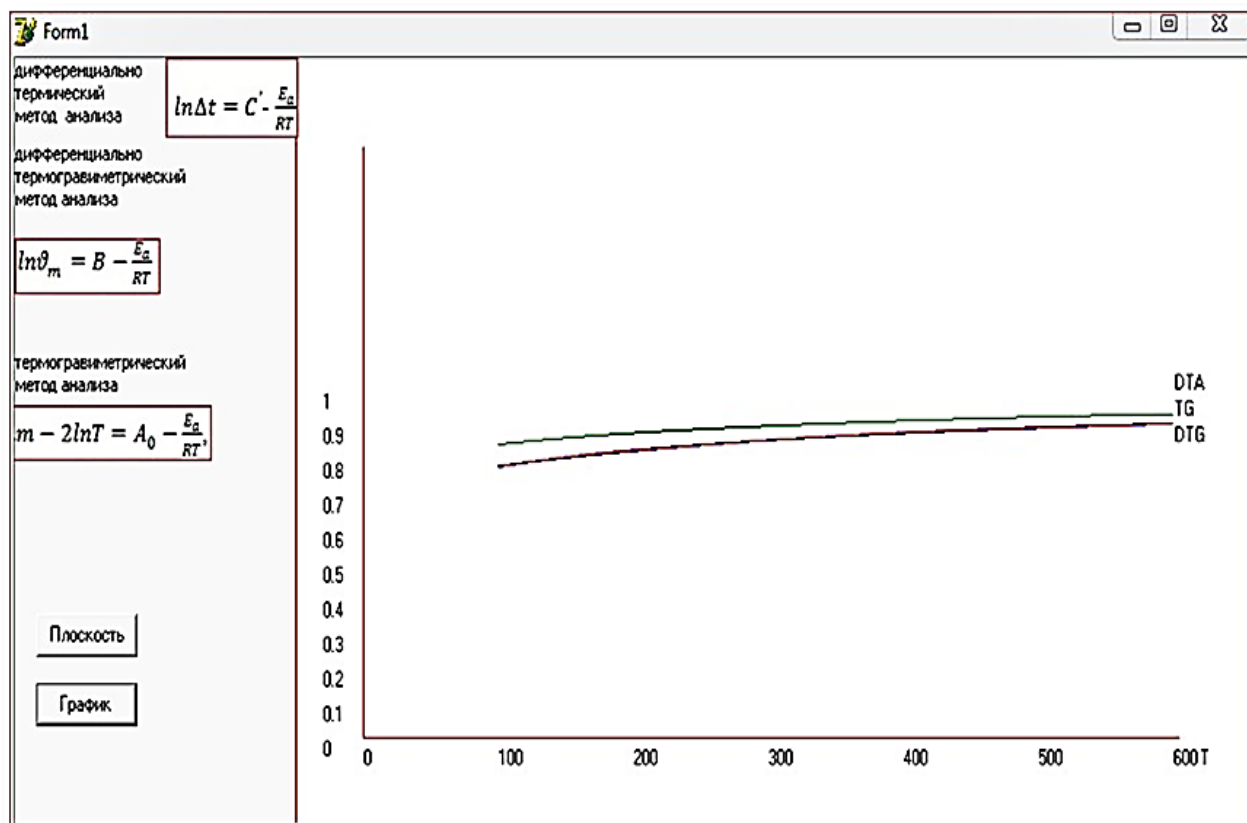


Рис. 2. График зависимости энергии активации неодима ($E_{ак}$) от температуры (T)

Список литературы

1. Страшко А.Н. Переработка шлифотходов производства высокоэнергетических магнитов Nd- f- D сернокислотно оксалатным способом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://teknosfera.com/vien/2011.pdf>
2. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и кастратов / В.А. Логвиненко. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 127.
3. Иванов В.В. Один случай задачи о кривых веса и дериватограммах сушки с десорбцией много фракционного водного адсорбента / В.В. Иванов, С.П. Габуда, Е.Н. Мишин [и др.] // ИЖФ. – 1972. – Т. 23. – С. 1023–1029.
4. Колосовкая Е.А. Термический анализ десорбции капиллярно-пористых тел / Е.А. Колосовкая. – Красноярск, 1980. – С. 40.
5. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшко, В.А. Тимашов, В.А. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 333.

6. Татыбеков А.Т. Плазмохимическая технология получения оксидов иттрия, церия и неодима / А.Т. Татыбеков. – 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 / А.Т. Татыбеков, Ч.А. Ысакова, С.Ч. Сейталиева // Известия КГТУ им. И.Раззакова. – Бишкек, 2007. – №12. – С. 269–270.

8. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова. – Л.: Наука, 1967. – С. 132.