

соответственно расширять область их применения, например для условий работы с умеренными ударными нагрузками.

Список литературы

1. **Минкевич, А.Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
2. **Ворошнин, Л.Г.** Борирование стали: [Текст] / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович. – М.: Металлургия, 1978. – 240 с.
3. **Крукович, М.Г.** Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.
4. **Электроискровое** легирование металлических поверхностей / А.Е. Гитлевич [и др.]. – Кишинев: Изд-во «Штиинца», 2086. – 196 с.
5. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

УДК 661.8

Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
Д.О. КАПУСТА,
З.С. ДРОЗДОВИЧ (БНТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ ИЗ ФОСФОГИПСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЕГО КОМПОНЕНТОВ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Известно, что растворимость нитратов РЗЭ больше, чем сульфатов РЗЭ [1], следовательно, применение азотной кислоты позволит повысить их концентрацию в растворе.

С целью определения термодинамической вероятности протекания отдельных реакций, реализующихся при взаимодействии фосфогипса с азотной кислотой, выполнены термодинамические расчеты с участием соединений РЗЭ по известным данным [2–4].

Так для реакции:

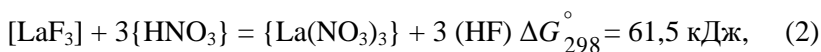


изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -119,9$ кДж.

Результаты расчета изменения энергии Гиббса для уравнения (1) в интервале температур 0–100 °С показывают, что в этих условиях переход фосфата лантана в раствор термодинамически вероятен, однако с повышением температуры вероятность протекания реакции уменьшается за счет увеличения энтропийного фактора.

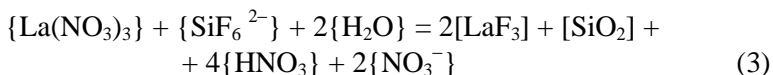
Из литературных данных известно, что фторид лантана является устойчивым соединением, нерастворимым в разбавленных кислотах [5].

Так, изменение стандартной энергии Гиббса реакции:



следовательно, протекание указанной реакции термодинамически маловероятно.

Реакция

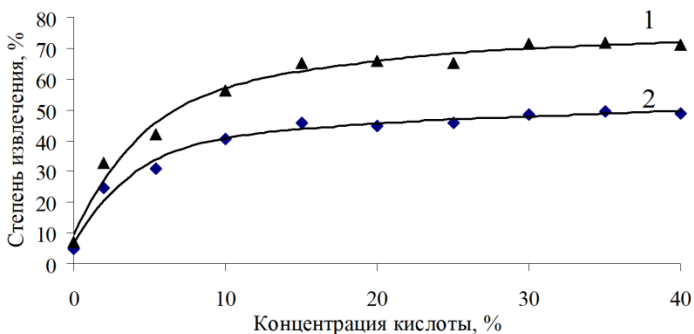


в стандартных условиях эндотермична, но термодинамическая вероятность ее протекания возрастает с повышением температуры:

$T, \text{ К}$	298	322	373
$\Delta G_T^\circ, \text{ кДж}$	-58,1	-70,0	-93,8

Таким образом, термодинамически вероятно образование нитратов РЗЭ в реакции взаимодействия фосфатов РЗЭ с азотной кислотой, а также образование малорастворимых фторидов РЗЭ при взаимодействии в растворе гексафторосиликат-ионов и нитратов РЗЭ.

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты в диапазоне 0–40 % масс. HNO_3 на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса при температурах 20 и 95 °С, представлены на рисунке 1.

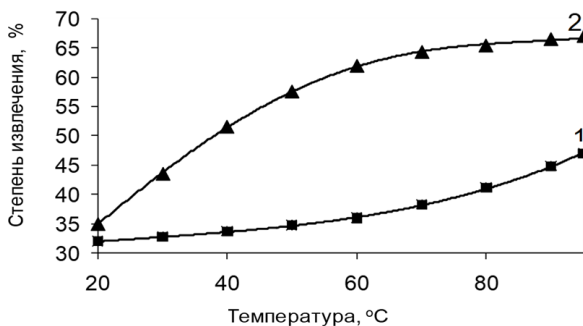


1 – при температуре 95 °С, 2 – при температуре 20 °С

Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса от концентрации азотной кислоты (продолжительность обработки 45 минут, соотношение объемов раствора и твердой фазы Ж:Т = 3)

Из рисунка 1 видно, что для исследуемых температур степень извлечения в раствор РЗЭ увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты, а также, что повышение концентрации азотной кислоты и повышение температуры до 95 °С дает больший эффект, чем при 20 °С. Кроме того, степень извлечения РЗЭ, достигаемая при концентрации 20 % масс. HNO_3 , незначительно меньше, чем при 40 % масс. HNO_3 . Это можно объяснить тем, что при постоянных условиях проведения процесса взаимодействия HNO_3 с фосфогипсом (соотношение Ж:Т, продолжительность обработки) степень извлечения РЗЭ будет зависеть от растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, входящего в состав фосфогипса, в азотной кислоте, которая, как известно [1], при повышении концентрации кислоты и температуры увеличивается.

Существенным является тот факт, что повышение температуры более эффективно при концентрации HNO_3 в исходном растворе 20 % масс. – степень извлечения РЗЭ возрастает с 35 до 70 % масс. (рисунок 2).



1 – 5 % масс. HNO₃, 2 – 20 % масс. HNO₃

Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения РЗЭ из фосфогипса при взаимодействии с азотной кислотой от температуры (продолжительность обработки 45 мин, Ж:Т = 3)

Из рисунка 2 видно, что при использовании 20 % масс. HNO₃ концентрация РЗЭ в растворе составляет около 1 г/л при температуре 60 °С, а при дальнейшем повышении температуры до 95 °С концентрация РЗЭ в растворе возрастает незначительно.

Было определено влияние продолжительности взаимодействия реагентов на время установления равновесия между жидкой и твердой фазами исследуемых систем.

Установлено, что основное количество лантаноидов переходит в раствор в течение короткого времени. Так за 1 ч при температуре 25 °С при содержании в исходной смеси 0,15 % масс. РЗЭ (Ж:Т = 3) и концентрации HNO₃ 5 % масс. достигается степень извлечения РЗЭ, равная 32,4 % масс., а за 25 суток – 63 % масс. Следовательно, при температуре 25 °С и использовании разбавленной кислоты (5 % масс. HNO₃) за 25 суток не достигается полного извлечения РЗЭ в раствор.

Увеличение объема используемой азотной кислоты приводит к увеличению степени извлечения соединений РЗЭ с переходом их в раствор, и, соответственно, к уменьшению их концентрации (рисунок 3).

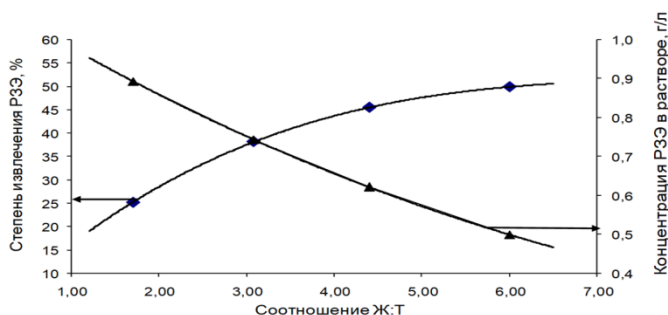


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения и концентрации РЗЭ в растворе от соотношения Ж:Т (концентрация HNO_3 в исходной смеси 5 % масс., температура процесса 20 °С, продолжительность обработки фосфогипса 45 мин)

Для определения зависимости концентрации РЗЭ в растворе от различных факторов (независимых переменных) при кислотном извлечении РЗЭ из фосфогипса проведена серия опытов с применением известного метода планирования факторного эксперимента.

В качестве плана эксперимента была использована полная реплика 2^3 .

В экспериментах использовали фосфогипс ПРУП «Гомельский химический завод» состава (% масс.): РЗЭ – 0,60; P_2O_5 – 2,32; F – 0,45.

Было изучено влияние ряда факторов (концентрация кислоты (x_1 , % масс.), соотношение Ж:Т (x_2), температура процесса (x_3)) на контролируемый в процессе извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса показатель (функцию отклика) – степень извлечения РЗЭ (y_1). Значения уровней исследуемых факторов определялись технологическими условиями процесса получения ЭФК в промышленных условиях, а также возможностью сопоставления полученных экспериментальных значений контролируемого показателя с полученными ранее экспериментальными результатами исследования указанных процессов, а также имеющихся аналогичных литературных данных. Значение уровней факторов и шагов варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Факторы планирования эксперимента и их уровни при извлечении соединений РЗЭ из фосфогипса при взаимодействии с азотной кислотой

Факторы (независимые переменные)	Уровни			
	Нижний уровень	Базовый уровень	Верхний уровень	Шаг
1. Концентрация кислоты (x_1), % масс.	5	22,5	40	17,5
2. Соотношение Ж:Т (x_2)	2	4	6	2
3. Температура процесса (x_3), °С	25	60	95	35

В проводимых экспериментах концентрацию РЗЭ в растворе при расчете y_1 определяли химическим методом по известной методике.

Матрица планирования эксперимента и его результаты приведены в таблице 2.

Последовательность проведения опытов в пределах одной исследуемой системы была следующей (по номерам опытов) – 7, 2, 8, 3, 1, 4, 5, 6, что, согласно [6], исключало последовательное накопление систематических ошибок и способствовало получению более точных результатов эксперимента.

Результаты экспериментов, как известно, в общем виде описываются уравнением:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (4)$$

коэффициенты которого (b_i) были рассчитаны по известным формулам дисперсионного анализа с доверительной вероятностью 0,95.

Далее после расчета коэффициентов b_i была определена их значимость (с использованием критерия Стьюдента) сравнением по абсолютной величине с величиной доверительного интервала Δb в пределах одной системы. Величина Δb рассчитывалась по формулам дисперсионного анализа с доверительной вероятностью 0,95.

После исключения статистически незначимых коэффициентов из уравнения (4) получено уравнение регрессии, отражающее влияние всех факторов (независимых переменных x_1 – x_3) на контролируемый при извлечении соединений РЗЭ из фосфогипса показатель (функцию отклика y_1):

$$y_1 = 53,51 + 3,19x_1 + 4,51x_2 + 3,01x_3 + 1,24x_1x_2 + 0,49x_1x_3 - 0,09x_2x_3. \quad (5)$$

Таблица 2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Матрица планирования								Условия опытов		Концентрация РЗЭ в растворе y_1 , % масс.	Содержание компонентов в растворе, % масс		Степень извлечения РЗЭ, %	
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	x_1 , % масс.	x_2		x_3 , °С	общий фтор F	P_2O_5	экспериментальная
1	+	+	+	+	+	+	+	+	40	6	95	0,43	2,80	65,8	65,95
2	+	-	+	+	-	-	-	-	5	6	95	0,44	2,65	56,1	56,11
3	+	+	-	+	-	-	-	-	40	2	95	0,50	2,40	54,6	54,45
4	+	-	-	+	+	-	-	-	5	2	95	0,43	2,31	49,6	49,57
5	+	+	+	-	+	-	-	-	40	6	25	0,39	2,56	59,1	58,95
6	+	-	+	-	-	-	-	-	5	6	25	0,42	2,27	51,1	54,07
7	+	+	-	-	-	-	-	-	40	2	25	0,39	2,38	47,3	47,45
8	+	-	-	-	+	+	+	+	5	2	25	0,36	2,12	44,5	44,53

Максимальная суммарная погрешность эксперимента составила 0,45 %, абсолютная средняя погрешность – 0,1 %, коэффициент множественной корреляции – (-1,6533).

Результаты проверки уравнения (5) на адекватность показали, что оно достаточно хорошо описывает поверхность отклика, т.е. им можно пользоваться для описания процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса при взаимодействии с азотной кислотой.

Из таблицы 2 видно, что при любых значениях независимых переменных концентрация РЗЭ в растворе составляет не менее 0,33 % масс.

Анализ полученной полиномиальной зависимости (уравнение 5) показывает, что полнота извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса и состав образующегося кислотного раствора находятся в зависимости, в первую очередь, от соотношения Ж:Т – при повышении Ж:Т увеличивается объем раствора, что приводит к повышению растворимости сульфата кальция.

Как было указано выше, повышение температуры при взаимодействии фосфогипса с азотной кислотой приводит к увеличению степени извлечения РЗЭ с переходом их в раствор. Так, при повышении температуры от 25 до 95 °С и при концентрации HNO_3 в исходном растворе 20 % масс. увеличивается степень извлечения РЗЭ с 35 до 70 %. С повышением концентрации азотной кислоты в исследуемом диапазоне температур степень извлечения с переходом в раствор соединений РЗЭ, P_2O_5 и F увеличивается, а повышение концентрации азотной кислоты в растворе и повышение температуры до 95 °С дают наибольший эффект (таблица 3).

Увеличение продолжительности взаимодействия и объема растворителя повышает степень извлечения РЗЭ. При взаимодействии фосфогипса с азотной кислотой при температуре 50 °С, концентрации кислоты 15 % масс., Ж:Т = 3, длительности обработки 45 мин образуется раствор состава (г/л): соединения РЗЭ – 0,8–1,3; P_2O_5 – 5–12; общий фтор F– 1,5–2,0. При этом степень извлечения РЗЭ составляет не менее 50 % масс. и очищенный фосфогипс содержит 0,6 % масс. P_2O_5 и 0,08 % масс. F.

Таблица 3 – Зависимость степени извлечения РЗЭ от температуры процесса и концентрации азотной кислоты (продолжительность обработки фосфогипса 45 мин, Ж:Т = 3)

Концентрация азотной кислоты, % масс.	Степень извлечения РЗЭ, % при 20 °С	Степень извлечения РЗЭ, % при 95 °С
0	4,2	5,7
5	30,8	42,2
10	40,5	56,3
15	45,9	65,3
20	44,8	66,1
25	45,6	65,3
30	48,2	71,3
35	49,4	71,8
40	48,9	71,1
45	47,4	73,6

Заключение. Методом математического планирования выведены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимости концентрации РЗЭ в растворе и степени извлечения РЗЭ из фосфогипса от условий проведения процесса извлечения.

Анализ полученной полиномиальной зависимости показывает, что полнота извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса и состав образующегося кислотного раствора находятся в зависимости, в первую очередь, от соотношения Ж:Т – при повышении Ж:Т увеличивается объем раствора, что приводит к повышению растворимости сульфата кальция.

На основании полученных уравнений регрессии найдены оптимальные условия проведения процесса. Полученный при этих условиях раствор содержит (г/л): соединения РЗЭ 0,8–1,3; P_2O_5 – 5–12; общий фтор F – 1,5–2,0. При этом степень извлечения РЗЭ составляет не менее 50 % масс. и очищенный фосфогипс содержит не более 0,6 % масс. P_2O_5 и 0,08 % масс. F.

Список литературы

1. **Вашкевич, Н.Г.** Фазовое распределение и роль соединений РЗЭ в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты: автореф. дис. ...канд. тех. наук: 05.17.01 / Н.Г. Вашкевич; Ленингр. технол. ин-т. – Л., 1979. – 22 с.

2. **Справочник** по растворимости. Бинарные системы: В 3 т. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т. 1. – Кн. 1. – 960 с.

3. **Термические** константы веществ: В X вып. / Акад. наук СССР. ВИНТИ. Под ред. В.П. Глушко. – М.: ПИК ВИНТИ, 1965–1982. – Вып. V. – 1972. – 340 с.

4. **Термические** константы веществ: В X вып. / Акад. наук СССР. ВИНТИ. Под ред. В.П. Глушко. – М.: ПИК ВИНТИ, 1965–1982. – Вып. XIII: (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No). – 1978. – 535 с.

5. **Рябин, В.А.** Термодинамические свойства веществ: Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

6. **Лидин, Р.А.** Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреев, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320 с.

УДК 621.762; 621.791.92; 621.793.6

В.Г. ЩЕРБАКОВ (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКАНИЯ МЕДНЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ

В статье приведены результаты исследований некоторых особенностей механизма спекания медных волокон после термодиффузионного цинкования. Изучено структурообразование в медных волокнах после диффузионного легирования цинком и последующего спекания. Проведен анализ причин ускорения спекания медного волокна после насыщения цинком по сравнению с чистой медью.

Введение. Отходы медных волокон используют при изготовлении пористых фильтрующих материалов предварительным прессованием и последующим спеканием [1, 2]. Данные материалы подходят и для получения диффузионно-легированных (ДЛ) сплавов в подвижных порошковых средах. Переработка и утилизация данных материалов заключается в предварительном брикетировании и последующем расплавлении. Под руководством Капцевича В.М. ис-