

Карбоборонитрированная поверхность инструмента, обладающая пониженным коэффициентом трения, обеспечивает более легкий отвод стружки, а также предотвращает ее налипание на режущие кромки и образование лунок износа, что дает возможность увеличить подачу и скорость резания, при этом обеспечивается двукратное увеличение стойкости. Для инструмента из быстрорежущих сталей, традиционной термической обработкой которого являются закалка и последующие три отпуска при температуре 560 °С, 3-й отпуск возможно совмещать с диффузионным упрочнением.

На основании данных, полученных в ходе производственных испытаний, следует, что в результате упрочнения инструмента из быстрорежущих сталей диффузионноактивными смесями улучшаются режущие свойства, что обеспечивает повышение производительности изготовления деталей и увеличение стойкость инструмента в 1,9–2,2 раза.

УДК 661.863/.868

Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
В.О. ШУНКЕВИЧ (БНТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА

На основании проведенных исследований предложен метод синтеза соединений (редкоземельных элементов) РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса, который положен в основу принципиальной схемы получения концентрата РЗЭ из фосфогипса. Схема состоит из ряда технологических операций, широко используемых в химической промышленности и при производстве соединений РЗЭ (рисунок 1):

– обработка фосфогипса азотной кислотой с фильтрацией раствора РЗЭ и промывкой очищенного фосфогипса от маточного раствора;

- нейтрализация кислотного раствора и фильтрация концентрата РЗЭ;
- растворение концентрата азотной кислотой и его фильтрация с целью отделения раствора РЗЭ от нерастворимых соединений;
- экстракция, промывка экстрагента и реэкстракция лантаноидов из органической фазы;
- осаждение карбонатов РЗЭ;
- отделение и отмывка карбонатов;
- сушка и прокалка карбонатов РЗЭ.

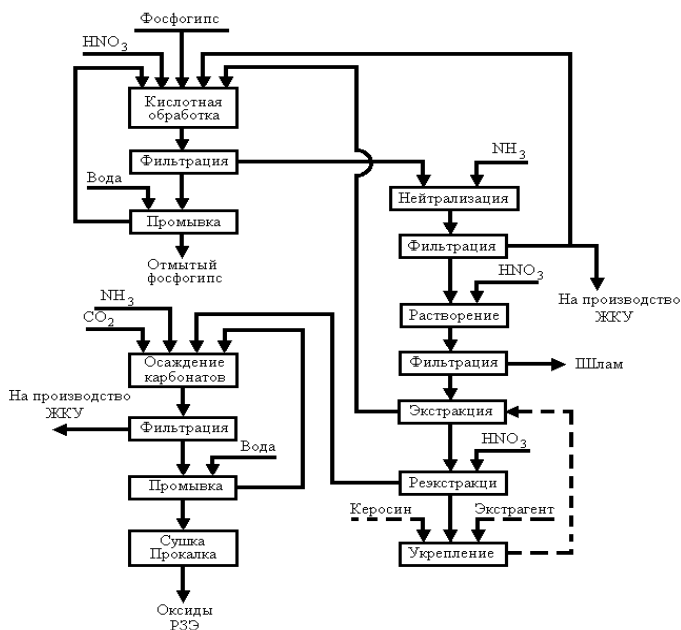


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения концентрата РЗЭ из фосфогипса

В соответствии с этой схемой фосфогипс (в проводимых исследованиях – фосфогипс ПРУП «Гомельский химический завод» состава, % мас.: РЗЭ – 0,6; P₂O₅ – 2,32; F – 0,42 и влажностью 40 % мас. обрабатывается 15%-м раствором азотной кислоты при соотношении Ж : Т = 3 и температуре 50 °С в течение 45 мин. Суспензия после обработки фильтруется, осадок промывается водой. Раствор

после кислотной обработки фосфогипса содержит соединения лантаноидов, кальция, фосфора, фтора и сульфат кальция и имеет состав, г/л: РЗЭ – 0,8–1,3; P_2O_5 – 5–12; F – 1,2–2,0.

При кислотной обработке фосфогипса наряду с извлечением РЗЭ происходит извлечение фтора и фосфора, в результате чего их содержание в отмытом фосфогипсе снижается до 0,1 % мас. F и 0,5 % мас. P_2O_5 , что делает потенциально возможным его использование без дополнительной очистки в производстве вяжущих материалов.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что методом осаждения может быть получен первичный концентрат лантаноидов из азотнокислых растворов с их содержанием 2,7–7,5 % мас. Лантаноиды присутствуют в полученном концентрате в виде гидроксидов, фосфатов и фторидов и находятся в смеси с сульфатом кальция. В процессе нейтрализации аммиаком азотнокислых растворов при pH 3–3,5 выделяется 93–96 % мас. РЗЭ, а при повышении pH до 5–8 степень осаждения возрастает до 98,0–99,9 % мас. Повышение pH выше 3,5 нецелесообразно из-за уменьшения концентрации РЗЭ в осадке за счет выпадения сульфата кальция. При этом полученный концентрат не является товарным продуктом, поэтому необходимо дальнейшее концентрирование его по РЗЭ и очистка от сопутствующих примесей, и наиболее подходящим методом для этого является жидкостная экстракция.

Экстракция РЗЭ из растворов, полученных растворением концентрата, позволяет уменьшить потери экстрагента за счет уменьшения объема кислых растворов.

Для определения оптимальных условий ведения процесса азотнокислотного разложения осадков РЗЭ проведена серия опытов по плану полного четырехфакторного эксперимента [1, 2]. В экспериментах использовали концентраты, полученные на стадии осаждения из азотнокислого раствора состава, % мас.: РЗЭ – 3,5–4,2; P_2O_5 – 11,8–14,6; F – 3,2–4,1. Установлено, что преимущественное влияние на степень перехода РЗЭ из азотнокислого концентрата в раствор оказывает фактор X_2 – избыток азотной кислоты и при любых значениях варьируемых параметров степень перехода в раствор РЗЭ достаточно высока.

Была установлена зависимость продолжительности процесса разложения концентрата от температуры: – с повышением температуры степень извлечения РЗЭ возрастает. Разложение концентратов необходимо проводить при температуре 40–50 °С, поскольку ниже 40 °С процесс разложения концентрата замедляется, а при температурах выше 60 °С увеличиваются потери азотной кислоты и фтора. Оптимальная температура процесса (40–50 °С) поддерживается, в основном, за счет теплового эффекта реакции разложения концентрата азотной кислотой. Найдены оптимальные условия проведения процесса разложения концентратов РЗЭ: температура 45–50 °С, концентрация азотной кислоты – 130–150 г/л, соотношение Ж : Т = 3 – при этих условиях степень извлечения РЗЭ в раствор составила 99 % мас. от исходного содержания в концентрате. Полученный из азотнокислого концентрата кислотный раствор имел следующий состав, г/л: РЗЭ – не менее 6,1; Р₂О₅ – 4,2; F – 1,6.

Далее, в соответствии с предложенной схемой (рисунок 1) пульпа после разложения подвергается фильтрации и отфильтрованный раствор поступает на экстракцию. Осадок, содержащий преимущественно сульфат кальция с незначительным количеством примесей фосфатов, фторидов кальция и соединений РЗЭ (менее 0,35 % мас.), выводится из системы.

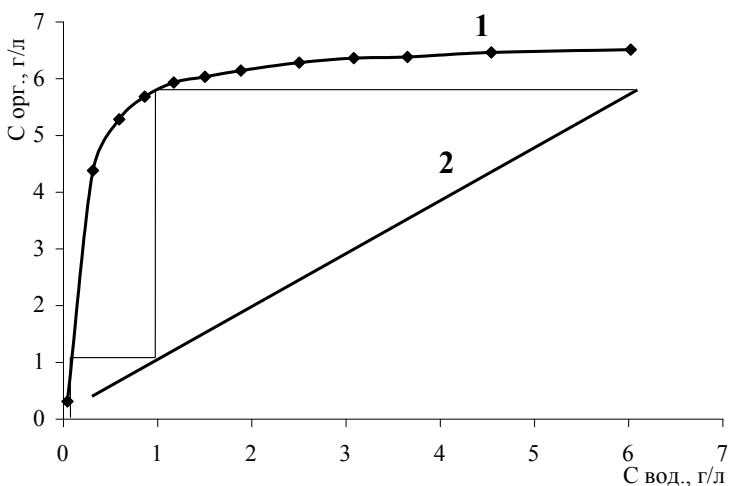
С целью концентрирования и селективного извлечения РЗЭ растворы подвергаются экстракции. В диапазоне концентраций 100–140 г/л азотной кислоты диизооктилметилфосфонат (ДиОМФ) является более эффективным экстрагентом РЗЭ, чем три-н-бутилфосфата (ТБФ) и фосфиноксид разнорадикальный (ФОР).

При экстракции РЗЭ 50 об.% ДиОМФ в керосине из кислого раствора, состоящего из: HNO₃ = 110, РЗЭ = 6,10 г/л, концентрация РЗЭ в экстрагенте составляет 5,79 г/л

Раствор после экстракции, содержащий г/л: HNO₃ = 120,9; РЗЭ = 0,27; Р₂О₅ = 3,65; F = 1,43; NH₄NO₃ = 35,8 г/л, подается на стадию извлечения РЗЭ из фосфогипса.

Расчет числа ступеней противоточной экстракции в графической форме показывает (рисунок 2), что теоретическое число ступеней противоточного экстракционного каскада для 50 об. % ДиОМФа (начальная концентрация РЗЭ в водной фазе X(1) = 0,31 г/л, в

органической фазе $Y(1) = 0,39$ г/л; конечная концентрация РЗЭ в водной фазе $X(2) = 6,10$ г/л, в органической фазе – $Y(2) = 5,79$ г/л) равно $n = 2$, соотношение объема водной и органической фаз составляет 1:1. При этом степень извлечения РЗЭ в органическую фазу составляет не менее 95 % мас. Как известно, обязательной операцией экстракционной технологии является реэкстракция, которая заключается в переводе металла из органической фазы в водный раствор.



1 – равновесная линия; 2 – рабочая линия

Рисунок 2 – Графический расчет числа ступеней противоточной экстракции

Реэкстракция представляет собой массообменный процесс, сопровождающийся установлением межфазного равновесия на каждой теоретической ступени, т.е. процесс, отличающийся от экстракции только направлением массообмена. В соответствии с этим методы расчета экстракционного и реэкстракционного процесса принципиально не отличаются. Реэкстракцию РЗЭ из органической фазы было бы целесообразно проводить раствором азотной кислоты, так как растворимость экстрагентов в кислых растворах в 10–15 раз ниже, чем в карбонатных [2]. Основное влияние на степень извлечения РЗЭ из органической фазы в водную оказывает концентрация азотной кислоты. Оптимальными из

изученных являются следующие условия проведения процесса реэкстракции: температура 20 °С, соотношение органической и водной фаз О : В – 5, концентрация азотной кислоты 120 г/л.

Одним из способов выделения РЗЭ из азотнокислых растворов является их осаждение в виде карбонатов, так как они, в отличие от нитратов, при разложении не выделяют вредных и агрессивных газов. Интерес к технологии получения карбонатов РЗЭ усиливается еще и тем, что они с успехом применяются для концентрирования отдельных элементов и выделения их в чистом виде [2]. Твердофазное термическое разложение карбонатов РЗЭ широко используется в редкоземельной промышленности и в зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту, может осуществляться в различных условиях.

Были получены карбонаты РЗЭ из реэкстракта путем добавления в раствор при перемешивании 15–17 % мас. раствора карбоната аммония с 10%-м избытком от стехиометрически необходимого количества. После осаждения соли верхний прозрачный слой декантировали. Полученную суспензию соли РЗЭ фильтровали и промывали водой, сушили на воздухе и определяли ее химический состав. Установлено, что осаждение карбонатов РЗЭ начинает проходить в слабокислых средах (таблица 1), что подтверждается работами авторов [3–7].

Таблица 1 – Зависимость степени осаждения карбонатов от рН среды

рН реакционной смеси	Концентрация РЗЭ в маточном растворе, г/л	Степень осаждения РЗЭ, %
2,0	18,07	–
2,5	7,32	56,8
3,0	1,70	88,7
4,0	0,65	95,6
5,0	0,04	97,3
6,0	0,01	98,7
7,0	менее 0,01	более 99,0
8,0	не обнаружено	более 99,9

Таким образом, оптимальными из изученных являются следующие условия проведения процесса осаждения карбонатов РЗЭ: температура 20 °С, pH осаждения 5–6.

В ИК-спектре полученных кристаллогидратов карбонатов РЗЭ присутствует характерный для бидентантного карбонат-иона набор полос поглощения 848, 1403, 1484 см⁻¹. В области валентных и деформационных колебаний кристаллизационной воды находятся полосы поглощения 3370 и 1630 см⁻¹ соответственно.

Значения температур полного разложения карбонатов РЗЭ по данным литературных источников [8, 9] в значительной степени зависят от их состава и условий нагревания (таблица 2).

Таблица 2 – Температуры полного разложения карбонатов РЗЭ до оксидов

Соединение	Pr ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
<i>t</i> , °С	570	575	650	670	830	435
Соединение	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
<i>t</i> , °С	440	450	500	525	530	540

Таким образом, карбонаты РЗЭ по степени увеличения термической устойчивости можно расположить в следующий ряд (см. таблицу 2): Tm₂(CO₃)₃ < Yb₂(CO₃)₃ < Er₂(CO₃)₃ < Y₂(CO₃)₃ < Ho₂(CO₃)₃ < Gd₂(CO₃)₃ < Lu₂(CO₃)₃ < Dy₂(CO₃)₃ < Pr₂(CO₃)₃ < Ce₂(CO₃)₃ < Sm₂(CO₃)₃ < Nd₂(CO₃)₃ < La₂(CO₃)₃, то есть термическая устойчивость карбонатов РЗЭ повышается с увеличением атомного номера металла. Разложение карбонатов тяжелых РЗЭ, как известно, сопровождается образованием соединений состава Ln₂O₃·2CO₂ и Ln₂O₂·CO₃, а при температурах 900 °С и выше все карбонаты превращаются в оксиды.

С учетом литературных данных по температурам разложения карбонатов РЗЭ были выбраны температуры, при которых определяли зависимость потери массы соединений РЗЭ (%) от продолжительности прокаливании (три параллельных определения) (рисунок 3).

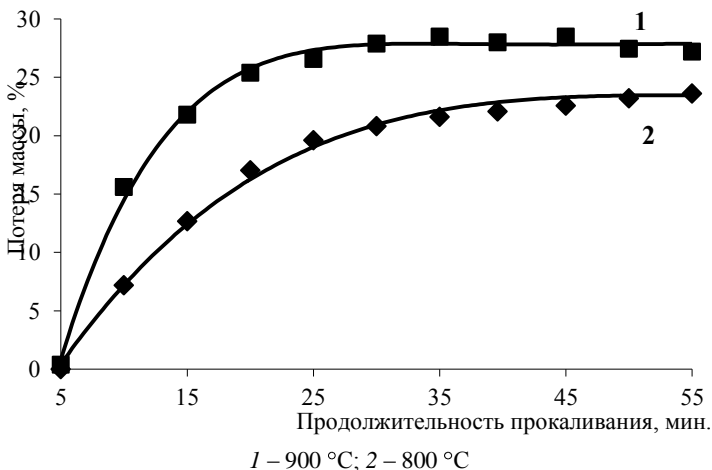


Рисунок 3 – Зависимость потери массы образца карбонатов РЗЭ от продолжительности прокаливания
1 – 900 °С; 2 – 800 °С

Как видно из рисунка 3, наиболее интенсивная потеря массы наблюдается при 900 °С в первые 20 мин прокаливания, при этом разлагается до 95 % карбонатов. При дальнейшем нагревании потеря массы уменьшается и при продолжительности прокаливания 1 ч образцы практически не содержат карбонатов. Это подтверждается отсутствием на ИК-спектрах исследуемых образцов полос поглощения в области 1350–1550, 830–870 см⁻¹, которые отвечают колебаниям группы CO₃²⁻.

Конечная потеря массы при температуре прокаливания 900 °С составляет 27,8 %. Дегидратация и декарбонизация карбонатов РЗЭ протекают, как правило, в несколько стадий с образованием ряда промежуточных твердых продуктов, состав которых существенно зависит от выбранного режима обжига. Результаты определения элементного состава прокаленного продукта методом лазерной масс-спектрологии подтверждают, что исследуемый образец содержит более 95 % мас. оксидов РЗЭ. Дальнейшая переработка образующихся после осаждения растворов по известным технологиям позволяет получить комплексное NPS-удобрение.

Выводы. Приведенные в данной статье результаты подтвердили возможность осуществления принципиально нового способа получения концентрата РЗЭ из фосфогипса, основанного на

селективном извлечении РЗЭ из фосфогипса раствором азотной кислоты. При нейтрализации растворов кислотной обработки фосфогипса получается концентрат, содержащий 2,7–7,5 % мас. РЗЭ.

Определены оптимальные условия проведения процесса, полученный при этих условиях раствор содержит (% мас.): РЗЭ – не менее 6,1, P_2O_5 – 4,0–4,4; F – 1,5–1,7.

При экстракции РЗЭ из полученного раствора с использованием 50%-го ДиОМФ достигается 95 % степень извлечения.

Проведенные в УП «Минский НИИ радиоматериалов» укрупненные лабораторные испытания и проверка предложенной принципиальной схемы извлечения РЗЭ из фосфогипса подтвердили возможность получения концентрата РЗЭ из фосфогипса. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса составляет 50–55 %, полученный товарный концентрат содержит не менее 96 % мас. РЗЭ.

Список литературы

1. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

2. Кудрявцев, Е.М. Исследование операций в задачах, алгоритмах и программах / Е.М. Кудрявцев. – М.: Радио и связь, 1984. – 186 с.

3. Исследование состава и свойств карбонатов иттрия / И.Н. Целик [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. – С. 669–673.

4. Взаимодействие нитрата эрбия с карбонатами щелочных металлов и аммония в разбавленных растворах / И.В. Шахно [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. – С. 2102–2105.

5. О взаимодействии хлоридов редкоземельных элементов с карбонатом калия в растворе / И.Н. Целик [и др.] // Украинский химический журнал. – 1969. – Т. 35. – С. 1042–1045.

6. Скляренко, Ю.С. Образование карбонатов Nd, Eu и Yb и их поведение в водных растворах K_2CO_3 / Ю.С. Скляренко, Л.В. Лузайкина // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15. – С. 778–784.

7. Чан, Су Исследование состава и свойств карбонатных соединений трехвалентного церия / Су Чан, Ши И. // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – С. 372–380.

8. Амброжий, М.Н. Термическое разложение карбонатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / М.Н. Амброжий, Е.Ф. Лучникова, М.И. Сидорова // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – Вып. 2. – С. 366–371.

9. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса: заявка на выдачу патента Республики Беларусь МПК 7 С 01F 17/00 / Зык В.В. – № а 20010902; заявл. 26.10.2001; Решение о выдаче патента на изобретение 21.10.2004 // Официальный бюллетень / Госуд. пат. ведомство Респ. Беларусь. – 2003. – № 2. – С. 33.

УДК 621.745.669.13

**В.А. ШЕЙНЕРТ,
О.Г. ГАЛУЗО, канд. техн. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
Е.В. ГОЛОВАТАЯ (БНТУ)**

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФИБРЫ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Расширение областей и объемов применения бетона и железобетона в строительстве, ужесточение условий эксплуатации конструкций из него, требует постоянного совершенствования его прочности, трещиностойкости, сопротивления ударным и динамическим воздействиям, абразивному износу и т.д. Серьезное улучшение прочностных свойств и эксплуатационной надежности железобетонных конструкций при использовании традиционных технологий их строительства и ремонта представляется весьма проблематичным.

В то же время известны методы значительного повышения рабочих характеристик и эксплуатационного ресурса вышеперечислен-