

На правах рукописи

Зинин

Зинин Дмитрий Сергеевич

**Фазовые превращения
при попутном извлечении РЗЭ
из экстракционной фосфорной кислоты**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бушуев Николай Николаевич, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Черемисина Ольга Владимировна, заведующая кафедрой физической химии Санкт-Петербургского горного университета

кандидат химических наук, доцент
Барышникова Оксана Владимировна, кафедра химической технологии и новых материалов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится 20 сентября 2018 года в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (443 аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/237>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.07



Шаталов К.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкоземельные элементы играют важную роль в современном мире и применяются в изготовлении различных функциональных материалов (катализаторов, постоянных магнитов, лазеров, сверхпроводников, жаропрочных сплавов, керамики и стекла). Количество месторождений, содержащих РЗЭ, достаточно ограничено. В связи с этим, отходы техногенного характера, получаемые в химическом производстве, например в производстве экстракционной фосфорной кислоты, могут служить хорошими альтернативными источниками РЗЭ.

Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты и разработка методов дальнейшего концентрирования лантаноидов без использования дорогостоящих ионообменных смол и экстрагентов имеет важное научное и практическое значение. Структурная близость $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ предполагает возможность использования полугидрата сульфата кальция в качестве сорбента для извлечения РЗЭ из растворов ЭФК с образованием осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ с высокой концентрацией изоморфно-включенных РЗЭ.

Целью диссертационной работы является исследование и разработка метода извлечения РЗЭ в виде сульфатных осадках-шламах, выделенных из ЭФК, с получением чистых сульфатных, оксалатных и оксидных концентратов РЗЭ. В рамках поставленной цели сформулированы следующие **конкретные задачи**:

1. Определение характера влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на процесс извлечения РЗЭ из ЭФК в виде осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.
2. Разработка метода рентгеноспектрального флуоресцентного определения РЗЭ в сульфатных осадках-шламах, содержащих РЗЭ.
3. Исследование оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ с целью очистки от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U.
4. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ с целью выделения чистых соединений РЗЭ.
5. Получение оксалатных, оксидных и сульфатных концентратов РЗЭ.

Научная новизна работы

1. Впервые установлено, что наличие примесной фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в ЭФК способствует включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ преимущественно по схеме гетеровалентного замещения $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$. Попутное извлечение La, Ce, Pr, Nd, Sm

при упаривании ЭФК обеспечивается в результате кристаллизации осадка-шлама, содержащего твердый раствор $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}]$.

2. Установлено, что в процессе гетерогенной конверсии сульфатного осадка-шлама в оксалатную форму твердая фаза очищается от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U. Содержание РЗЭ в твердой фазе оксалатного осадка (смесь $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$) увеличивается на 36 % без потерь РЗЭ в жидкой фазе.

3. Впервые установлено, что в результате отжига оксалатного осадка при температуре выше 442 °С, содержащего РЗЭ, образуется кальцит CaCO_3 , что препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует кристаллизации РЗЭ в виде индивидуальных фаз оксидов La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 .

4. Впервые предложены новые перспективные способы разделения оксидов РЗЭ и кальция с использованием водного раствора сахарозы и тяжелой жидкости дийодметана.

5. Установлено, что в результате сернокислотной обработки смеси карбоната кальция и оксидов РЗЭ в присутствии H_2O_2 происходит эффективное разделение сульфатов РЗЭ и кальция. При температуре 20 °С в жидкую фазу переходят хорошо растворимые сульфаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, а твердая фаза представляет собой осадок малорастворимого гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Установлено, что в азотнокислотном растворе происходит эффективное разделение оксалатов кальция и РЗЭ при температуре 90-95 °С с образованием чистых кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ (98-99 масс.%) с общим выходом 80-81 %.

Положения, выносимые на защиту

- результаты разработки метода попутного извлечения РЗЭ из ЭФК в виде осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии примесной фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$;
- результаты разработки методики экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа La, Ce, Pr, Nd и Sm в промышленных осадках-шламах $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$;
- результаты гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама с целью удаления примесей F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U;
- результаты термической обработки соединений кальция и РЗЭ (оксалаты и карбонаты) с целью получения концентратов с высоким содержанием РЗЭ;
- результаты разработки метода разделения оксидов РЗЭ от CaO и CaCO_3 с использованием растворов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, HNO_3 , H_2SO_4 и тяжелой жидкости CH_2I_2 ;

– результаты разработки метода получения чистых кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2

Практическая значимость работы

1. Исследованы и разработаны методы получения оксалатных, сульфатных и оксидных концентратов РЗЭ (содержание основной фазы 98-99 масс. %) из сульфатных осадков-шламов, выделенных из упаренной ЭФК. Предложенные в работе методы могут быть полезными при разработке технологии попутного извлечения лантаноидов на существующих предприятиях производства ЭФК и минеральных удобрений без передела используемого оборудования.

2. Впервые разработана неразрушающая методика экспрессного рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, отвечающая III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04. Использование линейного регрессионного анализа спектральных данных позволяет разделить наложения близких спектральных линий La, Ce, Pr, Nd, Sm. Данная методика может быть рекомендована для определения содержания РЗЭ в фосфогипсовых и фосфополугидратных отходах.

3. Установлено, что оксиды РЗЭ цериевой группы способствуют разложению карбоната кальция при температуре 736 °С по сравнению с более высокой температурой разложения чистого кальцита 883 °С, что имеет практическое значение в технологии термического разложения CaCO_3 .

4. Установлено, что термическое разложение на воздухе изоморфной смеси оксалатов РЗЭ, в которой преобладает $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, завершается образованием твердого раствора оксидов РЗЭ при достаточно низкой температуре 375 °С по сравнению с температурами разложения для чистых оксалатов La, Nd, Pr 700-900 °С.

Апробация работы. Основные результаты научной работы были представлены на IX, X, XI, XII и XIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» (Москва 2013, 2014, 2015, 2016 и 2017) и научной конференции «Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий» (Москва 2016). Материалы работы были представлены на «Открытых научно-исследовательских конкурсах стипендий имени члена-корреспондента РАН Ягодина Г. А.» и отмечены первым местом в 2015 и 2017 г.

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы, планировании и проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов.

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях рецензируемых научных журналов из перечня ВАК РФ, в том числе 5 публикаций, включенных в научные базы Scopus, Web of Science, а также в 2 статьях в сборниках научных трудов университета и 9 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 199 наименований. Работа изложена на 145 страницах печатного текста и содержит 33 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении (первая глава) обоснована актуальность исследований, научная новизна, положения, выносимые на защиту, практическая значимость диссертационной работы, сформулирована цель работы и намечены конкретные задачи исследования.

Литературный обзор представлен во второй главе диссертации, в котором приведены сведения об областях применения и технологии получения РЗЭ из минералов, разделении и аналитическом определении лантаноидов. Рассмотрены возможные источники и методы выделения РЗЭ в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты: жидкая фаза ЭФК и твердые фазы: фосфогипс, фосфополугидрат сульфата кальция и сульфатные осадки-шламы. Изложены пути включения РЗЭ в структуру сульфата кальция в виде фосфатов и двойных сульфатов РЗЭ, а также возможное влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ. С целью поиска возможных методов выделения и очистки РЗЭ рассмотрены методы синтеза и переработки оксалатных и оксидных соединений лантаноидов, а также их кристаллическая структура, термическое разложение и методы растворения.

Экспериментальная часть (третья глава) содержит описание использованных реактивов и технологических образцов, стандартных и разработанных методик исследования. В качестве объекта исследования выступает промышленный осадок $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащий 3.5-4.0 масс.% РЗЭ и 20-22 масс.% $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, выделенный в процессе упаривания ЭФК на заводе ЗАО «ФосАгро-Череповец». Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, ионометрии, фотометрии и гравиметрии определен химический состав сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ (таблица 1).

Таблица 1. Результаты химического анализа сульфатного осадка-шлама ЭФК.

	% масс.		% масс.		% масс.		% масс.		% масс.
Li	0.00032	Ti	0.026	Rb	0.00051	Ce	1.7	Yb	0.0019
F	12.8	V	<0.00003	Sr	0.58	Pr	0.22	Lu	0.00019
Na	6.08	Cr	<0.00002	Y	0.078	Nd	0.84	Hf	0.00021
Mg	0.017	Mn	0.011	Zr	0.00034	Sm	0.13	Ta	0.000045
Al	0.27	Fe	0.17	Nb	0.00078	Eu	0.035	W	0.00011
Si	3.16	Co	<0.000033	Mo	0.000068	Gd	0.12	Hg	<0.00005
P	1.802	Ni	0.00038	Cd	<0.0000082	Tb	0.011	Pb	0.00065
S	12.2	Cu	0.0016	Sn	0.00081	Dy	0.035	Th	0.0012
K	0.15	Zn	0.034	Sb	0.000013	Ho	0.0044	U	0.00013
Ca	12.9	As	<0.00002	Ba	0.0034	Er	0.0088		
Sc	<0.00006	Se	<0.00007	La	0.65	Tm	0.00039	Ln	3.84

Важное место занимает аналитическая часть работы, посвященная определению содержания РЗЭ и примесей F, Na, Ca, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Sr, Th, U на различных этапах получения чистых сульфатов, оксалатов и оксидов РЗЭ. Впервые разработана экспрессная неразрушающая методика рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, отвечающая III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04. Применение линейного регрессионного анализа для обработки спектров рентгеновской флуоресценции позволяет разделить перекрывания близких спектральных линий L-серии La, Ce, Pr, Nd и Sm (рисунок 1). При исследовании рентгеновских спектров многоэлементных образцов нами предложено моделирование на основе суперпозиции спектров индивидуальных соединений РЗЭ с учетом фона.

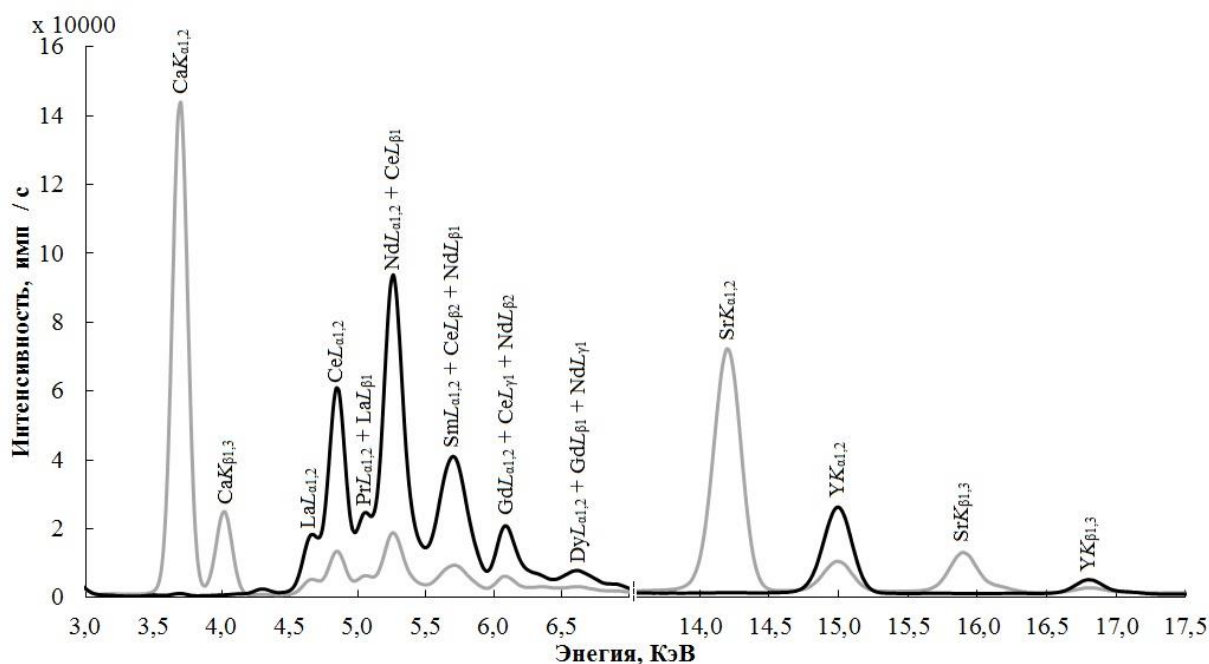


Рисунок 1. Рентгеновские спектры образцов, содержащих Ca, Sr и смесь РЗЭ.

Обсуждение результатов представлено в четвертой главе диссертации.

1. Механизм образования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, и методов их очистки. На первом этапе работы исследован процесс формирования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, из полугидратной ЭФК. Полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ выступает в качестве абсорбента при извлечении РЗЭ из растворов ортофосфорной кислоты (38 масс. % P_2O_5) в виде двух типов твердых растворов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Введение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ значительно улучшает (в 6-8 раз) сорбционные свойства $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, поскольку фаза $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ является источником катионов натрия, что благоприятствует созданию оптимального соотношения $\text{Na}:\text{Ln} = 1:1$ для выделения РЗЭ из жидкой фазы в осадок в виде твердого раствора $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Гексафторосиликат натрия и полугидрат сульфата кальция имеют близкие значения плотностей и растворимостей в растворе H_3PO_4 . В связи с этим суспензия кристаллов $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в растворе H_3PO_4 имеет практически равную скорость соосаждения. Повышение концентрации натрия в виде $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на поверхностях граней кристаллов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ из растворов ЭФК на основе замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$. Высокая скорость достижения равновесия в системе $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ объясняется более простым механизмом гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ на основе единой сульфатной анионной подрешетки в отличие от системы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Близость значений радиусов катионов Ca^{2+} 0.104 нм, Na^+ 0.098 нм и $\text{La}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 0.104-0.097 нм способствует этому процессу.

Предложенный механизм образования сульфатного осадка-шлама ЭФК, содержащего РЗЭ и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, является важным этапом концентрирования РЗЭ. Он может быть использован при разработке технологии попутного извлечения РЗЭ в условиях существующих производств ЭФК и минеральных удобрений практически без передела используемого оборудования. В результате получаемая экстракционная фосфорная кислота становится более чистой, так как освобождается от многих примесей, в том числе соединений F, Na, Ca, Al, Si, S, Ti, Mn, Fe, Sr, Th, U.

С целью поиска способов концентрирования РЗЭ и удаления примесей фтора и кремния исходный сульфатный осадок-шлам, содержащий до 3.5-4.0 масс. % РЗЭ и 20-22 масс. % $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, подвергали термической обработке. Методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов установлено разложение фаз

CaSO₄ и Na₂[SiF₆], а также образование термически устойчивых соединений сложного состава: фторапатит Ca₁₀(PO₄)₆F₂, фторсульфат Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ и оксофосфат Ca₈Ln₂(PO₄)₆O₂. Термический способ удаления соединений F, Si, S требует значительных энергетических затрат и сложного химического вскрытия отожжённых образцов. Поэтому дальнейшую разработку методов очистки исходного сульфатного осадка-шлама проводили при относительно невысоких температурах 20-100 °С.

В результате гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама при температуре 95 °С твердая фаза, содержащая РЗЭ, освобождается от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U (таблица 2). В основе гетерогенной конверсии сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму имеют место следующие химические превращения:

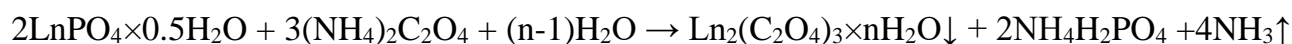
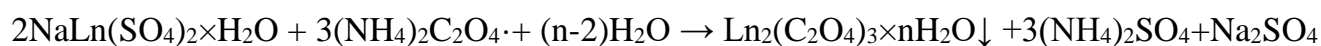
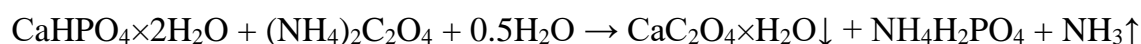
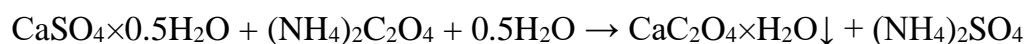


Таблица 2. Результаты химического анализа образцов, содержащих РЗЭ, масс. %

	Оксалат- ный осадок	Упаренный фильтрат		Оксалат- ный осадок	Упаренный фильтрат		Оксалат- ный осадок	Упаренный фильтрат
Li	<0.00001	0.00044	Cu	<0.0004	0.0013	Sm	0.16	0.0012
F	1.99	7.94	Zn	<0.0008	0.031	Eu	0.042	0.00034
Na	0.11	3.2	As	<0.0008	<0.0001	Gd	0.11	0.0012
Mg	<0.0007	0.0072	Se	<0.006	<0.0002	Tb	0.011	0.00019
Al	0.043	0.23	Rb	<0.0001	<0.0004	Dy	0.039	0.0012
Si	0.04	2.047	Sr	0.43	0.001	Ho	0.0048	0.00023
P	0.041	4.626	Y	0.1	0.0039	Er	0.0070	0.00049
S	<0.1	10.4	Zr	<0.0003	0.00046	Tm	0.00040	0.000036
K	<0.002	0.18	Nb	<0.0002	0.00033	Yb	0.0013	0.0001
Ca	16.0	0.027	Mo	<0.00009	0.000017	Lu	0.00010	0.0000068
Sc	<0.00006	<0.0003	Cd	<0.00002	<0.000003	Hf	<0.00003	<0.00003
Ti	<0.0004	0.024	Sn	<0.0002	<0.00002	Ta	<0.00007	<0.00002
V	<0.0001	0.0018	Sb	<0.00005	0.0000096	W	<0.00003	<0.000008
Cr	<0.0008	<0.00007	Ba	0.0016	0.00034	Hg	<0.00002	<0.000003
Mn	0.00088	0.001	La	0.96	0.0031	Pb	0.0013	0.0007
Fe	<0.009	0.22	Ce	2.4	0.0097	Th	0.00093	0.00012
Co	<0.00005	<0.000006	Pr	0.30	0.0015	U	<0.00002	0.00007
Ni	<0.0009	<0.0001	Nd	1.1	0.0064	Ln	5.236	0.0296

Примесные элементы Al, Ti, Mn, Fe, Th, U с компонентами жидкой фазы образуют прочные, хорошо растворимые сульфатные, фосфатные и оксалатные

комплексные соединения. В результате конверсии РЗЭ практически не переходят в жидкую фазу. В процессе конверсии раствор насыщается сульфатом и дигидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Увеличение концентраций данных солей в нагретой жидкой фазе (10-15 масс.%) способствует практически полному удалению $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в результате образования хорошо растворимых солей NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$. В результате этого до 95 % $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, переходит в жидкую фазу, оставшаяся часть $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ подвергается гидролизу, который завершается образованием незначительного количества малорастворимой примесной фазы CaF_2 . Отделение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ другими способами является менее эффективным и более трудоемким. Жидкая фаза, содержащая полезные компоненты $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вместе с небольшим количеством примесей, может возвращаться в производство минеральных удобрений.

Полученный оксалатный осадок в основном представляет собой 80 масс. % $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, 16 масс. % смесь изоморфных оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, а также 4 масс. % примесной фазы CaF_2 . В результате оксалатной конверсии суммарное содержание РЗЭ в твёрдой фазе увеличивается на 36 % без существенных потерь РЗЭ в жидкую фазу (около 1 %). Содержание радиоактивных элементов также уменьшается в результате осуществления гетерогенной оксалатной конверсии (Th – на 22-23 %, U – на 84-85 %), до уровня 10^{-4} масс. %. Содержание высокотоксичных элементов (As, Cd, Hg, Pb) в полученном оксалатном осадке очень незначительно (менее 10^{-3} масс. %). Полученные положительные результаты имеют большое значение для дальнейшего концентрирования РЗЭ в виде оксалатов или оксидов.

2. Разделение оксалатов кальция и РЗЭ с помощью термической обработки.

С целью дальнейшего концентрирования РЗЭ проведено термогравиметрическое и рентгенографическое исследование фазовых превращений полученной смеси оксалатов кальция и РЗЭ. На рисунке 2 представлена термограмма совместного разложения $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 20-1400 °С. Появление небольшого экзотермического пика при температуре 385 °С и соответствующего перегиба на кривой ТГ указывает на присутствие оксалатов РЗЭ в образце. Реакции дегидратации оксалатов кальция и РЗЭ, а также реакция разложения карбоната кальция, сопровождаются эндотермическими эффектами на кривой ДСК. В отличие от данных процессов, реакции окисления оксалатов кальция и лантаноидов на воздухе сопровождаются экзотермическими эффектами.

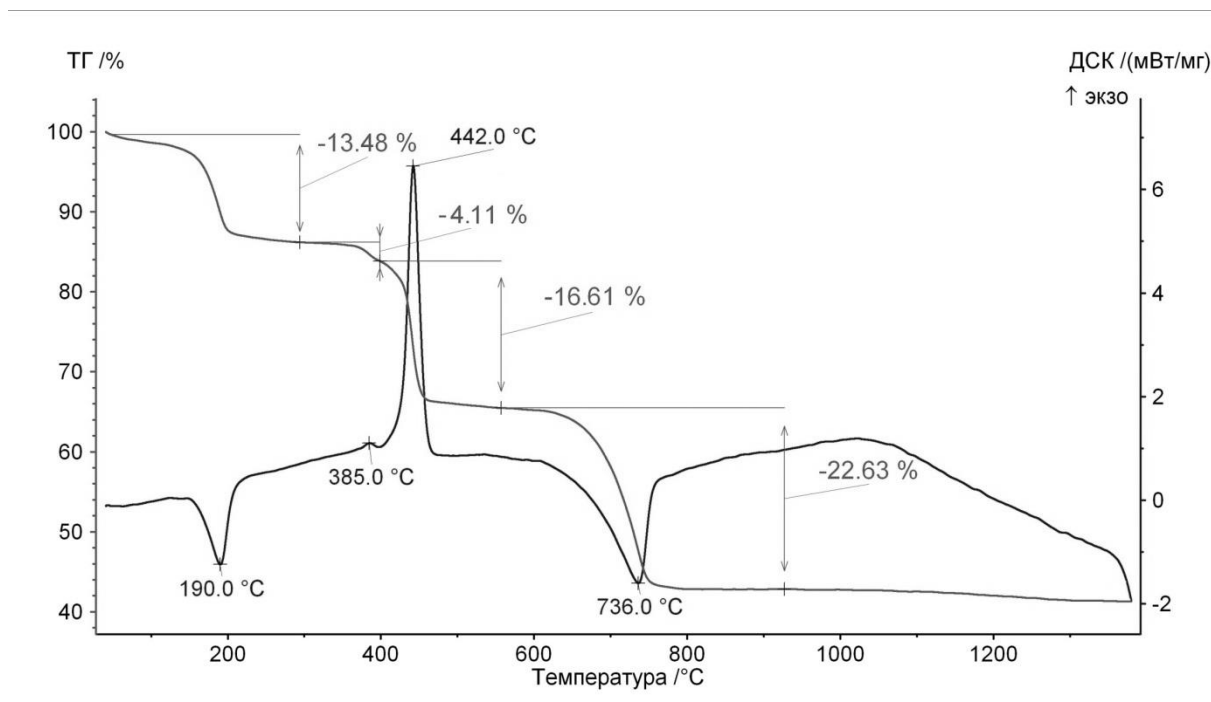


Рисунок 2. Термограмма совместного разложения оксалатов кальция и РЗЭ на воздухе

Установленные фазовые превращения в процессе термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ на воздухе представлены в таблице 3.

Таблица 3. Этапы совместного термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ.

Стадии термического разложения	Температурный интервал °С	Потеря массы %	
		Экперим.	Теоретич.
Обезвоживание кристаллогидратов оксалатов: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + m\text{H}_2\text{O} \uparrow$ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + n\text{H}_2\text{O} \uparrow$	150-190	13.48	14.40
Окисление оксалатов РЗЭ на воздухе: $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2 \uparrow$ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 \uparrow$	375-385	4.11	3.89
Окисление оксалата кальция на воздухе: $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2$	390-442	16.61	15.71
Разложение карбонатов: $\text{CaCO}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	650-736	22.63	24.45

В результате отжига при температуре выше 442 °С оксалат кальция, содержащий оксалаты РЗЭ, переходит в карбонатную форму кальцита CaCO_3 , который препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует кристаллизации РЗЭ в виде индивидуальных фаз оксидов La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 .

Повышение температуры выше 736 °С сопровождается разложением CaCO_3 с образованием отдельных фаз CaO и твердого раствора оксидов РЗЭ, как показано в

таблице 4. Установлено, что оксиды РЗЭ цериевой группы La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 способны инициировать разложение CaCO_3 при температуре 736°C , т.е. на 150 градусов ниже температуры разложения чистого кальцита 883°C . Это явление имеет важное научное и практическое значение в технологических процессах разложения CaCO_3 .

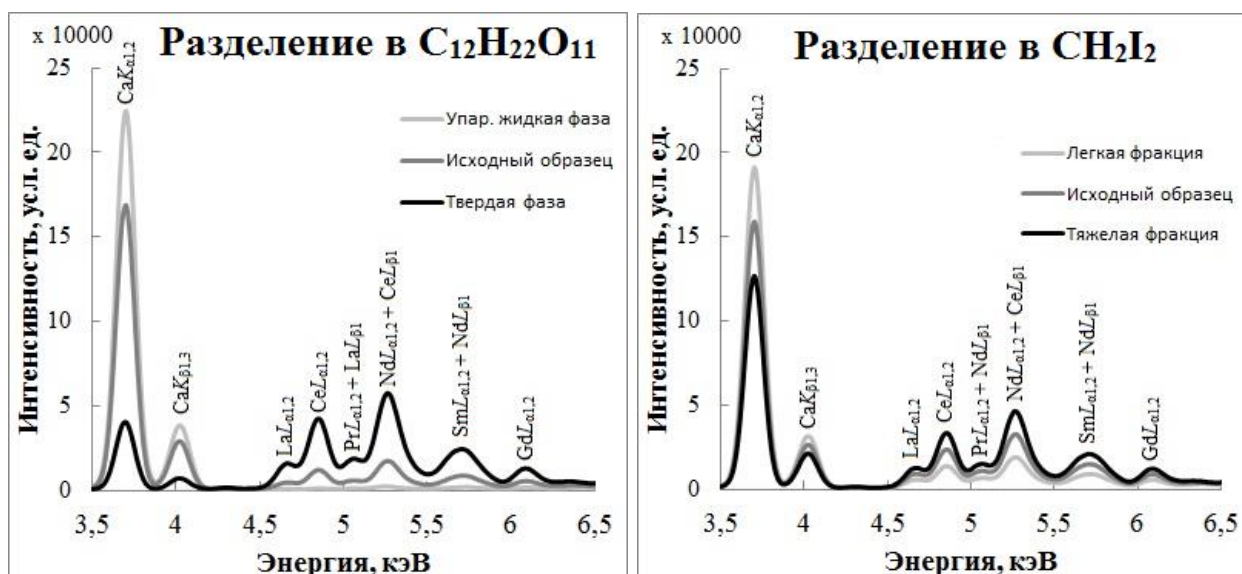
Таблица 4. Рентгенофазового анализа оксида кальция, содержащего оксиды РЗЭ

Образец		Оксид кальция CaO, ICDD 48-1467			Твердый раствор оксидов РЗЭ		
d, Å	I, %	d, Å	I, %	h k l	d, Å	I, %	h k l
3.177	100				3.160	100	1 1 1
2.776	38	2.778	40	1 1 1			
2.752	28				2.756	30	2 0 0
2.405	89	2.405	100	2 0 0			
1.9470	58				1.9394	38	2 2 0
1.7011	61	1.7008	51	2 2 0			
1.6603	35				1.6535	28	3 1 1
1.5899	6				1.5767	5	2 2 2
1.4511	17	1.4504	17	3 1 1			
1.3894	16	1.3887	14	2 2 2			
1.3769	6				1.3724	5	4 0 0
1.2635	11				1.2612	5	3 3 1
1.2315	6				1.2259	9	4 2 0
1.2034	9	1.2026	6	4 0 0			

Нами предложены оригинальные способы разделения продуктов термического разложения оксалатного осадка (оксидов РЗЭ и кальция) с использованием тяжелой жидкости дийодметана CH_2I_2 и водного раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Первый способ заключается в разделении оксидов кальция и РЗЭ в водных растворах $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. При температуре $20-25^\circ\text{C}$ в водном растворе 35 масс. % сахарозы растворимость CaO в 100 раз выше, чем в воде, в результате образования сахара кальция. Соответствующие соединения РЗЭ неустойчивы и полностью разлагаются в водном растворе. Установлено, что обработка раствором сахарозы приводит к практически полному удалению CaO в жидкую фазу, как показано на рисунке 3.

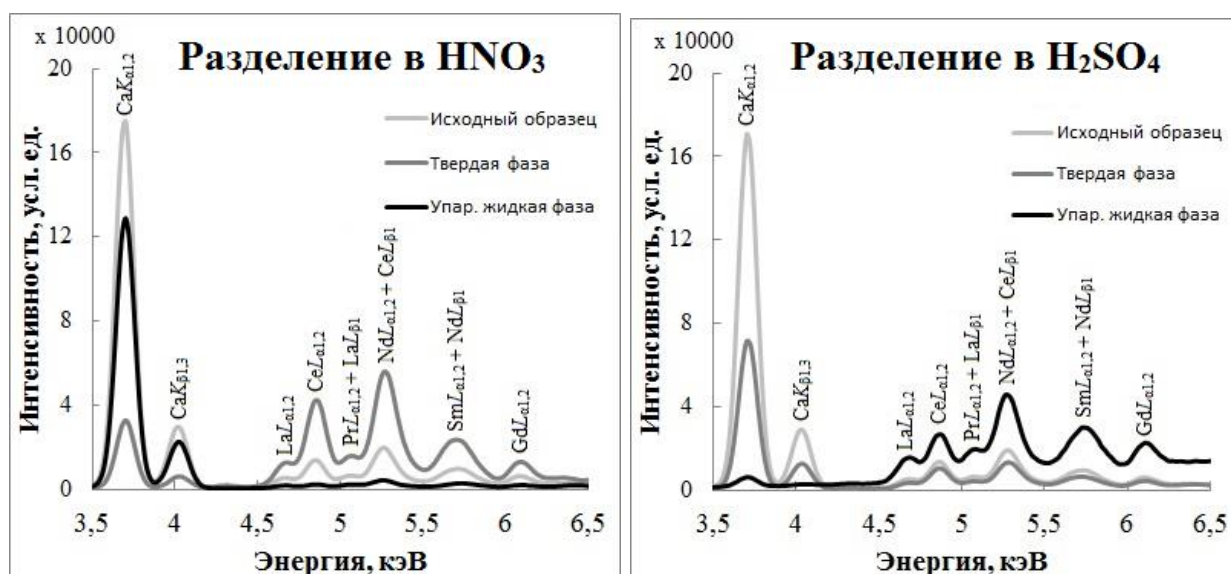
Второй способ основан на существенном различии в значениях плотности CaO (3.35 г/см^3) и CaF_2 (3.18 г/см^3), с одной стороны, и оксидов La-Nd ($5.96-7.22 \text{ г/см}^3$) с другой стороны. Тяжелую жидкость дийодметан CH_2I_2 ($\rho = 3.33 \text{ г/см}^3$), инертную по отношению к оксидам кальция и РЗЭ, применяли для разделения данных соединений. Установлено, что тяжелая фракция обогащается оксидами РЗЭ, а легкая фракция содержит преимущественно CaO и CaF_2 с частичным разделением фаз (рисунок 4).



Рисунки 3-4. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении CaO и Ln_2O_3

Разделение смеси CaCO_3 и оксидов РЗЭ осуществляли с помощью азотнокислотной обработки. В растворе HNO_3 растворимость отоженных оксидов РЗЭ достаточно низкая. Как показано на рисунке 5, наличие малорастворимой примеси CaF_2 не позволяет полностью удалить кальций в виде хорошо растворимой соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Более успешное разделение CaCO_3 , CaF_2 и оксидов РЗЭ выполнили с помощью сернокислотной обработки. При температуре 20°C сульфаты РЗЭ обладают более высокой растворимостью (в единицах моль / кг H_2O) по сравнению с сульфатом кальция: $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ в 15 раз, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в 11 раз, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в 8 раз и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в 3 раза. С целью ускорения восстановления CeO_2 и Pr_6O_{11} в сернокислотный раствор вносили стехиометрическое количество пероксида водорода H_2O_2 .



Рисунки 5-6. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении CaCO_3 и Ln_2O_3

Как показано на рисунке 6, при сернокислотной обработке происходит образование чистого раствора сульфатов РЗЭ и практически полное осаждение кальция в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaF_2 . Термическая переработка 450-500 °С осадка, содержащего оксалаты кальция и РЗЭ, и последующая сернокислотная обработка, является перспективным способом выделения и концентрирования РЗЭ в виде сульфатов.

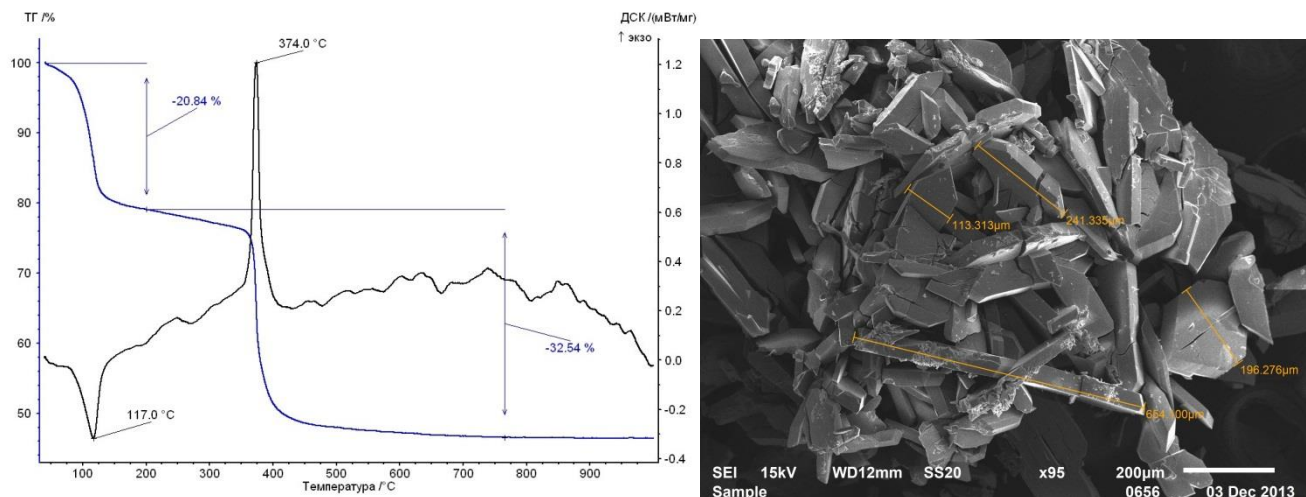
3. Получение чистых оксалатных и оксидных соединений РЗЭ. Важной частью работы является разработка способа выделения РЗЭ без использования термической обработки оксалатного осадка. Окисление оксалатов кальция и РЗЭ, а также полное удаление примеси фтора в виде HF , проведено в растворе 15 масс. % HNO_3 при температуре 95-100 °С. В полученный азотнокислотный раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вносили стехиометрическое количество щавелевой кислоты и затравку оксалатов РЗЭ при медленном перемешивании и температуре 90-95 °С. Это позволило получить чистые кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (98-99 масс. %) с высоким выходом 80 %. Химический анализ образца $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведен в таблице 5. Кристаллизация фазы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает глубокую очистку от Ca и Sr.

Таблица 5. Результаты химического анализа оксалатного концентрата РЗЭ

	% масс.		% масс.		% масс.		% масс.		% масс.
Li	<0.00005	Ti	<0.0006	Rb	<0.0002	Ce	17	Yb	0.015
F	<0.02	V	<0.0009	Sr	0.0038	Pr	2.6	Lu	0.0013
Na	0.0041	Cr	<0.004	Y	0.88	Nd	9.7	Hf	0.00013
Mg	0.011	Mn	<0.001	Zr	0.00013	Sm	1.8	Ta	<0.0003
Al	0.029	Fe	0.0014	Nb	<0.0003	Eu	0.47	W	<0.0003
Si	0.002	Co	<0.0003	Mo	<0.0003	Gd	1.3	Hg	<0.00007
P	<0.001	Ni	<0.004	Cd	<0.0001	Tb	0.13	Pb	0.00092
S	<0.002	Cu	<0.004	Sn	<0.0008	Dy	0.43	Th	0.00075
K	0.0076	Zn	0.0018	Sb	<0.00003	Ho	0.05	U	<0.00002
Ca	0.31	As	<0.0002	Ba	0.00024	Er	0.074		
Sc	<0.002	Se	<0.0007	La	5.3	Tm	0.004	ΣLn	39.75

Исследование полученных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выполнено методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенографии и термогравиметрии. По результатам термогравиметрического анализа (рисунок 7) содержание воды в образце соответствует формуле $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено ступенчатое удаление воды из структуры оксалатного концентрата РЗЭ при температурах 118 °С (9.0 моль) и 375 °С (0.5 моль, с разложением оксалатных групп). Индексирование линий рентгенограммы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ с указанием индексов hkl позволило определить параметры

элементарной ячейки: моноклинная сингония (прост. группа $P2_1/c$), $a = 1.1243(2)$ нм; $b = 0.9591(2)$ нм; $c = 1.0306(2)$ нм; $\beta = 114.12(1)^\circ$, $Z = 2$; $V = 1.0137(5)$ нм³. По результатам микроскопического анализа (рисунок 8) кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ имеют характерную моноклинную огранку и достаточно крупный размер (0.5–1.0 мм).



Рисунки 7-8. Термограмма разложения и микроскопический анализ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$

Термическое разложение оксалатного концентрата РЗЭ, в котором преобладает $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, завершается при достаточно низкой температуре 374 °С по сравнению с температурами разложения 700-900 °С чистых оксалатов La и Nd до оксидов. Результаты проведенного рентгенофазового и термогравиметрического анализов не обнаружили формирование промежуточных фаз карбонатов и оксокарбонатов РЗЭ, которое обычно имеет место при разложении чистых оксалатов La, Pr, Nd.

Разложение $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе завершается образованием твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 . Результаты индицирования линий рентгенограммы оксидного концентрата РЗЭ приведены в таблице 4, рассчитаны параметры элементарной ячейки: кубическая сингония (прост. группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), $a = 0.5487(15)$ нм, $Z = 4$; $V = 0.1652(8)$ нм³. По сравнению со структурой CeO_2 , объем элементарной ячейки твердого раствора оксидов РЗЭ больше на 4.25 % в результате замещения катиона Ce^{4+} на более крупные по размеру катионы La^{3+} и Nd^{3+} .

В присутствии CaCO_3 твердый раствор оксидов РЗЭ образуется при температуре выше 736 °С. Чистый оксалатный концентрат $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$, не содержащий примесей кальция, разлагается с образованием твердого раствора оксидов РЗЭ при существенно более низкой температуре 374 °С. Наличие фазы CaCO_3 замедляет процесс формирования твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 .

Выделенные оксалатные и оксидные концентраты можно непосредственно использовать с целью получения индивидуальных соединений La, Ce, Pr, Nd и Sm.

ВЫВОДЫ

1. Предложенный метод позволяет обеспечить попутное извлечение РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК, содержащих 3.5-4.0 масс. % РЗЭ и предотвратить безвозвратную потерю La, Ce, Pr, Nd, Sm при внесении РЗЭ-содержащих удобрений в почву. Присутствие $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в растворе ЭФК способствует включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе гетеровалентного замещения $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ и увеличивает степень извлечения РЗЭ в твердую фазу в 6-8 раз.

2. Разработана экспрессная неразрушающая методика рентгенофлуоресцентного анализа РЗЭ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, отвечающая III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04. Линейный регрессионный анализ спектров рентгеновской флуоресценции позволяет разделить перекрытия близких спектральных линий лантаноидов.

3. Предложен метод гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама ЭФК, содержащего РЗЭ. Метод позволяет провести глубокую очистку от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U и получить осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, содержащий до 16 масс. % оксалатов La-Sm практически без потерь РЗЭ.

4. Установлено, что при отжиге оксалатного осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 442-650° С, образуется кальцит CaCO_3 , препятствующий формированию твердого раствора оксидов РЗЭ и способствующий сохранению индивидуальных фаз La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 . При этом оксиды La_2O_3 и Nd_2O_3 инициируют разложение CaCO_3 при более низкой температуре 736 °С по сравнению температурой разложения чистого кальцита 883 °С.

5. Предложены новые оригинальные способы разделения оксидов РЗЭ и кальция с помощью тяжелой жидкости дийодметана CH_2I_2 и водного раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Установлено, что сернокислотная обработка смеси CaCO_3 и оксидов РЗЭ приводит к образованию чистого сульфатного концентрата РЗЭ в жидкой фазе и практически полному удалению примесей кальция в твердую фазу в виде $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Установлено, что в растворе азотной кислоты наблюдается отдельная кристаллизация оксалатов РЗЭ и кальция при температуре 95 °С и внесении затравки оксалатов РЗЭ. При этом получены кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ (98-99 масс.%) с общим выходом 80-81 %.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

а) Статьи в научных журналах из перечня ВАК РФ

1. Zinin D.S., Bushuev N.N. Isolation of rare-earth elements from mixtures of calcium and lanthanides oxalates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 2. P. 251-255.
2. Zinin D.S., Bushuev N.N. Nature of influence exerted by Na_2SiF_6 on REE recovery from orthophosphoric acid solution in the course of $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ crystallization // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V. 90. № 3. P. 329-333.
3. Zinin D.S., Bushuev N.N., Kuznetsov V.V. X-ray fluorescence determination of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in industrial sediments of calcium sulfate using linear regression analysis // Journal of Analytical Chemistry. 2017. V. 72. № 3. P. 279-288.
4. Bushuev N.N., Zinin D.S. Thermal decomposition features of calcium and rare-earth oxalates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. V. 61. № 2. P. 161-167.
5. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Гетерогенная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в оксалатную форму // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 6-15.
6. Zinin D.S., Bushuev N.N. Production and physicochemical study of oxalate and oxide REE concentrates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. № 11. P. 1611-1618.
7. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. Получение чистого оксалатного концентрата редкоземельных элементов // Химическая технология. 2014. № 9. С. 549-555.
8. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Фазовые превращения в процессе термической обработки осадка, содержащего редкоземельные элементы, полученного в результате упаривания полугидратной экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 5. С. 16-25.

б) Статьи в других изданиях

1. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Влияние гексафторосиликата натрия на фазовые превращения сульфата кальция, содержащего РЗЭ, в процессе термической обработки // Физико-химические характеристики растворов и неорганических веществ: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Вып. 189. С. 29-40.
2. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. Получение чистого концентрата РЗЭ из промышленной экстракционной фосфорной кислоты // Физикохимия растворов и неорганических веществ: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Вып. 187. С. 146-160.
3. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Термическая устойчивость и разделение смеси карбоната кальция и оксидов РЗЭ в растворах минеральных кислот // Успехи в химии и

- химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4. С. 37-39.
4. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Разделение оксидов кальция и лантаноидов с использованием дийодметана и водного раствора сахарозы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4. С. 46-48.
 5. Зинин Д.С., Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н. Влияние примеси гексафторосиликата натрия на изоморфное замещение РЗЭ в структуре полугидрата сульфата кальция // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Т. 30. № 1. С. 93-95.
 6. Зинин Д.С., Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н. Получение твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры оксида церия (IV) // Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий: материалы конференции. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. С. 45-47.
 7. Зинин Д.С., Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н. Термическое разложение оксалатов кальция и РЗЭ // Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий: материалы конференции. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. С. 41-43.
 8. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н., Кузнецов В.В. Количественное определение примесей РЗЭ в $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и CaO методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. Т. 29. № 1. С. 40-42.
 9. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Оксалатная конверсия промышленного образца осадка сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2. С. 110-113.
 10. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Исследование фазовых превращений промышленного осадка, содержащего редкоземельные элементы (РЗЭ), полученного из упаренной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. Т. 27. № 2. С. 35-39.
 11. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Физико-химическое исследование промышленного осадка, содержащего редкоземельные элементы (РЗЭ), полученного из упаренной экстракционной фосфорной кислоты // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. Т. 27. № 2. С. 16-21.