

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Зинин Дмитрий Сергеевич

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

02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор Бушуев Николай Николаевич

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. ВЕДЕНИЕ	4
Глава 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
2.1. Технология производства редкоземельных элементов	9
2.1.1. Переработка минералов РЗЭ.....	9
2.1.2. Разделение РЗЭ	10
2.1.3. Аналитическое определение РЗЭ	11
2.2. Выделение редкоземельных элементов в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты	14
2.2.1. Выделение РЗЭ из жидкой фазы ЭФК	14
2.2.2. Выделение РЗЭ из фосфогипса.....	17
2.2.3. Выделение РЗЭ из фосфополугидрата сульфата кальция	18
2.2.4. Выделение РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК	19
2.3. Характер включения редкоземельных элементов в структуру сульфата кальция.....	22
2.3.1. Сульфат кальция.....	22
2.3.2. Двойные сульфаты натрия и РЗЭ	23
2.3.3. Фосфаты РЗЭ	25
2.3.4. Взаимодействие соединений РЗЭ с сульфатом кальция	27
2.3.5. О возможном влиянии гексафторосиликата натрия на процесс извлечения РЗЭ.....	30
2.4. Оксалатные соединения редкоземельных элементов.....	33
2.4.1. Выделение и очистка оксалатов РЗЭ.....	33
2.4.2. Кристаллическая структура оксалатов РЗЭ	35
2.4.3. Термическое разложение оксалатов РЗЭ	36
2.4.4. Разложение оксалатов РЗЭ в водном растворе	38
2.5. Синтез и переработка оксидов редкоземельных элементов	40
2.6. Выводы из литературного обзора.....	44

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
3.1. Используемые реактивы и технологические образцы.....	46
3.2. Стандартные и разработанные методы исследования	50
3.3. Механизм образования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, и методов их очистки	64
3.3.1. Влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ из растворов ЭФК в процессе кристаллизации полугидрата сульфата кальция.....	64
3.3.2. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения сульфатного осадка, содержащего РЗЭ	69
3.3.3. Гетерогенная конверсия сульфатного осадка, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму.....	75
3.4. Разделение оксалатов кальция и редкоземельных элементов с использованием термической обработки	82
3.4.1. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения смеси оксалатов кальция и РЗЭ	82
3.4.2. Разделение оксидов РЗЭ и кальция с использованием растворов сахарозы, глицерина и тяжелых органических жидкостей.....	90
3.4.3. Получение сульфатного и оксидного концентратов РЗЭ из смеси карбоната кальция и оксидов лантаноидов.....	95
3.5. Получение чистых оксалатных и оксидных соединений редкоземельных элементов.....	99
3.5.1. Разделение оксалатов кальция и РЗЭ с использованием азотнокислотной обработки.....	99
3.5.2. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения изоморфной смеси оксалатов РЗЭ	108
Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	113
Глава 5. ВЫВОДЫ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124

Глава 1. ВЕДЕНИЕ

Актуальность диссертационной работы

Редкоземельные металлы играют важную роль в современном мире. РЗЭ и их соединения применяются в изготовлении катализаторов, постоянных магнитов, лазеров, сверхпроводников, жаропрочных сплавов, керамики и стекла [1]. Значительно возросший интерес к соединениям, содержащим примеси редкоземельных элементов, обусловлен необходимостью поиска и создания новых функциональных материалов. Ниже приведены некоторые области применения элементов цериевой группы и их соединений:

Лантан (La) – катализаторы крекинга нефти и окисления природного газа, усовершенствованная керамика, люминофоры, газовые детекторы [2-4].

Церий (Ce) – катализаторы дожигания выхлопных газов, пиррофорные сплавы (ферроцерий), обесцвечивание и поглощение УФ излучения в стекле, абразивные и электрохимические материалы [5-7].

Празеодим (Pr) – сверхпроводящие материалы, лазерное оборудование, модифицированное стекло.

Неодим (Nd) – окисления и дегидрирование природного газа, производство стекла, магнитные материалы, легирование стали и сплавов [8-10].

Самарий (Sm) – магнитные и термоэлектрические материалы, люминесценция и поглощение ИК излучения в стекле.

Несмотря на то, что редкоземельные элементы присутствуют во многих минералах, их средняя концентрация в земной коре достаточно низка. Количество месторождений, содержащих РЗЭ, достаточно ограничено [11-12]. Основными источниками редкоземельных элементов являются минералы: бастнезит, монацит, лопарит, ксенотим, ионно-адсорбционные глины [13-14]. Альтернативные источники редкоземельных элементов представляют собой отходы техногенного характера, получаемые в химическом производстве:

1. °конвертерные пыли, шлаки и шламы [15];
2. °отработанные магнитные материалы [16-19];

3. отработанные люминесцентные материалы [20-21];
4. °отходы производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из ЭФК и разработка методов дальнейшего концентрирования лантаноидов без использования дорогостоящих ионообменных смол и экстрагентов, имеет важное научное и практическое значение. Структурная близость $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и соединений лантаноидов $\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ предполагает возможность использования полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала для сорбционного извлечения лантаноидов из растворов экстракционной фосфорной кислоты 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 осадков-шламов, выделенных из ЭФК, с получением чистых сульфатных, оксалатных и оксидных концентратов РЗЭ.

Конкретные задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

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 серноокислотной 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 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 CaCO₃ с использованием растворов C₁₂H₂₂O₁₁, HNO₃, H₂SO₄ и тяжелой жидкости CH₂I₂;
- результаты разработки метода получения чистых кристаллов Ln₂(C₂O₄)₃×9.5H₂O и твердого раствора оксидов РЗЭ.

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 CaSO₄×0.5H₂O, 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 CaCO₃.

4. Установлено, что термическое разложение на воздухе изоморфной смеси оксалатов РЗЭ, в которой преобладает Ce₂(C₂O₄)₃×nH₂O, 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 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 Г.А. Ягодина» и отмечены первым местом в 2015 и 2017 годах.

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы, планировании и проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева».

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях рецензируемых научных журналов из перечня ВАК, в том числе 5 публикаций, включенных в научные базы Scopus, Web of Science, а также 2 статьях в сборниках трудов университета и 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Литературные ссылки на основные работы диссертанта отмечены в тексте диссертации и в списке литературы [181-199].

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.

Глава 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Технология производства редкоземельных элементов

2.1.1. Переработка минералов РЗЭ

Минералы, содержащие РЗЭ, подразделяются на две группы: собственные минералы РЗЭ (монацит, ксенотим, бастнезит, рабдофанит, черчит) и минералы, в которых РЗЭ присутствуют как примесный компонент (апатит, лопарит, ионно-адсорбционные глины, минералы циркония, урана). Отделение пустой породы осуществляют различными методами. Например, известно о разделении минерала РЗЭ, содержащего фазы кальцита CaCO_3 (2.71 г/см^3) и бастнезита $(\text{Ce, Y})\text{FCO}_3$ (1.82 г/см^3), с помощью центрифугирования в растворе поливольфрамата натрия с плотностью $2.70\text{-}2.95 \text{ г/см}^3$ [22]. В состав большинства минералов РЗЭ преимущественно входят элементы легкой цериевой группы, но наиболее ценными и дорогими являются элементы тяжелой иттриевой группы.

Наибольшая часть мировых ресурсов РЗЭ сосредоточена на бастнезитовых месторождениях КНР, содержащих свыше 40 % от мировых запасов РЗЭ [23]. Крупные ресурсы РЗЭ также находятся в месторождениях монацита в Австралии, Бразилии, Индии, Малайзии, ЮАР, Таиланде и США. Запасы редкоземельных металлов России обеспечивают ей второе место в мире после Китая. Почти три четверти (75 %) их сконцентрировано в Мурманской области (Хибинское месторождение), около 15 % - в Республике Саха (Якутия). Россия владеет не менее 20 % мировыми запасами редкоземельных элементов, но их производство недостаточно реализовано. С целью развития российского редкоземельного производства особое внимание следует уделить попутному извлечению РЗЭ из перерабатываемых многокомпонентных руд и техногенного сырья.

Процесс извлечения РЗЭ из природных минералов (фосфатов, силикатов, фторидов) требует организации и создания нового оборудования и разработки специальной технологии [24-26]. Наиболее трудоемкой частью извлечения РЗЭ является вскрытие минерала методом выщелачивания или растворения с переводом сырья в жидкую фазу [27-30]. Поэтому поиск и разработка методов

попутного извлечения РЗЭ на существующих предприятиях, где осуществляется разложение исходного сырья, содержащего РЗЭ, например, при сернокислотной переработке хибинского апатита на экстракционную фосфорную кислоту и минеральные удобрения является наиболее привлекательным.

2.1.2. Разделение РЗЭ

Получение концентратов РЗЭ является первым этапом к получению товарного продукта – индивидуальных соединений РЗЭ. На мировом рынке востребованы как достаточно бедные концентраты с содержанием РЗЭ около 10 %, так и металлы или соединения РЗЭ с высокой чистотой 99 % [31]. Наибольший спрос имеют достаточно обогащенные концентраты РЗЭ (60-80 %).

Большие успехи в разделении РЗЭ достигнуты благодаря применению современных методов разделения: ионного обмена [32-33] и экстракции [34]. На многих предприятиях применяются старые классические методы разделения РЗЭ: дробное осаждение и кристаллизация, а также методы, использующие изменение степени окисления [35]. Классические методы не являются селективными, но благодаря доступности реагентов имеют большое значение на начальных стадиях разделения РЗЭ при выделении групповых концентратов [36]. Далее методами экстракции или ионного обмена возможно получение соединений индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты. С целью разделения лантаноидов применимы следующие методы:

- 1). дробная кристаллизация и осаждение
- 2). избирательное окисление-восстановление
- 3). экстракция и ионный обмен

Технологические схемы разделения РЗЭ характеризуются большим разнообразием и включают в себя целый комплекс различных методов. Для большинства схем характерна одна и та же последовательность выделения индивидуальных элементов. На первом этапе происходит обогащение минералов, включающее химическое вскрытие (кислотное или щелочное) и удаление примесей. В результате получается смесь изоморфных соединений РЗЭ. Несмотря

на разнообразие вариантов разделения РЗЭ, общим для них является стремление первоначально отделить присутствующие в преобладающих количествах элементы Ce, La, Y. Церий легко удаляется в результате предварительного окисления до Ce(IV); затем удаляют лантан методом осаждения или экстракцией. Далее электролизом восстанавливают Sm^{3+} и Eu^{3+} и отделяют в виде сульфатов LnSO_4 . Экстракцией или хроматографией разделяют Pr и Nd, отделяют Gd вместе с элементами иттриевой группы. Из концентратов иттриевой группы сначала отделяют иттрий и проводят разделение на концентраты (средние и тяжелые РЗЭ), а затем получают чистые индивидуальные соединения РЗЭ. Разделение первоначально проводится на группы, которые затем перерабатывают на индивидуальные элементы ионообменным методом или экстракцией из растворов. Индивидуальные редкие земли обычно осаждают в виде оксалатов, которые затем обжигают с получением оксидов.

2.1.3. Аналитическое определение РЗЭ

Свойства большинства важных в практическом отношении материалов зависят от качественного и количественного содержания лантаноидов, поэтому в процессе синтеза твердофазных образцов необходимо иметь возможность осуществления экспрессного контроля химического состава. Контроль содержания редкоземельных элементов необходимо выполнять в процессе их получения, концентрирования или разделения. Традиционные методы определения РЗЭ достаточно точно устанавливают суммарное содержание РЗЭ [37]. Задача определения содержания индивидуальных лантаноидов в смеси успешно решается с помощью современных аналитических методов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [38-41] и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [42-43]. Данные методы требуют использования дорогостоящего оборудования, достаточно длительной подготовки проб, связанной с переводом исследуемых проб в раствор.

Важным критерием экспрессного метода определения содержания РЗЭ, является осуществление многоэлементного анализа твердофазных образцов без

разрушения их реальной структуры. Наиболее привлекательным аналитическим решением этой задачи связано с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [44-46], отличающегося относительно невысокими затратами и достаточно простой подготовки проб [47]. Метод РФА используется для определения РЗЭ в минералах [48-49], веществах высокой чистоты [50-52] и катализаторах [53]. Широкому применению РФА в анализе смесей лантаноидов препятствуют следующие проблемы [54-55]:

- 1). поглощение излучения флуоресценции La–Lu другими химическими элементами матрицы, особенно Ti–Zn, Cs–Ba со спектральными линиями в том же энергетическом диапазоне;
- 2). сильное перекрывание характеристических линий лантаноидов;
- 3). вариации интенсивности фона;
- 4). различие микроструктуры и текстуры градуировочных образцов;
- 5). необходимость использования специальных фильтров, коллиматоров, введения поправочных коэффициентов с целью разделения перекрывающихся линий лантаноидов.

Применение соответствующего метода обработки спектральных данных, такого, как линейный регрессионный анализ (ЛРА), успешно учитывает перечисленные проблемы и позволяет осуществить более эффективную оценку интенсивностей аналитических линий РЗЭ [56-61].

Задача по определению содержания элементов в образцах может быть решена с помощью математической обработки соответствующих рентгеновских спектров, например, методом проекции на латентные структуры (ПЛС), нашедшего применение для определения содержания РЗЭ [62] и других элементов [63-64]. В данных работах при осуществлении метода ПЛС была использована большая выборка стандартизированных многоэлементных образцов известного состава и их рентгеновских спектров для расчета матрицы градуировочных коэффициентов. С целью проверки надежности предложенных методик использована дополнительная выборка контрольных многоэлементных образцов.

В работах [62-64] установлено, что каждому определяемому элементу соответствует столбец в матрице градуировочных коэффициентов, равный по длине количеству каналов в используемом спектральном диапазоне. Зависимость этих коэффициентов от энергии каналов имеет вид, аналогичный спектру рентгеновской флуоресценции определяемого элемента или его соединения в чистом состоянии. Спектры флуоресценции индивидуальных элементов можно достаточно просто получить при наличии соответствующих стандартных образцов или с помощью моделирования на основе справочных данных [65]. В ходе расчетов методом ПЛС на основе большой выборки данных получают набор коэффициентов, вид которых заранее предсказуем. В связи с этим применение метода ПЛС является в некоторой степени избыточным для построения градуировочных зависимостей, и можно найти более простой метод решения.

2.2. Выделение редкоземельных элементов в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты

Во многих работах отмечено, что Хибинский апатит является перспективным источником для получения редкоземельных элементов. Содержание РЗЭ в апатитовом концентрате составляет 0.9-1.0 масс. %. Эта величина сравнительно мала, но с учетом объемов переработки апатита при производстве минеральных удобрений (8-9 млн. тонн в год) становится понятным, что апатит действительно является потенциально важным источником сырья для получения редкоземельных элементов.

Переработку апатитового концентрата с целью только получения РЗЭ нельзя считать достаточно совершенной. Наиболее рациональное решение состоит в комплексной переработке сырья с попутным извлечением РЗЭ. В сернокислотном способе переработки апатита существуют следующие возможные продукты, содержащие примеси РЗЭ: фосфогипс (ФГ) или фосфополугидрат сульфата кальция (ФПГ), экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) как полугидратного, так и дигидратного режима, оборотная фосфорная кислота, а также осадок-шлам из упаренной ЭФК.

В зависимости от режима получения ЭФК степень распределения РЗЭ между жидкой и твердой фазами различна и зависит от количества и концентрации серной кислоты, температуры процесса, его продолжительности, вида фосфатного сырья. При получении дигидратной или полугидратной ЭФК основная часть примесей РЗЭ (80–90 %) переходит в отходы производства в виде фосфогипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ или фосфополугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Другая часть соединений РЗЭ (10–20 %) остается в ЭФК в виде тонких суспензий и растворимых соединений лантаноидов.

2.2.1. Выделение РЗЭ из жидкой фазы ЭФК

Несмотря на то, что в жидкой фазе ЭФК концентрируется существенно меньшее количество лантаноидов по сравнению с фосфогипсом или фосфополугидратом сульфата кальция, РЗЭ находятся в ЭФК в растворенном

состоянии, что является благоприятным фактором. При этом процесс извлечения РЗЭ не должен оказывать существенного влияния на состав и свойства ЭФК. Без реализации методов попутного извлечения РЗЭ из ЭФК примеси лантаноидов переходят в производимые фосфорные удобрения и безвозвратно теряются при внесении в почву. Извлечение РЗЭ из растворов фосфорной кислоты может явиться наиболее доступным методом с учетом объема производства ЭФК.

Экстракционная фосфорная кислота, получаемая сернокислотной обработкой апатита, содержит достаточно много различных примесей - катионов Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и анионов F^- , $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, а также некоторых органических веществ. Это необходимо учитывать при выборе способов выделения РЗЭ, так как возможно параллельное извлечение примесей и загрязнение получаемого концентрата РЗЭ.

В работах [66-69] исследованы процессы извлечения РЗЭ из растворов дигидратной ЭФК (20–25 масс. % P_2O_5) и упаренной ЭФК (55-60 масс. % P_2O_5). Выделенные концентраты содержат сульфаты, фосфаты и фториды РЗЭ. Для их получения из ЭФК используют специальные затравки или сорбционные колонки.

Существует несколько основных методов извлечения РЗЭ из ЭФК: кристаллизационный, экстракционный и сорбционный методы. Кристаллизационный метод заключается в осаждении некоторых компонентов из ЭФК при введении в раствор специальных реагентов. Кристаллизационный метод включает в себя два способа:

- 1). нейтрализация ЭФК и фильтрация осадков, содержащих РЗЭ;
- 2). кристаллизация соединений РЗЭ на поверхности внесенной затравки.

Нейтрализация ЭФК возможна с помощью газообразного аммиака и его соединений $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 . В зависимости от количества введенного аммиака и, соответственно, величины рН в осадок выпадают соли различного состава. Так, при рН=1.0-1.6 выпадает соль $(\text{Al,Fe,Ln})\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \times \text{H}_2\text{O}$, при дальнейшем увеличении рН до 2.2-2.5 соль переходит в аморфное соединение $(\text{Al,Fe,Ln})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Получаемые осадки содержат незначительное количество примесей РЗЭ и имеют низкую скорость фильтрации [70].

Метод, использующий кристаллизацию РЗЭ на поверхности затравки, основан на предположении, что ЭФК пересыщена по содержанию РЗЭ (в основном по церию). Этот метод разработан и исследован в работах [71-73]. Затравки помещаются в поток нагретой ЭФК. Состав кристаллизующихся соединений РЗЭ зависит от материала затравок (фосфаты или фториды). Дальнейшее исследование данного метода, а также попытка реализации в технологических условиях установили, что затравки достаточно быстро подвергаются пассивации. Необходимость нагрева ЭФК до высоких температур требует больших энергетических затрат, и дальнейшая переработка получаемых концентратов осложняется необходимостью использования автоклавов.

Метод жидкостной экстракции РЗЭ из ЭФК с использованием различных органических соединений был исследован в работах [74-82]. Данный метод дает положительные результаты, но имеет небольшие недостатки, связанные с относительно низким содержанием РЗЭ в ЭФК:

- 1). соэкстракция примеси кальция и других компонентов
- 2). потери P_2O_5 в процессе извлечения РЗЭ
- 3). загрязнение ЭФК органическими реагентами

Сорбционный метод извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты с использованием различных сорбентов является одним из перспективных и недостаточно исследованных методов [83-87]. Сорбционные методы весьма эффективны и широко используются в процессе очистки ЭФК от примесей ионов различных металлов. Использование селективного сорбента, может позволить извлекать РЗЭ-концентрат с минимальным содержанием примесных компонентов. Хорошие результаты показали отечественные катиониты КУ-2 и КФ-11 и их зарубежные аналоги Tulsion СН-96 и Т-РАР. Умеренные цены на ионообменные смолы, их физико-химические характеристики и широкое использование в различных областях являются основными факторами при выборе их в качестве достаточно выгодных и практичных материалов для извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты.

2.2.2. Выделение РЗЭ из фосфогипса

Извлечение РЗЭ из фосфогипса, в котором содержится небольшое количество (около 0.5–0.7 масс. % лантаноидов), является трудоемким процессом, требующим переработки крупнотоннажных твердых отходов. В зависимости от режима получения ЭФК, переход РЗЭ в твердую фазу носит различный характер. Извлечение РЗЭ из ФГ осуществляют несколькими способами: обработка растворами минеральных кислот с последующим выделением РЗЭ или обработка растворами карбоната аммония или натрия.

Применение серной кислоты для выделения РЗЭ из ФГ в работах [88-89]. Увеличение соотношения Ж:Т влияет на степень извлечения РЗЭ больше, чем повышение концентрации серной кислоты (4-5 масс.%, разбавленный раствор H_2SO_4) и температуры (20-30 °С). Степень извлечения РЗЭ при этих условиях составляет 85-95 %. Лантаноиды в фосфогипсе присутствуют как в виде примесных фаз фторидов и фосфатов, так и в трудно извлекаемой форме, вероятно, в остаточных не гидратированных кристаллах $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Получаемые растворы, сильно загрязнены примесными компонентами, которые наряду с РЗЭ переходят в раствор из фосфогипса. Жидкая фаза характеризуется достаточно низким содержанием РЗЭ, поэтому возникают проблемы с дальнейшей ее переработкой, требующей использования ионообменной смолы КУ-2 для сорбции РЗЭ из полученных растворов сложного катионного состава. Избирательность сорбции лантаноидов невысока.

В работе [90] рассматривается азотнокислотный способ переработки апатита и фосфогипса с целью получения соединений РЗЭ и минеральных удобрений. Авторы приводят технологические схемы извлечения РЗЭ и очистки готовых продуктов. В работе предложены достаточно затратные способы получения концентратов РЗЭ, требующие создания отдельного производства.

Использование растворов HNO_3 для выделения РЗЭ из ФГ эффективно при концентрациях кислоты в диапазоне 10-20 масс.% и соотношении Ж:Т = 10:1, как отмечено в работе [91]. Дальнейшая переработка получаемых растворов затруднена ввиду большого содержания примесных элементов (в основном

кальция). Отходы ФГ, прошедшие кислотную обработку, требуют отмывки от избыточного содержания нитратов.

Конверсионная обработка фосфогипса карбонатом аммония или натрия является относительно энергозатратной, требует больших объемов растворов карбонатов [92]. В результате возникают проблемы с утилизацией загрязненных растворов сульфатов аммония и натрия. Использование в качестве источника РЗЭ отвалного фосфогипса достаточно сомнительно ввиду сложности последующей переработки получаемого РЗЭ-концентрата и крупнотоннажных жидких отходов.

2.2.3. Выделение РЗЭ из фосфополугидрата сульфата кальция

Фосфополугидрат сульфата кальция может являться источником РЗЭ, поскольку свыше 80 % примесей лантаноидов из апатита поглощаются кристаллизующей фазой $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в полугидратном режиме получения ЭФК. С целью извлечения РЗЭ из ФПГ кальция разработаны способы, основанные на обработке твердой фазы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ растворами минеральных кислот с последующим выделением РЗЭ. Данные способы имеют ряд особенностей, отличных от способов извлечения РЗЭ из фосфогипса.

В работах [93-97] исследован сернокислотный метод выделения РЗЭ из ФПГ, полученного из Хибинского апатита. В отличие от фосфогипса, обработку твердой фазы ФПГ проводят с помощью 20-30 масс. % растворов H_2SO_4 (средняя концентрация) для увеличения растворимости фосфатов и двойных сульфатов РЗЭ. Установлено, что продолжительное хранение отходов ФПГ во влажной атмосфере препятствует растворению примесей фосфатов лантанидов в растворе серной кислоты, что связано с их «старением» и кристаллизацией аморфных соединений лантаноидов. Степень извлечения РЗЭ из ФПГ в жидкую фазу составляет около 50-60 %. Осаждение РЗЭ из полученного раствора осуществляют в виде малорастворимых двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4) \times \text{H}_2\text{O}$. Сернокислотные маточные растворы можно многократно использовать для эффективного извлечения лантаноидов из ФПГ. С целью отделения примесей кальция сульфатный концентрат РЗЭ конвертируют в гидроксиды или нитраты.

Азотнокислотный метод переборки ФПГ с целью выделения РЗЭ исследован в работе [98]. В одностадийном процессе азотная кислота является более эффективной для извлечения лантаноидов из ФПГ, чем серная кислота. Более высокая степень извлечения обусловлена высокой растворимостью двойных сульфатов лантаноидов с натрием в растворах HNO_3 , а также повышенной растворимостью сульфата кальция в азотной кислоте. Накопление лантаноидов в случае циклической обработки ФПГ происходит менее интенсивно в оборотных растворах HNO_3 , чем в растворах H_2SO_4 . Примеси, входящие в состав ФПГ, меньше влияют на эффективность извлечения лантаноидов растворами азотной кислотой, чем растворами серной кислоты.

В работах [99-100] рассмотрен метод извлечения РЗЭ из ФПГ с помощью обработки растворами фторидов щелочных металлов. Действие растворов NaF или KF активизирует примеси фторидов РЗЭ, малорастворимые в минеральных кислотах, что значительно сокращает время кислотной обработки от 2 месяцев до 4-8 часов. Это становится возможным благодаря образованию хорошо растворимых двойных фторидов РЗЭ с натрием по сравнению с осадками LnF_3 , образование которых приводит к снижению степени извлечения лантаноидов в жидкую фазу.

Представленные способы характеризуются необходимостью переработки крупнотоннажных твердых отходов ФПГ с невысоким содержанием РЗЭ (1.0-1.5 масс. %) и использованием кислоты достаточно высокой концентрации.

2.2.4. Выделение РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК

В последнее время рассматриваются новые потенциально ценные источники попутного выделения РЗЭ в виде сульфатных осадков-шламов, образующихся в процессе упаривания ЭФК [101-102]. Образование таких осадков отмечено в экстракционных фосфорных кислотах, полученных из Хибинского (РФ) и Пхалаборвийского (ЮАР) апатитов. На стадии разложения апатитовой руды ее обрабатывают смесью серной кислоты с разбавленной фосфорной кислотой. Основная часть редкоземельных элементов (около 70-85 % от

количества, содержащегося в сырье) переходит в ФГ или ФПГ отходы. Остальная часть РЗЭ содержится в разбавленной фосфорной кислоте (25-30 % P_2O_5), но в конечном итоге повторно осаждается в виде шламов при достижении концентрации 52-56 % P_2O_5 в процессе упаривания ЭФК. Эти осадки состоят в основном из полугидрата сульфата кальция $CaSO_4 \times 0.5H_2O$ и обычно содержат 2-8 масс.% лантаноидов (в пересчете на Ln_2O_3). При переработке Хибинского апатита данные осадки в виде суспензий в ЭФК непосредственно используются в производстве минеральных удобрений, в результате РЗЭ безвозвратно теряется при внесении удобрений в почву.

В отличие от ЭФК, фосфогипса и фосфополугидрата сульфата кальция, сульфатные осадки-шламы ЭФК представляют собой ценное малотоннажное сырье (например, 10 000 тонн в год на заводе минеральных удобрений в Пхалаборве, ЮАР) с высоким содержанием РЗЭ. Более удачное распределение наиболее ценных лантаноидов (Eu, Sm, Nd) в апатите, включая присутствующие в преобладающем количестве La и Ce, дает значительное преимущество данным осадкам по сравнению с большинством известных руд РЗЭ (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение минералов по содержанию ценных лантаноидов

Минерал	Соотношение лантаноидов, % от суммы РЗЭ		
	Nd	Sm	Eu
Апатит	25-27	4-6	1.0-1.2
Монацит	18-20	2-4	0.02-0.1
Бастнезит	12-14	0.2-0.8	0.05-0.1

В работе [101] предложен метод выделения РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК с помощью обработки разбавленной HNO_3 , содержащей $Ca(NO_3)_2$, что позволяет извлечь до 85 % РЗЭ. Из жидкой фазы редкоземельные элементы выделяют методом экстракции дибутилфосфорной кислотой или трибутилфосфатом с получением раствора нитратов лантаноидов. Оксидный концентрат РЗЭ (90-95 % Ln_2O_3) получают внесением щавелевой кислоты и отжигом осажденной смеси оксалатов РЗЭ. В данной работе использованы методы, разработанные в результате исследований [76-79] и направленные на

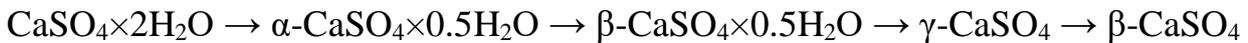
получение в конечном итоге индивидуальных оксидов лантаноидов цериевой и иттриевой групп высокой степени чистоты.

В отличие от работы [101], в работе [102] рассматриваются возможные методы выделения РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК без использования дорогостоящих ионообменных смол и экстрагентов. Предложенные методы гетерогенной конверсии осадков ЭФК и разделения твердых фаз в минеральных кислотах позволяют получать оксалатные и оксидные концентраты РЗЭ высокой степени чистоты (до 85 масс. %).

2.3. Характер включения редкоземельных элементов в структуру сульфата кальция

2.3.1. Сульфат кальция

Структурные особенности различных кристаллогидратных и безводных форм сульфата кальция рассмотрены в работах [103-106]. Изучена кристаллическая структура полугидрата сульфата кальция и обсуждена природа кристаллогидратной и цеолитной воды. Рассмотрены и предложены схемы фазовых переходов при обезвоживании гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, способы стабилизации и дестабилизации структуры сульфата кальция и фосфогипса. В работе [107] с использованием методов прецизионной рентгенографии (фокусирующая камера-монокроматор FR-552, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) и дифференциальной термогравиметрии установлено, что обезвоживание гипса, как на воздухе, так и в гидротермальных условиях протекает по схеме:



Структура гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, исследованная в работе [103], принадлежит к моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$) и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 0.6286$ нм, $b = 1.5213$ нм, $c = 0.5678$ нм, $\beta = 114.08^\circ$, $V = 0.49573$ нм³ и $Z = 4$. Молекулы воды, координированные атомами кальция, формируют водородные связи между слоями структуры. Кристаллическая структура $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ исследована в работах [108-109]. Структура полугидрата сульфата кальция построена из изолированных тетраэдров SO_4 , соединенных полиэдрами CaO_9 . Молекулы воды входят в координационную сферу атомов кальция. Из-за наличия стерического фактора, препятствующего полной заселенности позиций воды, образуется соединение $\text{CaSO}_4 \times x\text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием воды в достаточно узких пределах $0.5 \leq x \leq 0.67$. В работах [110-111] установлено существование двух кристаллогидратных форм сульфата кальция: моноклинной $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ и тригональной $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $R\bar{3}21$). Методом термической рентгенографии подтвержден фазовый переход моноклинной структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ в

тригональную структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 73-79 °С. Структура $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ принадлежит к форме существующего в природе минерала бассанита.

Фазовые переходы гипс \leftrightarrow полугидрат \leftrightarrow ангидрит имеют место в процессе получения, хранения и упаривания экстракционной фосфорной кислоты, выделенной сернокислотным методом из апатитовой руды. В работе [112] исследовано влияние температуры и примесей ЭФК на трансформацию $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ при упаривании дигидратной ЭФК (26-28 масс.% P_2O_5). Отмечено, что более высокая температура упаривания (выше 85-95 °С) позволяет осуществлять преобразование с большей скоростью. Если внести затравочные кристаллы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в ЭФК, то фазовый переход гипса в полугидрат сульфата кальция происходит при более низкой температуре (74-77 °С) и более низком содержании 3-5 масс.% H_2SO_4 . В работах [113-114] установлено, что этот фазовый переход имеет индукционный период от нескольких секунд до часа в зависимости от условий. Исследование условий взаимного превращения $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в среде H_3PO_4 имеет большое значение при решении следующих проблем:

- 1). повышение качества сернокислотного разложения апатита с получением экстракционной фосфорной кислоты;
- 2). уменьшение содержания примесей в отходах (фосфогипс или фосфополугидрат сульфата кальция).

2.3.2. Двойные сульфаты натрия и РЗЭ

Кристаллическая структура двойных сульфатов вида $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}$) исследована в работах [115-118]. Тригональная структура построена из искаженных октаэдров NaO_6 , искаженных тригональных призм LaO_9 и тетраэдров SO_4 со слабо выраженным чередованием. Молекулы воды имеют слабо упорядоченное расположение атомов кислорода в структуре $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Водородные связи образуются с атомами кислорода сульфатных анионов, выступающих в качестве акцепторов. Большинство соединений

$\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ имеют пространственную группу P3_121 или P3_221 и $Z = 3$. В широком ряду La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy наблюдается изоморфизм структур двойных сульфатов вида $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ плавно уменьшаются в результате уменьшения радиусов катионов редкоземельных элементов (таблица 2).

Таблица 2. Кристаллографические параметры двойных сульфатов Na и РЗЭ

Формула	M_r , г/моль	a, нм	c, нм	V, нм ³	D_x , г/см ³	ICDD
$\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	372.04	0.7056	1.2967	0.55905	3.314	82-1199
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	373.25	0.7013	1.2920	0.55036	3.378	70-0597
$\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	374.04	0.7001	1.2891	0.54576	3.413	40-1482
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	377.37	0.6968	1.2856	0.54061	3.476	40-1481
$\text{NaSm}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	383.42	0.6910	1.2780	0.52796	3.580	40-1480
$\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	390.32	0.6882	1.2770	0.52370	3.713	37-0561

Кристаллизация малорастворимых примесей двойных сульфатов РЗЭ и щелочных металлов имеет место в процессе получения ЭФК из апатита. С целью изучения возможности попутного извлечения РЗЭ из ЭФК в виде двойных сульфатов в работах [119-121] исследована их растворимость в фосфорной кислоте. Установлено, что в отличие от соединений калия, двойные сульфаты вида $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ более стабильны в растворе концентрированной фосфорной кислоты и не подвергаются частичной конверсии с образованием фосфатов РЗЭ. В этих работах определены произведения растворимости K_s двойных сульфатов в воде для $\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 7.28×10^{-8} , $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 7.84×10^{-8} , $\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 3.09×10^{-6} , $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 3.02×10^{-6} и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 1.70×10^{-6} при температуре 20 °С. Для всех лантаноидов (за исключением Y), растворимость Na-содержащих соединений существенно ниже, чем растворимость двойных сульфатов РЗЭ с калием. В ряду РЗЭ проявляются некоторые различия в растворимости двойных сульфатов лантаноидов как с Na, так и с K. В кислотных растворах растворимость La-содержащих соединений выше, чем растворимость соединений Ce, Pr, Nd. Растворимость двойных сульфатов, содержащих лантаноиды цериевой группы, существенно ниже растворимости данных соединений иттриевой группы.

Присутствие свободной серной кислоты в ЭФК сопровождается значительным увеличением растворимости двойных сульфатов щелочных металлов и РЗЭ. Осаждение $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ из упаренной фосфорной кислоты наиболее эффективно, если содержание H_2SO_4 не превышает 10-15 масс.%. Низкая растворимость двойных сульфатов натрия и лантаноидов цериевой группы является основным фактором, препятствующим накоплению лантаноидов в растворах, образующихся при сернокислотной обработке отходов фосфополугидрата сульфата кальция с целью выделения РЗЭ.

2.3.3. Фосфаты РЗЭ

Образование и фазовые переходы модификаций фосфатов РЗЭ имеют место в условиях производства ЭФК из апатита, содержащего примеси лантаноидов. Ортофосфаты РЗЭ находятся в виде примесей в ЭФК и в отходах ее производства: фосфогипс или фосфополугидрат сульфата кальция. В природе существует несколько кристаллических модификаций ортофосфатов лантаноидов (таблица 3).

Таблица 3. Кристаллические модификации ортофосфатов РЗЭ

	Цериевая группа La-Sm	Иттриевая группа Y, Gd-Lu
Безводная форма	Монацит LnPO_4	Ксенотим LnPO_4
Кристаллогидрат	Рабдофанит $\text{LnPO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0.5-0.67$	Чёрчит-вейншенкит $\text{LnPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Методом рентгеноструктурного анализа выполнены исследования водных редкоземельных фосфатов (рабдофанита и чёрчита), синтезированных осаждением из растворов [122-124]. Рентгенография рабдофанита установила, что его структура принадлежит к моноклинной сингонии (пространственная группа $C2$) и имеет псевдо тригональный (гексагональный) тип. Структура построена из бесконечных каналов, ориентированных вдоль направления (101) и образованных Sm-полиэдрами и P-тетраэдрами, соединенных общими O-ребрами. Молекулы воды локализованы внутри каналов, и их расположение имеет большое сходство со структурами $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ [129-130].

В работе [124] исследована структура чёрчита $\text{YPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, которая принадлежит к моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$) и имеет

следующие параметры элементарной ячейки: $a = 0.61533(3)$ нм, $b = 1.49969(8)$ нм, $c = 0.55785(3)$ нм, $\beta = 115.43(4)^\circ$, $V = 0.4649(4)$ нм³ и $Z = 4$. Молекулы воды, координированные атомами иттрия, формируют водородные связи между слоями структуры. Атомы иттрия могут частично замещаться на атомы Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb или Lu. В этой работе отмечено структурное родство черчита $YPO_4 \times 2H_2O$ и гипса $CaSO_4 \times 2H_2O$, особенно близки значения межатомных расстояний и расположение водородных связей.

Термическая устойчивость гидратированных ортофосфатов лантана, неодима и гадолиния исследована в работах [125-126] методом термогравиметрии. Обнаружено существование кристаллогидратной воды двух типов: физически адсорбированной и структурно связанной. Адсорбированная вода коррелирует с величинами удельной поверхности и может быть обратимо восстановлена при гидратации до тех пор, пока сохраняется структура рабдофанита. Связанная кристаллогидратная вода прочно удерживается в структуре рабдофанита, которая остаётся стабильной до температуры 450 °С. Фазовый переход псевдотригональной структуры рабдофанита $LnPO_4 \times 0.67H_2O$ в моноклинную структуру монацита $LnPO_4$ происходит при температуре 450-650 °С и часто сопровождается аморфизацией.

В результате выполненных исследований установлено, что локальная симметрия тетраэдров PO_4 и Ln-полиэдров в структурах рабдофанита или черчита $LnPO_4 \times nH_2O$ необратимо модифицируются при дегидратации с образованием очень устойчивых безводных структур монацита или ксенотима $LnPO_4$, соответственно.

В работе [127] выполнено исследование растворимости рабдофанитов $LnPO_4 \times 0.67H_2O$ ($Ln = La-Dy$) в воде в диапазоне температур 25-90 °С с целью изучения фазовых переходов кристаллических модификаций фосфатов РЗЭ в водном растворе. Фазовый состав кристаллизующихся соединений тщательно контролировали во всем диапазоне температур с целью адекватного расчета значений растворимости. Произведения растворимости pK_s° (298 К) фаз $LnPO_4 \times 0.67H_2O$ варьируются от 24.9-25.6. Отмечена высокая химическая

устойчивость фазы монацита и ее незначительная растворимость. Зависимость произведения растворимости $\text{LnPO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ от ионного радиуса Ln^{3+} имеет минимальное значение в середине исследуемого ряда лантаноидов (Pr, Nd, Sm). Полученные в этой работе значения pK_s° (298 K) рабдофанита находятся в хорошем согласии с литературными данными, которые ранее были отнесены к монациту. Интересно, что значения pK_s° , полученные для форм рабдофанита, могут быть рассчитаны из термодинамических величин образования H_2O (кр.) и монацита LnPO_4 . Эта чисто аддитивная зависимость указывает на то, что включение молекул воды не стабилизирует структуру монацита.

В работе [128] исследована растворимость черчита $\text{YPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и рабдофанита (La, Ce и Nd) в растворах H_3PO_4 . Повышение концентрации фосфорной кислоты до 75 масс.% приводит к значительному увеличению растворимости кристаллогидратов фосфатов РЗЭ при температуре 20-25 °С. При низких значениях концентрации H_3PO_4 (дигидратная и полугидратная ЭФК) устойчивой донной фазой является рабдофанит. В более концентрированных фосфорнокислотных растворах образуются кислые фосфаты РЗЭ в результате адсорбции H_3PO_4 .

2.3.4. Взаимодействие соединений РЗЭ с сульфатом кальция

В работах [129-132] установлено, что и полнота соосаждения катиона Me^{m+} с солью катиона Me^{n+} во много раз возрастает в присутствии третьего гетеровалентного катиона Me^{p+} , заряд которого (р) связан соотношением с величинами зарядов m и n, а также и размерами катионов. Отмечено, что гетеровалентное замещение $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+\}$ в единой сульфатной кристаллической решетке вызывает незначительное изменение энергии кристаллической решетки сульфата кальция (12.5 %) по сравнению с замещением $\{3\text{Ca}^{2+} = 2\text{La}^{3+}\}$ (24.2 %). При включении РЗЭ в кристаллическую решетку сульфата кальция катионы натрия оказывают компенсирующее действие на заряд, и поэтому структура сульфата кальция может являться матрицей для избирательного извлечения РЗЭ из жидкой в твердую фазу.

В работе [130] высказано предположение, что количественное соосаждение РЗЭ достигается в присутствии катионов щелочных металлов, находящихся в Периодической системе Д.И. Менделеева на диагональном направлении к щелочноземельному металлу (Na при соосаждении с CaSO_4 , K – SrSO_4 , Rb – BaSO_4). В этой работе отмечено, что среди кристаллогидратных модификаций сульфата кальция, изоморфное соосаждение лантаноидов и натрия характерно для полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, и это может быть использовано с целью повышения эффективности отделения и концентрирования редкоземельных элементов. В температурной области существования фазы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ (75-125 °C) присутствие свободных минеральных кислот не оказывает существенного влияния на процесс сокристаллизации РЗЭ, который определяется в основном концентрацией щелочного металла. При соосаждении РЗЭ вместе с $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит очистка от примесных элементов Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni и Zn.

В работах [133-136] исследованы безводные системы $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$, (Ln = La, Ce, Nd) и построены их фазовые диаграммы. Методами прецизионного рентгенографического (фокусирующая камера-монокроматор FR-552, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) и дифференциального термогравиметрического анализов установлено существование широких областей твердых растворов (областей гомогенности) на основе структур α - и β - CaSO_4 , а также образование соединений составов $\text{Na}_4\text{Ln}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_9$ и $\text{Na}_2\text{Ln}_3\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_7$. В системах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln}^{3+} : \text{La}^{3+} = 0.104$ нм, $\text{Ce}^{3+} = 0.102$ нм, $\text{Nd}^{3+} = 0.099$ нм) наблюдается постепенное расширение концентрационной области твердых растворов на основе структуры β - CaSO_4 . Это обусловлено созданием более благоприятных условий для осуществления гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+\}$ по мере приближения величины ионного радиуса Ln^{3+} к ионным радиусам $\text{Ca}^{2+} = 0.104$ нм и $\text{Na}^+ = 0.098$ нм. Размер концентрационных областей указанных твердых растворов составляет 80-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$, 70-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$ и 50-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$.

Взаимодействие сульфата кальция с безводными фосфатами редкоземельных элементов цериевой группы (La, Ce, Nd) изучено в работе [137]. В системах $\text{CaSO}_4 - \text{LnPO}_4$ в процессе термической обработки до температуры 1200°C химическое взаимодействие отсутствует. Выше этой температуры происходит интенсивное взаимодействие, которое можно объяснить образованием фазы $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{O}_6$, распадающейся на оксиды CaO и Ln_2O_3 или CeO_2 . Отсутствие широких областей твердых растворов свидетельствует о взаимной химической инертности безводных фаз CaSO_4 и LnPO_4 .

В работах [138-139] исследовано влияние редкоземельных элементов на кристаллизацию сульфата кальция, структуру и тип образующихся осадков, а также скорость фазовых переходов в процессе сернокислотного разложения 23 видов фосфатного сырья, содержащих примеси лантаноидов. В этих работах отмечено, что лантаноиды изоморфно включаются в структуру хибинского апатита или образуют отдельную примесную фазу монацита LnPO_4 , например, в селигдарской, новополтавской апатитовой руде. В первом случае в процессе сернокислотного разложения РЗЭ принимают активное участие в формировании кристаллов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. В последнем случае примесная фаза монацита LnPO_4 , малорастворимая в минеральных кислотах, не принимает заметного участия в разложении фосфатного сырья и формировании кристаллов полугидрата сульфата кальция. Примеси РЗЭ незначительно влияют на структуру фосфогипса в дигидратном режиме получения ЭФК, так как они не входят в структуру гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и не образуют с ним твердых растворов.

В работе [140] установлено, что редкоземельные элементы (Ln) изоморфно входят в структуру полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в виде двойного сульфата $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и фосфата $\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рабдофанит). Количество изоморфно захватываемых соединений РЗЭ в системах $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ может достигать 50-60 масс.%. Гетеровалентное замещение Ca^{2+} на Ln^{3+} в структуре $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ усиливает связь катионов с кислородом кристаллогидратной воды, повышает термодинамическую устойчивость структуры полугидрата сульфата кальция и

существенно замедляет фазовый переход $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Размер кристаллов изоморфных соединений уменьшается вследствие увеличения дефектности структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ по причине образования твердых растворов. В таблице 4 представлены основные кристаллографические свойства близких по структуре соединений $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Данные вещества образуют широкую область твердых растворов на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. В результате образуются кристаллы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ с промежуточными значениями параметров элементарных ячеек a , c , V и D_x .

Таблица 4. Сравнение кристаллографических параметров соединений

Формула	M_r , г/моль	Кристал. система	Прост. группа	a , нм	c , нм	V , нм ³	Z	D_x , г/см ³
$\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$	145.15	Тригональная	$R\bar{3}121$	0.6946	1.2692	0.53031	3	2.73
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	373.25	Тригональная	$R\bar{3}121$	0.7018	1.2931	0.55156	3	3.37
$\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$	244.10	Тригональная	$R\bar{3}121$	0.7101	1.2981	0.56686	3	4.29

При изоморфном замещении в системе $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит одновременная компенсация зарядов в катионной $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+}$ и анионной $3[\text{SO}_4]^{2-} = 2[\text{PO}_4]^{3-}$ подрешетках. Этот процесс требует более длительного времени достижения равновесия в отличие от системы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Более высокую скорость достижения равновесия в системе $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ можно объяснить механизмом замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+}\}$ на основе единой сульфатной анионной подрешетки, в отличие от системы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Близость значений ионных радиусов Ca^{2+} 0.104 нм, Na^+ 0.098 нм и Ce^{3+} 0.102 нм способствует этому процессу.

2.3.5. О возможном влиянии гексафторосиликата натрия на процесс извлечения РЗЭ

В процессе получения ЭФК обычно образуются примеси гексафторосиликатов щелочных металлов и аммония. Исследование физико-химических свойств гексафторосиликатов имеет важное научное и практическое

значение с целью регулирования сложных равновесий в многокомпонентном растворе ЭФК, в том числе при разработке методов попутного извлечения РЗЭ. Исследуемые осадки $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего РЗЭ, часто включают примесную фазу гексафторосиликата натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

В работах [96, 99] отмечено, что повышенное содержание $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в фосфополугидрате сульфата кальция приводит к резкому уменьшению содержания и степени извлечения лантаноидов в жидкую фазу, т.е. способствует повышению содержания редкоземельных элементов в твердой фазе полугидрата сульфата кальция. Как отмечено в работе [120], присутствие солей натрия в растворах ЭФК, например гексафторосиликата натрия, приводит к уменьшению концентрации лантаноидов в жидкой фазе и образованию осадков $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La-Sm}$. Условия осаждения редкоземельных элементов из упаренной ЭФК исследованы в работе [100]. Установлено извлечение более 90 % РЗЭ из жидкой фазы ЭФК при образовании сульфатных осадков ЭФК, содержащих не менее 3.4 масс.% редкоземельных элементов. Скорость фильтрации и наличие других примесей зависит от количества фторсодержащего соединения, присутствующего в ЭФК.

Введение соединений натрия и серной кислоты в ЭФК, получаемую дигидратная методом, приводит к осаждению концентрата РЗЭ, который содержит в качестве основных компонентов двойные сульфаты РЗЭ и натрия, дигидрат сульфата кальция и гексафторосиликат натрия. Установлено [141-142], что соотношение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в концентрате зависит от порядка, при котором реагенты вводятся в ЭФК. Если сначала вносится соединение натрия, то осаждается основная часть $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, содержащая следы РЗЭ. При последующем введении серной кислоты в ЭФК осаждается концентрат РЗЭ, содержащий незначительное количество $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Осуществление двух операций “осаждение-фильтрация” обеспечивает более высокое содержание РЗЭ в концентрате 10.5-19.5 масс.% Ln_2O_3 в зависимости от применяемого соединения натрия. Если серная кислота и соединение натрия вводятся в ЭФК одновременно, то происходит уменьшение содержания лантаноидов в концентрате до 2.5-4.0

масс. % Ln_2O_3 вследствие разбавления примесной фазой $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Этот метод требует проведения одной операции “осаждение-фильтрация”, и время кристаллизации концентрата РЗЭ уменьшается в несколько раз. Достоинством данного метода является некоторое увеличение степени извлечения РЗЭ из ЭФК. Образующиеся концентраты РЗЭ захватывают маточный раствор ЭФК и фазу $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Удаление примесных соединений фосфора, фтора и кремния из концентратов РЗЭ является важной процедурой, поскольку без нее может произойти образование труднорастворимых фосфатов и фторидов РЗЭ.

В работах [141-142] предложены методы очистки бедных концентратов РЗЭ, полученных из дигидратной ЭФК, от соединений фосфора и фтора. Нагревание смеси концентрата РЗЭ с серной кислотой в присутствии гидратированного диоксида кремния способствует отделению фосфора и фтора в виде SiF_4 , и обеспечивает 3-4 кратное увеличение концентрации лантаноидов. Недостатки данного метода заключаются в образовании малорастворимой примеси $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ в концентрате и потере 3-5 % соединений РЗЭ.

В работе [143] рассмотрен метод удаления примесей фосфора и фтора из концентратов РЗЭ в присутствии азотной кислоты и катионита КУ-2 с последующей десорбцией лантаноидов. Повышение температуры с 20 до 80 °С, существенно улучшает эффективность сорбционной конверсии. Недостаток данного метода заключается в низкой избирательности ионообменной смолы.

2.4. Оксалатные соединения редкоземельных элементов

2.4.1. Выделение и очистка оксалатов РЗЭ

Оксалатные соединения очень часто используются в химии и технологии редкоземельных элементов. Основные данные по химии оксалатных соединений лантаноидов и актиноидов систематизированы и обобщены в работах [144-145]. В них представлены методы получения индивидуальных оксалатов РЗЭ и актинидов, а также их физико-химические свойства, в том числе данные о кристаллической структуре оксалатов РЗЭ. Подробно охарактеризованы применение оксалатов РЗЭ и актиноидов с целью получения карбонатных и оксидных соединений, а также методы разделения, выделения и аналитического определения указанных элементов.

В работе [146] дана оценка эффективности использования оксалатов и щавелевой кислоты с целью извлечения редкоземельных элементов на примере переработки ионно-адсорбционных глин. Обоснованы причины более высокого расхода щавелевой кислоты, чем необходимо для осаждения оксалатов РЗЭ. Установлено, что 60 % щавелевой кислоты используется для осаждения лантаноидов, а оставшиеся 40 % необходимо вводить для осаждения и образования комплексных соединений примесных элементов и поддержания низкой остаточной концентрации РЗЭ. Для получения концентратов РЗЭ высокой чистоты было определено оптимальное значение $pH = 2$ для осаждения оксалатов лантаноидов, что подтверждено расчетами химии растворов [146]. Использование кислой среды позволяет удержать примесные элементы Al, Mn, Fe, Th, U в растворе без возможности их соосаждения с оксалатами РЗЭ. Отмечено, что для успешной переработки минералов РЗЭ с помощью оксалатов или щавелевой кислоты достаточно наличия $> 1-2$ масс.% лантаноидов в исходной руде.

Соосаждение оксалатов РЗЭ на различных носителях находит применения с целью извлечения и определения малых количеств лантаноидов без значительных потерь. В работах [147-148] исследовано атомно-эмиссионное и нейтронно-активационное определение следовых количеств РЗЭ в геологических и

биологических материалах с использованием оксалата кальция в качестве носителя. Установлено, что соосаждение происходит более эффективно в случае La-Dy, чем Y, Ho-Lu. Благодаря очень низкой растворимости оксалатов Ca и РЗЭ, предложенная процедура соосаждения является независимой от типа геологического или биологического материала, содержащего примеси лантаноидов и кальция. Разработанная методика не требует дополнительных модификаций для разных типов образцов, обладает высокой селективностью при отделении РЗЭ от других элементов и низкой погрешностью (менее 5%).

Особенности процесса соосаждения оксалатов кальция и лантаноидов из нитратных растворов исследованы в работах [149-151]. Полученные образцы, содержащие смесь оксалатов Ca и РЗЭ, имеют достаточно аморфную структуру и их рентгенограммы не содержат заметных линий оксалатов РЗЭ. Установлено, что степень соосаждения редкоземельных элементов вместе с оксалатом кальция зависит от основных свойств катиона РЗЭ, растворимости оксалатов РЗЭ, величины рН раствора и концентрации оксалат-анионов. Обнаружено, что механизм соосаждения представляет собой простой ионный обмен $\{3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Ln}^{3+}\}$. Для количественного соосаждения лантаноидов вместе с $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ требуется небольшой избыток осадителя.

Результаты работ [152-153] объясняют, почему именно щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, а не оксалаты щелочных металлов или аммония, следует использовать в качестве осадителя при извлечении РЗЭ. Например, оксалат лантана $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ находится в равновесие с двойной солью $\text{MeLa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ (Me = NH_4 , K или Na, n = 1-3) при достаточно низкой концентрации около 0.006 М оксалата аммония, 0.005 М оксалата калия или 0.01 М оксалата натрия. Образование двойных соединений наблюдается даже из сильноокислых (La-Dy) и умеренно кислых растворов (Y, Ho-Lu). Наличие примесей щелочных металлов отрицательно сказывается на чистоте оксалатных концентратов РЗЭ, особенно при их термическом разложении. В отличие от оксалатов щелочных металлов и аммония, образование двойных соединений щавелевой кислоты с оксалатами лантаноидов (кислых оксалатов) не происходит.

2.4.2. Кристаллическая структура оксалатов РЗЭ

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллы $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ [154]. В слоистой структуре атомы лантана связаны оксалатными мостиками. В координационную сферу атомов La входят по 6 атомов кислорода трех оксалатных групп и по 3 атома кислорода молекул воды, т.е. LaO_9 . Каждый оксалатный анион координирует 2 атома РЗЭ, образуют 2 хелатных цикла. Молекулы воды, атомы кислорода которых не участвуют в координации катиона металла, разупорядочены и располагаются между слоями [154]. При температуре -50°C эти молекулы воды принимают упорядоченное расположение в каналах структуры, образуя достаточно слабые водородные связи длиной 0.27-0.32 нм.

Кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ относятся к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$), параметры элементарных ячеек $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La-Dy}$, Y, представлены в таблице 5.

Оксалаты РЗЭ являются изоморфными соединениями и образуют непрерывный ряд твердых растворов. В результате параметры структуры кристаллов, содержащие смесь оксалатов РЗЭ, проявляют аддитивные свойства в зависимости от содержания преобладающего лантаноида.

Таблица 5. Кристаллографические параметры оксалатов РЗЭ

Формула	M_r , г/моль	a, нм	b, нм	c, нм	β , °	V, нм ³	D_x , г/см ³	ICDD
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	722.03	1.1370	0.9608	1.0490	114.57	1.04222	2.301	20-0549
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	724.45	1.1347	0.9630	1.0392	114.52	1.03303	2.329	20-0268
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	726.03	1.1254	0.9632	1.0330	114.52	1.01880	2.367	20-0964
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	732.69	1.1191	0.9612	1.0257	114.42	1.00465	2.422	20-0764
$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	744.91	1.1108	0.9621	1.0155	114.32	0.98899	2.502	20-1021
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	748.13	1.1089	0.9635	1.0120	114.25	0.98584	2.520	20-0400
$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	758.71	1.1042	0.9631	1.0097	114.13	0.97992	2.571	20-0411
$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	762.06	1.0997	0.9611	1.0020	114.18	0.96609	2.620	22-0487
$\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	769.21	1.0964	0.9610	0.9968	114.15	0.95835	2.666	21-0315
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	622.02	1.0970	0.9648	0.9970	114.42	0.96040	2.151	33-1460

Синтез и структура некоторые кристаллогидратов оксалатов, содержащих разные катионы РЗЭ, исследованы в работах [155-156]. Монокристаллы оксалата

гадолиния-самария Gd-Sm выращены в геле кремниевой кислоты с целью замедления диффузии реагентов ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и значительного увеличения размера кристаллов. Установлено, что морфология и размер кристаллов зависят от плотности геля, концентрации реагентов и кислотности исходного раствора. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа параметры решетки двойного оксалата $\text{SmGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ принимают промежуточные значения между параметрами индивидуальных оксалатов Sm и Gd и очень близки к параметрам структуры $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Наличие 10 молекул воды в образцах подтверждено методами ИК спектроскопии и термогравиметрии. Аналогичные физико-химические свойства имеет двойной оксалат неодима-гадолиния $\text{NdGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ [156], структура которого очень близка структуре чистого оксалата $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от оксалатов La-Dy, имеющих очень близкие структуры, оксалаты Ho-Lu проявляют ряд структурных особенностей, которые обусловлены сильным влиянием f-сжатия: меньшее количество кристаллогидратной воды и значительное уменьшение параметров элементарной ячейки. Например, в работе [157] исследованы монокристаллы гептагидрата оксалата гольмия $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, выращенные методом гель-диффузии. Согласно результатам рентгенографического анализа кристаллы $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ относятся к моноклинной сингонии ($P2_1/c$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 1.2177$ нм, $b = 1.1714$ нм, $c = 0.6479$ нм, $\beta = 120.12^\circ$, $V = 0.7996$ нм³. Термогравиметрический анализ подтверждает присутствие 7 молекул H_2O в кристаллической решетке оксалата гольмия.

2.4.3. Термическое разложение оксалатов РЗЭ

Температурная обработка оксалатов РЗЭ часто используется с целью синтеза смешанных оксидных соединений и технологии выделения и концентрирования лантаноидов. В работе [158] обобщен материал, относящийся к термическому разложению оксалатов и карбонатов лантаноидов, иттрия и скандия. Отмечены сложность и многостадийность процесса разложения,

зависимость состава промежуточных продуктов термических превращений от условий опыта. Установлено, что в ряду от La до Lu наблюдается усиление связи молекул воды с катионом РЗЭ в структуре $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и уменьшение прочности связи карбонатной группы в $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Отмечены особенности термического разложения индивидуальных оксалатов Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Yb, где имеет место образование соединений со степенью окисления +2 или +4.

В работах [159-160] исследовано термическое разложение декагидрата оксалата лантана $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до температуры 900°C методами рентгеновской дифракции и термогравиметрии. Полученные результаты свидетельствуют, что $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется поэтапно в интервале $86-360^\circ\text{C}$ и разлагается до La_2O_3 при температуре 710°C через различные промежуточные соединения $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (аморфное соединение), $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ (аморфное соединение) и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (кристаллическое соединение), которые образуются при температурах 400 , 425 и 470°C соответственно. Дигидрат оксалата лантана является последним термически стабильным соединением, перед образованием нестабильного безводного оксалата $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, поскольку именно молекулы воды отвечают за устойчивость кристаллической решетки и не допускают ее разрушения при частичной дегидратации.

Разложение оксалатных соединений, содержащих смесь РЗЭ, является наиболее интересным для систем, содержащих церий, который меняет степень окисления $+3 \rightarrow +4$ в процессе температурной обработки. В работах [161-162] чистый оксалат церия и оксалаты церия-гадолиния, содержащие 20 и 50 мол. % Gd подвергали термогравиметрическому исследованию. Согласно полученным результатам церия превращается в оксид церия(IV) в 2 стадии:

- 1). удаление 10 молекул H_2O (эндотермический эффект)
- 2). разложение $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ на воздухе (экзотермический эффект)

Содержание воды в смешанных оксалатах Ce-Gd уменьшается с увеличением содержания гадолиния, в то время как температура экзотермического разложения безводного оксалата увеличивается вместе с ним.

Образование фаз оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 происходит в результате разложения двойного оксалата $\text{Ce}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, где $0 < x < 2$.

Соединения РЗЭ могут способствовать термическому разложению оксалатных соединений других элементов. В работах [163-164] исследовано термическое разложение оксалата кальция, в присутствии оксидов и оксалатов РЗЭ. Каталитическая активность оксидов La, Sm, Gd при изотермическом разложении оксалата кальция исследована в интервале температур 420-460 °С. Установлено, что присутствие оксидов РЗЭ усиливают скорость реакции и уменьшают энергию активации всех стадий. Каталитическая активность сильноосновных оксидов РЗЭ в процессе разложения CaC_2O_4 может объясняться механизмом переноса электронов, разрушающим оксалатные группы, что благоприятствует реакции. Следовательно, каталитический характер зависит от степени основности (легкой отдачи электрона), что согласуется с экспериментальными данными: каталитическая активность Ln_2O_3 уменьшается в порядке La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 . В начальный период реакция протекает с высокой скоростью, но затем образуется значительное количество фазы CaCO_3 , которая препятствует дальнейшему каталитическому разложению CaC_2O_4 .

Термическое разложение оксалата кальция, содержащего примеси оксалатов лантана, самария или гадолиния, исследовано в работе [164] с использованием методов термогравиметрии и дифференциального термического анализа в широком интервале температур 20-1000 °С. Установлено, что легированные оксалаты разлагаются практически аналогично чистому соединению $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. После обезвоживания, разложение легированных оксалатов протекает в виде двух экзотермических стадий, соответствующих разложению оксалатов лантаноидов, а затем оксалата кальция. В образцах, отожжённых при температуре 1000 °С, установлено существование CaO и Ln_2O_3 в отдельных фазах.

2.4.4. Разложение оксалатов РЗЭ в водном растворе

Полного разложения оксалатных групп в водном растворе можно достигнуть с помощью введения различных окислителей, катализаторов или

облучения. В работе [165] предложен метод разложения жидких ядерных отходов, содержащих оксалаты РЗЭ и актиноидов, с помощью растворов HNO_3 и H_2O_2 концентрацией 3-4 М и 0.2-1.0 М, соответственно. Данный метод имеет ряд недостатков: использование умеренно концентрированных растворов HNO_3 и их нагревания до температуры 90 °С.

Более рациональный способ утилизации оксалатных растворов представлен в работе [166]. Использование каталитических количеств катионов Mn^{2+} способствует полному разложению щавелевой кислоты в присутствии 0.5-1.0 М HNO_3 . Установлено, что каталитическое действие катиона Mn^{2+} уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 и реакция разложения почти не протекает при температурах ниже 80 °С. Представленный метод применим к растворению осадка оксалатов РЗЭ, например, 1 г оксалата лантана можно легко растворить в 20 мл 1 М раствора HNO_3 , содержащего 0.005 моль/л Mn^{2+} .

В работах [167-168] исследовано разложение оксалатов Nd(III) и U(VI) в среде разбавленной азотной кислоты под действием ультрафиолетового облучения (УФ). Целью данных исследований является разработка метода растворения труднорастворимых оксалатов неодима и уранила в растворе разбавленной HNO_3 с использованием фотохимической реакции. Первоначально был проанализирован процесс разложения щавелевой кислоты, а затем на основе полученных результатов разработан метод разложения осадков оксалатов Nd(III) и U(VI). Под действием УФ облучения (Hg-лампа, $\lambda = 254$ нм) в растворе азотной кислоты появляются высокоактивные радикалы, вызывающие достаточно быстрое разложение оксалатных групп. Например, окисление 0.067 М раствора оксалата неодима в присутствии 0.5 М HNO_3 происходит полностью в течение 60 ч УФ облучения. Для разложения оксалата уранила(VI) требуется более низкая концентрация 0.05 М HNO_3 . В результате выполненных исследований установлено, что УФ облучение является перспективным методом с целью окончательной утилизации оксалатных жидких отходов и не требует применения концентрированных кислот и нагревания растворов.

2.5. Синтез и переработка оксидов редкоземельных элементов

Смесь оксидов РЗЭ является наиболее часто встречающимся видом концентратов лантаноидов. Условия образования, наличие примесей и фазовый состав твердых растворов на основе оксидов РЗЭ позволяет разработать оптимальные способы их очистки и переработки с получением индивидуальных соединений лантаноидов.

Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов (Mg, Ca) с оксидами La, Ce, Sm исследовано в работах [169-171]. Методами РФА и СЭМ установлено, что в результате высокотемпературной обработки при температуре 1650 °С в течение 3 ч в присутствии La_2O_3 и CeO_2 параметры кристаллической решетки CaO возрастают. В результате происходит существенное замедление роста кристаллов CaO. Похожие результаты получены при исследовании систем с оксидом магния. Данные процессы способствуют агломерационному уплотнению материалов и повышению их устойчивости к гидратации и измельчению.

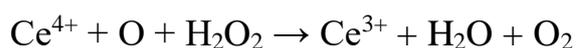
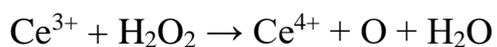
В работах [172-173] исследовано взаимодействие оксидов лантаноидов иттриевой группы (Y, Dy, Yb) с оксидом кальция. Изучение фазовых соотношений в интервале температур 1400-2400 °С позволило построить диаграммы состояния $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Результаты дифференциального термического и рентгенофазового анализов позволяют выделить общие закономерности для рассматриваемых систем:

- 1). образование двойных оксидов CaLn_4O_7 , CaLn_2O_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$) и $\text{Ca}_2\text{Ln}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$);
- 2). формирование твердых растворов на основе структуры CaO и различных полиморфных форм оксидов РЗЭ выше температуры 1500 °С;
- 3). снижение температур фазовых переходов Ln_2O_3 в присутствии CaO.

Большинство оксидных концентратов РЗЭ цериевой группы представляют собой твердые растворы оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 , принадлежащие к структурному типу флюорита CaF_2 . Непосредственное взаимодействие CeO_2 и CaF_2 исследовано в работе [174]. Согласно рентгеноструктурному анализу при

высокотемпературной обработке смеси трифторацетатов Ca и Ce происходит: разложение органических компонентов, образование CaF_2 и CeF_3 , окисление CeF_3 до CeO_2 на воздухе и образование твердого раствора $\text{CeO}_2 - \text{CaF}_2$.

Некоторые необычные свойства оксида церия(IV) установлены в работе [175]. Отмечено, что в диоксиде церия степень окисления металла может изменяться, но его структура сохраняется: кубическая гранецентрированная решетка CeO_2 (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) с параметром элементарной ячейки $a = 0.5411$ нм. Соединение CeO_2 может частично восстанавливаться до Ce_2O_3 при повышении температуры и снижении давления O_2 . Для структуры CeO_2 характерно увеличение параметров элементарных ячеек с переходом в нанокристаллическое состояние. Такое явление вызвано частичным удалением атомов кислорода из поверхностного слоя частиц. Образование кислородных вакансий сопровождается снижением степени окисления церия. С уменьшением размера частиц растет и способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах в качестве переносчика кислорода. Например, в высокодисперсном состоянии частично восстановленная фаза CeO_2 полностью разлагает пероксид водорода H_2O_2 по следующей схеме:



Прямая химическая переработка (вскрытие) твердых растворов на основе структуры CeO_2 затруднена, поскольку кристаллическая фаза CeO_2 имеет очень низкую растворимость в воде и разбавленных минеральных кислотах. Классический способ растворения оксида церия(IV) требует больших ресурсных и энергетических затрат: длительное кипячение порошка CeO_2 в концентрированном растворе H_2SO_4 при перемешивании с постепенной кристаллизацией сульфата церия(IV) [176]. Низкая дисперсность и закристаллизованность исходных частиц CeO_2 уменьшает скорость их растворения в серной кислоте. Например, необходимо более 48 ч для полного растворения 0.02 моль оксида церия(IV) со средним размером частиц 2.5 мкм в 100 мл серной кислоты (8 моль/л) при температуре 125 °С.

В работе [177] предложен альтернативный метод переработки CeO_2 с целью синтеза различных модификаций ортофосфата церия(III) в среде H_3PO_4 с помощью пероксида водорода H_2O_2 при комнатной температуре. Осаждение из концентрированного фосфорнокислотного раствора, содержащего безводный CeO_2 в присутствии H_2O_2 , приводит к образованию безводного ортофосфата церия(III) со структурой монацита. Взаимодействие золя $\text{CeO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ с пероксидом водорода в разбавленном растворе H_3PO_4 приводит к образованию кристаллогидратной формы ортофосфата церия(III) со структурой рабдофанита.

Более интересный способ переработки CeO_2 представлен в работе [178]. Исследован процесс получения двойного сульфата $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в результате взаимодействия оксида церия(IV) с раствором $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при отсутствии непосредственного восстановителя. Согласно экспериментальным данным увеличение концентраций Na_2SO_4 и H_2SO_4 снижает скорость реакции, тогда как скорость реакции увеличивается с увеличением температуры. В данных условиях процесс восстановления CeO_2 сопровождается разложением воды с выделением кислорода. Максимальный выход малорастворимой фазы $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (91 %) достигнут при следующих условиях: температура 125 °С, концентрация серной кислоты, 8 моль/л, концентрация сульфата натрия, 0.2 моль/л и время реакции 48 ч.

Несмотря на достаточно жесткие условия, сернокислотная переработка оксидов РЗЭ, позволяет осуществить дополнительную очистку от примесных элементов. В работе [179] исследован гидрометаллургический процесс извлечения церия из отходов древесного полирования, содержащих отожжённые оксиды CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , CaO и Al_2O_3 . Эксперименты проведены с частицами размером около 5 мкм в растворах серной кислоты H_2SO_4 различной концентрации (1-15 моль/л) при разных температурах (30-180 °С) для изучения влияния этих двух параметров на реакцию растворения. Согласно полученным результатам отделение церия из указанной смеси оксидов можно осуществить при сернокислотной обработке в две стадии:

На первой стадии происходит избирательное растворение фаз La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и CaO в 1-8 моль/л растворе H_2SO_4 при температуре 30-90 °С менее чем за 1 мин. В растворе образуются сульфаты La, Pr, Nd и Ca, концентрация которых превышает их растворимость. Установлено, что с повышением температуры коэффициент осаждения сульфатов Pr и Nd увеличивается, в то время как коэффициент осаждения сульфата кальция увеличивается с понижением температуры. На величину коэффициента осаждения сульфата лантана температура существенно не влияет. Увеличение концентрации серной кислоты увеличивает осаждение всех сульфатных соединений.

На второй стадии наблюдается избирательное растворение Al_2O_3 в растворе серной кислоты концентрацией 12-15 моль/л при температуре 150-180 °С. Процесс растворения Al_2O_3 происходит очень медленно даже при высокой концентрации кислоты и температуре. Повышение температуры увеличивает скорость растворения Al_2O_3 , тогда как изменение концентрации кислоты не оказывает существенного влияния. В работе [179] отмечено, что в данных условиях растворение CeO_2 практически не наблюдается, что дает возможность его отделения в чистом виде.

2.6. Выводы из литературного обзора

Рассмотренные работы содержат достаточно много неисследованных вопросов. Проведенные исследования кристаллизации полугидрата сульфата кальция в присутствии лантаноидов свидетельствует об изоморфном включении лантаноидов в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты в полугидратном режиме. Структурная близость $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и соединений РЗЭ дает возможность использовать полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала для сорбционного извлечения лантаноидов из растворов ЭФК с образованием осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ с высокой концентрацией изоморфно-включенных РЗЭ. Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из ЭФК без использования дорогостоящих ионообменных смол и экстрагентов, в том числе и на основе $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, имеет важное научное и практическое значение.

Недостаточно полно исследован механизм самопроизвольного образования осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в ЭФК с повышенным содержанием РЗЭ и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Представленный в работах [101-102] способ получения РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК требует дальнейшего развития, поскольку является наиболее привлекательным решением для попутного выделения РЗЭ в условиях существующих предприятий производства ЭФК и минеральных удобрений.

Целью диссертационной работы является: исследование и разработка методов извлечения РЗЭ в виде сульфатных и фосфатных осадков-шламов, содержащих $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, полученных из упаренной экстракционной фосфорной кислоты. Разработка возможных методов получения чистых сульфатных, оксалатных и оксидных концентратов РЗЭ.

Выполненный литературный обзор позволил сформулировать конкретные задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. Определение характера влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на процесс извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты в виде осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ с целью

разработки возможного метода попутного выделения РЗЭ на производстве экстракционной фосфорной кислоты.

2. Разработка метода рентгеноспектрального флуоресцентного определения РЗЭ в сульфатных осадках-шлаках. Очистка упаренной ЭФК и попутное извлечение РЗЭ в виде малорастворимых осадков требует полного представления об их качественном и количественном составе. Выявление общих закономерностей формирования состава осадков: определение числа фаз, их структуры и количества каждой фазы, является актуальной задачей.

3. Исследование конверсии сульфатного осадка ЭФК, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму с целью глубокой очистки от примесей соединений P, S, F, Si, Mn, Fe, Ti, Al, Na, Th и U.

4. Физико-химическое исследование фазовых превращений в процессе термического разложения оксалатного осадка ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$) и разработка возможных методов удаления примесей кальция и выделения чистых сульфатных и оксидных концентратов РЗЭ.

5. Синтез оксалатных концентратов РЗЭ, не содержащих примесей кальция, и исследование их термической устойчивости с получением оксидного концентрата РЗЭ (твёрдого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2).

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Используемые реактивы и технологические образцы

В представленной работе были использованы химические реактивы, характеристики которых представлены в таблице 6.

Таблица 6. Характеристики использованных реактивов

Название	Формула	Стандарт, квалификация
Дигидрат сульфата кальция	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3210-77, чда
Декагидрат сульфата натрия	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4171-76, хч
Октагидрат сульфата лантана	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4772-79, хч
Октагидрат сульфата церия	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4772-79, хч
Октагидрат сульфата празеодима	$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4772-79, хч
Октагидрат сульфата неодима	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4772-79, хч
Октагидрат сульфата самария	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4772-79, хч
Гексафторосиликат натрия	$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	ТУ 6-09-1461-85, чда
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ГОСТ 3769-78, хч
Моногидрат оксалата аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5712-78, хч
Дигидрат щавелевой кислоты	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 22180-76, хч
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	ГОСТ 6552-80, чда
Серная кислота	H_2SO_4	ГОСТ 4204-77, хч
Азотная кислота	HNO_3	ГОСТ 4461-77, хч

Образцы безводных солей и кристаллогидратной формы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ были получены прокаливанием до постоянной массы при необходимой температуре. Малорастворимые образцы двойных сульфатов натрия и РЗЭ $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) и оксалатов лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) были синтезированы из водных растворов соответствующих солей, взятых в стехиометрическом количестве. Однофазность использованных реактивов контролировали методом рентгенографического анализа.

С использованием масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (МС) и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭ) исследован химический состав более 10 различных образцов упаренной и не упаренной, полугидратной и дигидратной ЭФК, а также аммонизированных пульп на заводе ЗАО «ФосАгро-Череповец». Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав осадков, выделенных из различных аммонизированных и не аммонизированных растворов экстракционной фосфорной кислоты.

В результате выполненных исследований установлено, что наиболее высокая концентрация РЗЭ 4.5 масс.% в пересчете на оксиды, присутствует в осадке, выделенном из упаренной полугидратной ЭФК, имеющей концентрацию 52-55 масс. % P_2O_5 . Результаты химического анализа данного осадка представлены в таблице 7. Преимущественно образец содержит Ca – 12.9 масс. %, S – 12.2 масс. %, Na – 6.08 масс. %, Si – 3.16 масс. %, F – 12.8 масс. %, Ln_2O_3 – 4.5 масс. %, P – 1.8 масс. %, Al – 0.27 масс. %, Fe – 0.17 масс. %.

Таблица 7. Химический состав сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ

	% масс.	Метод		% масс.	Метод		% масс.	Метод
Li	0.00032	АЭ, МС	Se	<0.00007	МС	Tb	0.011	МС
Be	0.000006	МС	Rb	0.00051	МС	Dy	0.035	МС
F	12.8	ИМ	Sr	0.58	АЭ, МС	Ho	0.0044	МС
Na	6.08	АЭ	Y	0.078	МС	Er	0.0088	МС
Mg	0.017	АЭ	Zr	0.00034	МС	Tm	0.00039	МС
Al	0.27	АЭ	Nb	0.00078	МС	Yb	0.0019	МС
Si	3.16	ФМ	Mo	0.000068	МС	Lu	0.00019	МС
P	1.802	ФМ.	Rh	<0.00002	МС	Hf	0.00021	МС
S	12.2	ГрМ	Pd	<0.00003	МС	Ta	0.000045	МС
K	0.15	АЭ	Ag	<0.000009	МС	W	0.00011	МС
Ca	12.9	АЭ	Cd	<0.0000082	АЭ, МС	Re	<0.0000006	МС
Sc	<0.00006	МС	Sn	0.00081	МС	Ir	<0.0000008	МС
Ti	0.026	АЭ	Sb	0.000013	МС	Pt	<0.000005	МС
V	<0.00003	АЭ	Te	<0.00001	МС	Au	<0.000003	МС
Cr	<0.00002	АЭ, МС	Cs	0.000011	МС	Hg	<0.00005	МС
Mn	0.011	АЭ	Ba	0.0034	АЭ, МС	Tl	<0.0000008	МС
Fe	0.17	АЭ	La	0.65	МС	Pb	0.00065	АЭ, МС
Co	<0.000033	АЭ, МС	Ce	1.7	МС	Bi	<0.000002	МС
Ni	0.00038	АЭ, МС	Pr	0.22	МС	Th	0.0012	МС
Cu	0.0016	АЭ, МС	Nd	0.84	МС	U	0.00013	МС
Zn	0.034	АЭ, МС	Sm	0.13	МС			
Ga	<0.000003	МС	Eu	0.035	МС	Ln	3.84	
As	<0.00002	МС	Gd	0.12	МС	Ln₂O₃	4.50	

Фазовый состав осадка (таблица 8) представлен в равной степени двумя соединениями $CaSO_4 \times 0.5H_2O$ и $CaSO_4$, на долю которых приходится до 75-80 % масс, вместе с изоморфно-включенными в их структуру РЗЭ. Оставшаяся часть осадка представлена, в основном, гексафторосиликатом натрия $Na_2[SiF_6]$ (20-25 масс.%). Некоторое количество примесей (около 7-10 масс. % $CaHPO_4 \times 2H_2O$) присутствуют в рентгеноаморфном состоянии.

Таблица 8. Результаты рентгенофазового анализа осадка, содержащего РЗЭ

Исходный образец 20 °С		CaSO ₄ ×0.5H ₂ O ICDD 76-2312		CaSO ₄ ICDD 37-1496		Na ₂ [SiF ₆] ICDD 72-1115	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.03	79	6.03	90				
5.04	16					5.04	14
4.43	33					4.43	89
4.22	49					4.21	100
3.89	9			3.88	5		
3.50	90			3.50	100		
3.48	65	3.49	80				
3.33	45					3.33	83
3.05	42	3.06	20			3.05	50
3.02	100	3.02	100				
2.86	47			2.85	29		
2.81	90	2.82	100	2.80	3		
2.72	13	2.73	20				
2.48	13			2.47	7		
2.34	31	2.35	30	2.33	20		
2.28	60	2.28	10			2.28	81
2.22	33	2.23	10	2.21	20	2.21	6
2.19	21	2.19	10	2.18	8	2.19	3
2.15	30	2.15	10				
2.13	13					2.13	3
2.12	15	2.12	10			2.11	3
2.09	14			2.09	8		
2.03	9	2.01	20			2.03	8
1.96	3					1.96	5
1.94	3			1.939	3		
1.92	15	1.91	20	1.918	1	1.92	0
1.90	10					1.90	11
1.87	26			1.869	16		
1.85	65	1.86	50	1.853	3		

Микроскопическое исследование осадка CaSO₄×0.5H₂O, содержащего примеси РЗЭ и Na₂[SiF₆], представлено на рисунках 1-2. Кристаллы образуют небольшие агломераты, размер которых не превышает 5 мкм.

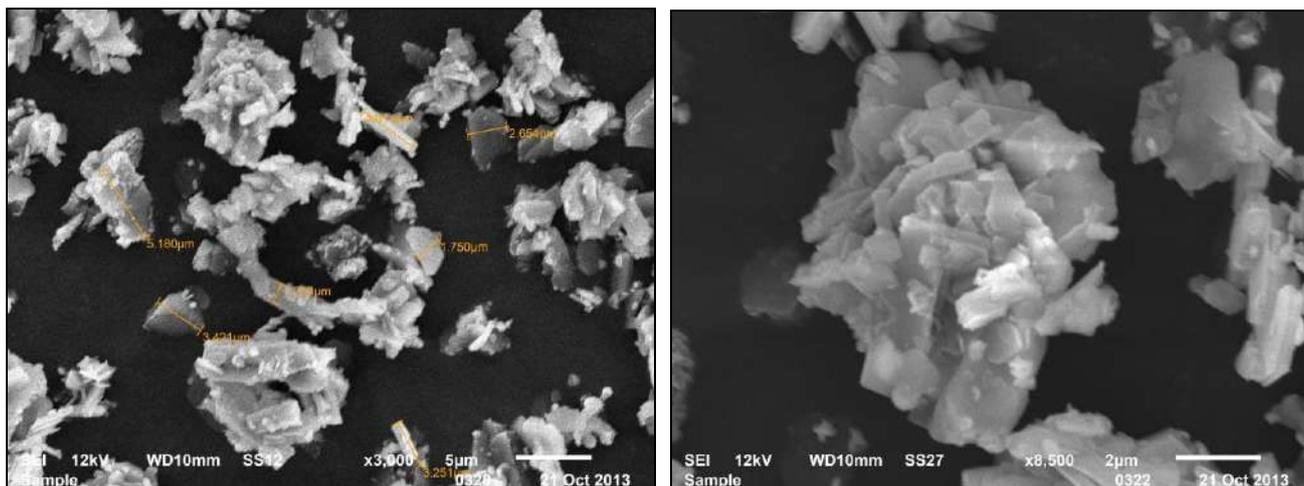


Рисунок 1-2. Микроскопическое исследование образца сульфатного осадка.

Полученный образец осадка можно рассматривать как первичный концентрат РЗЭ, содержащий так же, как апатит и фосфогипс, все 15 лантаноидов La-Lu и Y. Исследуемый образец содержал в основном элементы группы церия (La-Sm), на долю которых приходится около 95 % от суммарного количества РЗЭ. Как отмечено в таблице 7, содержание лантаноидов с четным значением заряда ядра (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) выше, чем с нечетным (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu). Это согласуется с правилом Гаркинса для большинства природных смесей редкоземельных элементов.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работе [181].

3.2. Стандартные и разработанные методы исследования

Неорганический синтез и физико-химические исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены с полным набором лабораторного оборудования: электронные весы, высокотемпературная электрическая печь, сушильный шкаф, форвакуумный насос, дистиллятор, термостат и криостат, нагревательные плитки, магнитные и механические мешалки, необходимая лабораторная посуда.

Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих РЗЭ, выполнен с использованием фокусирующей камеры-монокроматора высокого разрешения Guinier Camera G670, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение. Для проведения фазового анализа твердые образцы исследуемых образцов тщательно измельчали в агатовой ступке. Индицирование линий рентгенограмм кристаллических образцов выполнено с использованием программного обеспечения дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, Германия). Межплоскостные расстояния d приведены в единицах ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0.1 \text{ нм}$), поскольку информация в базе данных порошковых рентгенограмм ICDD также представлена в ангстремах. Количественное содержание фаз определяли методом корундовых чисел по программе обсчета рентгенограмм на дифрактометре Bruker D8 Advance.

Исследование термического поведения образцов проведено с использованием синхронного термоанализатора STD 409 PC (NETZSCH, Германия), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 PC (NETZSCH, Германия). Нагревание осуществляли в динамическом токе воздуха (30 мл/мин) до температуры 1200 °С со скоростью 1 град/мин. Навеска образцов составляла 10-30 мг. Термограммы образцов были созданы с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Микроскопическое исследование образцов проведено в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, оснащенного камерой X-max 20 мм². Увеличение микрофотографий составляло от 100 до 5000.

Химический анализ исследуемых образцов выполнен с помощью современных аналитических методов Аналитического сертификационного испытательного центра (АСИЦ) ВИМС, г. Москва, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой МС-ИПС (Elan-6100, Perkin Elmer, США), и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой АЭС-ИСП (Optima-4300DV, Perkin-Elmer, США). Дополнительный контроль содержания некоторых элементов осуществлен с использованием гравиметрического (ГрМ), фотометрического (ФМ), фотоколориметрического (ФКМ), ионометрического (ИМ) и титрометрического (ТМ) анализов.

В представленной работе исследованы возможности линейного регрессионного анализа (ЛРА) для обработки спектров рентгеновской флуоресценции при определении содержания примесей лантаноидов группы церия (La–Sm) в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, выделенных из экстракционной фосфорной кислоты. Достоверность полученных результатов была подтверждена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Спектры рентгеновской флуоресценции исследуемых образцов получены с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра SkyRay EDXRF 3600 (Jiangsu Skyray Instrument Company, КНР) с родиевым анодом рентгеновской трубки и Si(Li)-полупроводниковым детектором. Спектрометр позволяет измерять интенсивность по 2048 дискретным каналам с энергетическим разрешением детектора 19.7 ± 0.4 эВ. Спектры образцов получены в течение 200 секунд при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и силе тока 200 мА. Все измерения выполнены при ~ 20 °С.

Определение La–Sm осуществлено по аналитическим линиям *L*-серии. Для спектров многоэлементных образцов относительное среднее квадратичное отклонение (ОСКО) измерения интенсивности аналитической линии $\text{Ce}L_{\alpha 1,2}$, достаточно свободной от перекрываний с другими линиями лантаноидов, составила 1.27 % при экспозиции 200 с. При дальнейшем увеличении времени измерения интенсивности $\text{Ce}L_{\alpha 1,2}$ значение ОСКО практически не изменяется.

Аналогичный способ подготовки проб и получения спектральных данных был использован при исследовании образцов двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ с целью получения рентгеновских спектральных профилей индивидуальных соединений лантаноидов. Значение ОСКО измерения интенсивности линий $\text{Ln}L_{\alpha 1,2}$ последовательно уменьшается: при экспозиции 200 секунд для спектров двойных сульфатов La, Ce, Pr, Nd и Sm значение ОСКО составило: 1.20 %, 1.15 %, 1.00 %, 0.86 % и 0.39 %, соответственно. Математическую обработку спектров осуществляли с использованием программного пакета MatLab Version 7.11.0.584 (R2010b) (Math Works, США). Параллельный химический анализ многоэлементных образцов выполнен с использованием методов МС-ИСП и АЭС-ИСП с целью получения опорных данных.

С целью проведения РФА исследуемые образцы были тщательно измельчены в агатовой ступке и прессованы в таблетки массой 0.5 г под давлением 4 т/см². Исходные образцы полугидрата сульфата кальция с небольшим содержанием (0.3–4.5 масс. %) изоморфно-включенных РЗЭ $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ были выделены из экстракционной фосфорной кислоты различных партий, полученной из Хибинского апатита. Химический состав исследуемых образцов представлен в таблице 9. Опорные результаты МС-ИСП-определения La–Sm использовали далее для построения градуировочных зависимостей и оценки метрологических характеристик получаемых результатов.

Таблица 9. Химический состав сульфатных осадков (% масс.)

	№ образца										Метод анализа
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
F	17.3	12.8	12.3	11.0	7.7	5.8	4.3	1.5	1.3	1.1	ИМ
Na	7.68	5.68	5.46	4.87	3.42	2.58	1.92	0.67	0.58	0.50	АЭС
Mg	0.018	0.0169	0.0205	0.011	0.0104	0.0125	0.1269	0.0006	0.0969	0.021	АЭС
Al	0.270	0.270	0.233	0.183	0.172	0.125	0.246	0.053	0.218	0.17	МС, АЭС
Si	4.26	3.16	3.03	2.71	1.90	1.43	1.06	0.37	0.32	0.28	АЭС
P	4.71	1.80	0.75	2.98	1.16	0.52	0.58	0.37	5.84	6.10	МС, АЭС
S	13.3	12.2	8.5	15.6	15.3	14.8	18.3	19.0	15.6	13.0	АЭС
K	0.22	0.149	0.224	0.145	0.097	0.109	0.281	0.033	0.145	0.12	АЭС
Ca	15.0	12.9	9.3	17.4	16.5	16.3	21.0	21.0	18.2	19.0	АЭС
Sc	0.0006	0.0001	0.0001	0.0004	0.0001	0.0001	0.001	0.0001	0.0010	0.0001	МС
Ti	0.02	0.026	0.029	0.014	0.016	0.014	0.014	0.004	0.065	0.051	МС, АЭС
V	0.0022	0.0003	0.0005	0.0014	0.0002	0.0004	0.0003	0.0003	0.0032	0.0041	МС, АЭС
Cr	0.0001	0.00002	0.00026	0.00034	0.00033	0.00052	0.00168	0.0007	0.00072	0.0007	МС, АЭС
Mn	0.011	0.0108	0.0101	0.0071	0.0065	0.0048	0.0038	0.0013	0.0114	0.014	МС, АЭС
Fe	0.22	0.168	0.105	0.134	0.095	0.046	0.019	0.006	0.12	0.096	АЭС
Co	0.00007	0.00003	0.0001	0.00008	0.00006	0.0001	0.00005	0.0001	0.00007	0.0001	МС, АЭС
Ni	0.0003	0.00038	0.00082	0.00042	0.00048	0.00069	0.00062	0.00060	0.00047	0.00060	МС, АЭС
Cu	0.0025	0.0016	0.0034	0.00188	0.00131	0.00194	0.00711	0.00096	0.0006	0.00085	МС, АЭС
Zn	0.062	0.0340	0.0081	0.0376	0.0192	0.0038	0.0042	0.0010	0.0099	0.0017	МС, АЭС
As	0.00002	0.00002	0.00009	0.00009	0.0001	0.00016	0.00016	0.0002	0.00016	0.0002	МС
Sr	0.66	0.58	0.59	0.84	0.81	0.90	0.80	1.10	0.70	0.77	МС, АЭС
Y	0.094	0.078	0.12	0.07	0.058	0.068	0.06	0.033	0.048	0.048	МС
Cd	0.000004	0.000008	0.000015	0.000014	0.000018	0.000024	0.000014	0.000030	0.000009	0.000030	МС, АЭС
Cs	0.00001	0.00001	0.00003	0.00003	0.00003	0.00004	0.00005	0.00005	0.00001	0.00005	МС
Ba	0.004	0.003	0.009	0.022	0.024	0.033	0.037	0.049	0.034	0.031	МС, АЭС
La	0.790	0.650	0.590	0.514	0.403	0.296	0.212	0.10	0.077	0.079	МС
Ce	2.10	1.70	1.50	1.32	1.00	0.69	0.48	0.15	0.13	0.11	МС
Pr	0.26	0.22	0.20	0.162	0.128	0.089	0.055	0.015	0.01	0.011	МС
Nd	0.95	0.84	0.770	0.59	0.485	0.339	0.22	0.051	0.037	0.039	МС
Sm	0.1500	0.13	0.1300	0.0935	0.0755	0.0573	0.0357	0.0088	0.0066	0.0074	МС
Eu	0.042	0.035	0.038	0.0263	0.0205	0.0169	0.0107	0.0028	0.0026	0.0026	МС
Gd	0.110	0.12	0.12	0.07	0.071	0.055	0.037	0.011	0.010	0.011	МС
Tb	0.012	0.011	0.014	0.0078	0.0067	0.0065	0.0047	0.0015	0.0021	0.0017	МС
Dy	0.041	0.035	0.055	0.0277	0.0228	0.0267	0.0233	0.0078	0.0142	0.0098	МС
Ho	0.0049	0.0044	0.0067	0.0035	0.0030	0.0035	0.0038	0.0013	0.0027	0.0018	МС
Er	0.0077	0.0088	0.0081	0.0056	0.0059	0.0047	0.0077	0.0024	0.0057	0.0034	МС
Tm	0.00043	0.00039	0.00052	0.00032	0.00029	0.0003	0.00045	0.00016	0.00035	0.00024	МС
Yb	0.0016	0.0019	0.0023	0.00115	0.00126	0.0012	0.00136	0.00047	0.00116	0.00074	МС
Lu	0.00014	0.00019	0.00023	0.0001	0.00013	0.00012	0.00045	0.00005	0.00035	0.00006	МС
Hg	0.000075	0.00005	0.00005	0.000047	0.00003	0.000024	0.000041	0.000006	0.000041	0.000006	МС
Tl	0.000001	0.000001	0.000001	0.000002	0.000003	0.000003	0.000018	0.000005	0.000015	0.000005	МС
Pb	0.0006	0.00065	0.00064	0.00048	0.0005	0.00044	0.00064	0.00031	0.01182	0.00017	МС, АЭС
Th	0.0013	0.0012	0.0017	0.0012	0.0011	0.0013	0.0015	0.0010	0.0015	0.0014	МС
U	0.00010	0.00013	0.00014	0.00007	0.00008	0.00006	0.00003	0.00001	0.00010	0.00015	МС

Анализируемые образцы содержат незначительное количество примесных элементов (Ti–Zn) с аналитическими линиями K-серии в том же энергетическом диапазоне, что и лантаноиды, что существенно облегчало РФА смеси лантаноидов.

Контрольные образцы двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, где Ln = La–Sm были получены смешиванием 25 мл 0.1 М растворов Na_2SO_4 (х. ч.) и соответствующих сульфатов лантаноидов (х.ч.) Образовавшиеся осадки двойных сульфатов были отфильтрованы на фильтре Шотта № 4, промыты небольшим количеством дистиллированной воды и высушены при температуре 70 °С.

В представленной работе исследованы спектры флуоресценции индивидуальных соединений элементов группы церия (La–Sm) в виде $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и образцов осадков $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащих смесь РЗЭ в виде изоморфных примесей. С учетом фона количество оцениваемых параметров (La–Sm) составило $p = 6$. Для оптимального определения этих параметров использовали ограниченный спектральный диапазон 4.3–5.9 кэВ, содержащий количество дискретных каналов $m = 80$. Полученные “абсолютные” спектры (усл. ед.) многоэлементных образцов и стандартных образцов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ были преобразованы в соответствующие “относительные” спектры (%) для дальнейшей математической обработки. Для этого линии $\text{Ln}L_{\alpha 1,2}$ с наибольшей интенсивностью в абсолютном спектре $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ присвоено значение интенсивности 100 % в соответствующем относительном спектре. Согласно справочной информации в относительных спектрах индивидуальных соединений La–Sm присутствуют следующие наиболее интенсивные линии L-серии (L_{ν} , $L_{\alpha 1,2}$, $L_{\beta 1,3}$, $L_{\beta 2,15}$, $L_{\gamma 1}$) в диапазоне энергий 4.3–5.9 кэВ, как показано на рисунке 3.

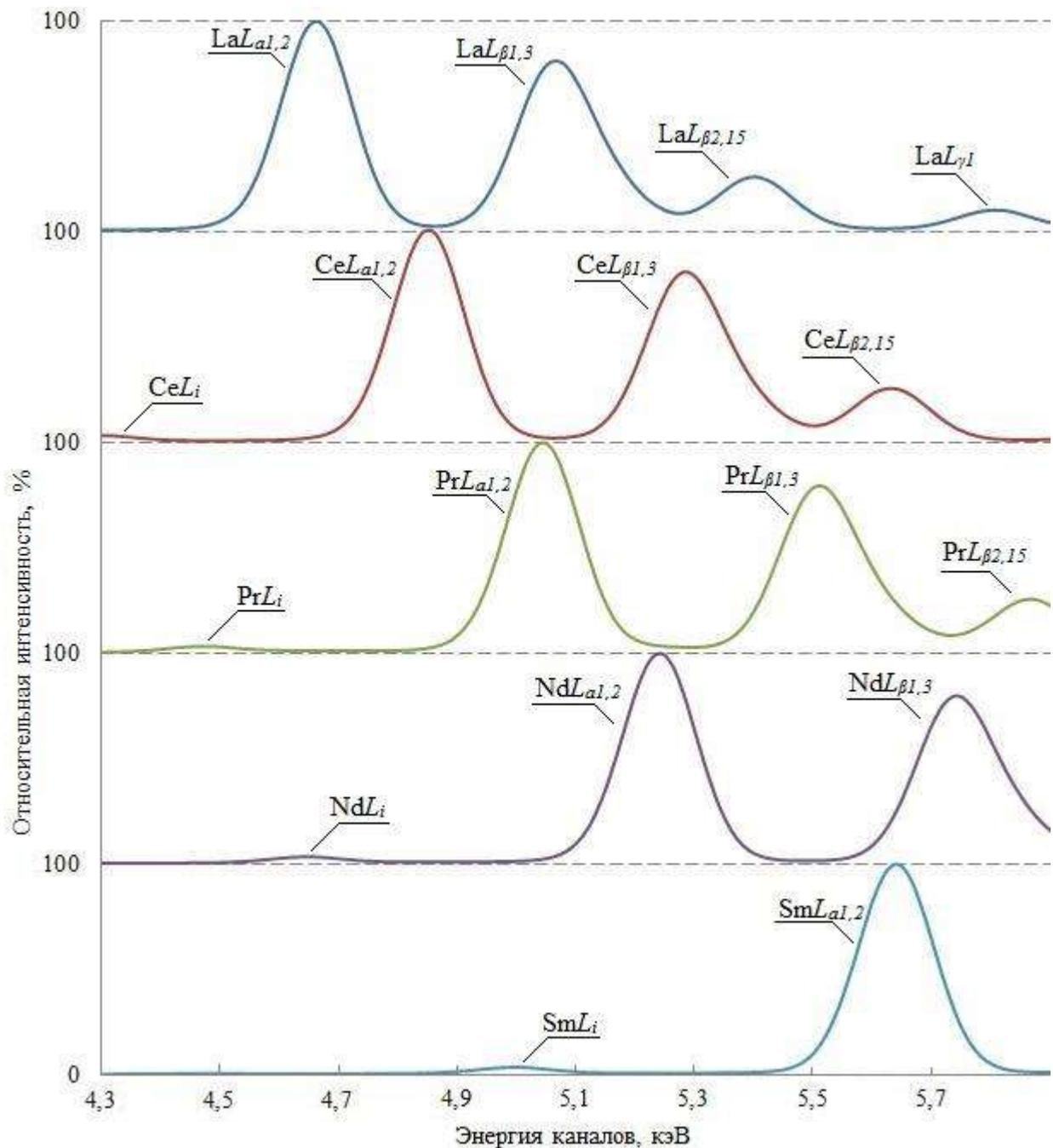


Рисунок 3. Спектры рентгеновской флуоресценции образцов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ в диапазоне энергий 4.3–5.9 кэВ.

В каждом относительном спектре образца, содержащего смесь РЗЭ, в выбранном диапазоне энергий 4.3–5.9 кэВ линии с интенсивностью 100 % отвечал локальный максимум интенсивности в соответствующем абсолютном спектре. В абсолютных спектрах многоэлементных образцов локальный максимум соответствовал перекрытию интенсивных аналитических линий $\text{CeL}_{\beta 1,3}$ и

$NdL_{\alpha 1,2}$, поскольку содержание соответствующих лантаноидов в образцах было наибольшим (таблица 9).

При исследовании рентгеновских спектров многоэлементных образцов нами предложено моделирование на основе суперпозиции спектров индивидуальных соединений $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ с учетом фона. На рисунке 4 показано, что сумма аналитических сигналов La-Er формирует спектр, практически идентичный рентгеновскому спектру образца, содержащего смесь редкоземельных элементов. При выполнении математической обработки рентгеновских спектров использована модель линейной регрессии, уравнение которой можно представить в матричной форме:

$$Y = X \times \Theta + E$$

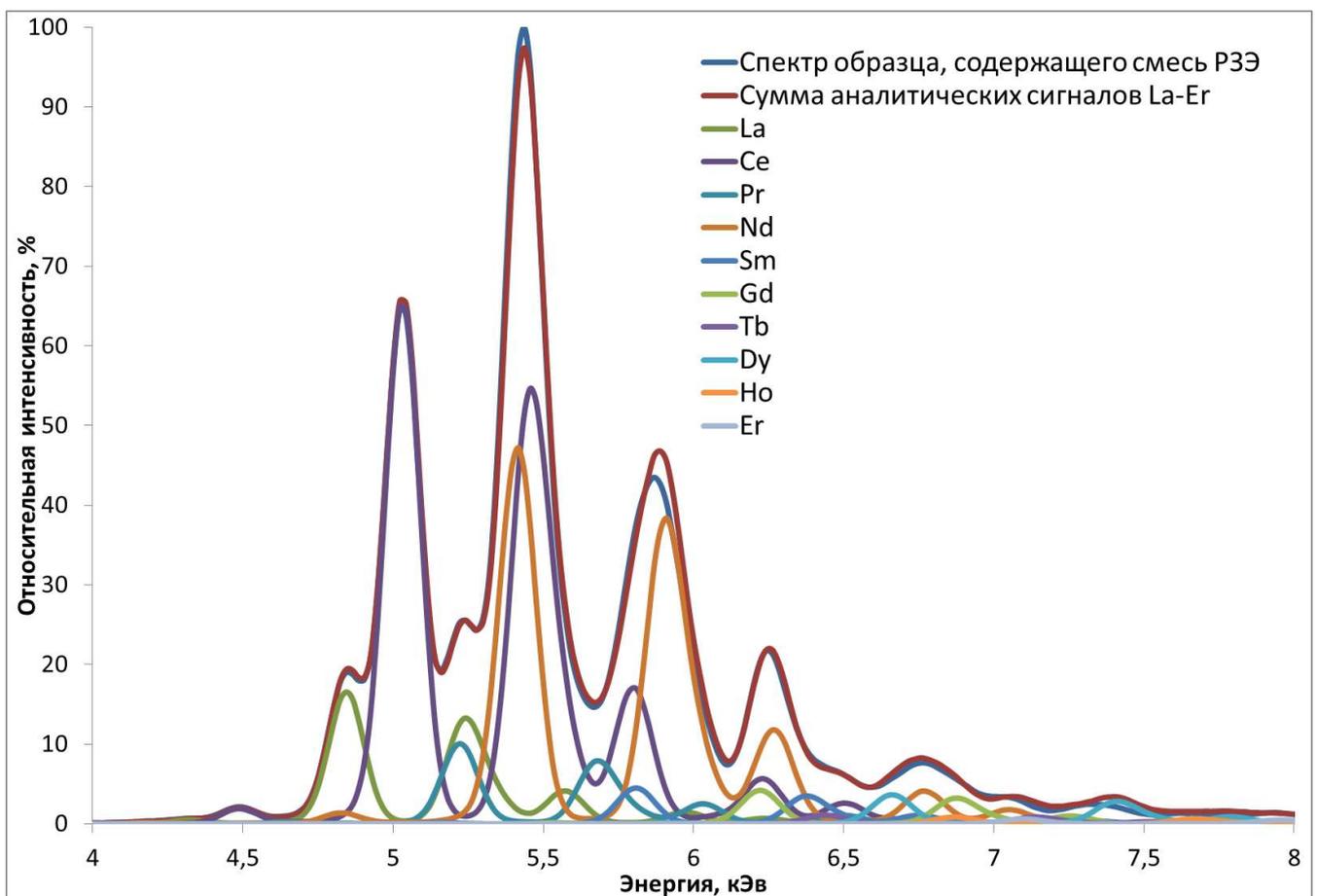


Рисунок 4. Перекрывание спектральных линий лантаноидов в рентгеновском спектре образца, содержащего смесь РЗЭ.

Матрица \mathbf{X} имеет размер $m \times p$, ее элемент x_{ij} – это значение интенсивности в относительном спектре параметра j на канале i , $j = 1, 2, \dots, p$ и $i = 1, 2, \dots, m$. Столбец матрицы \mathbf{X} – это значения интенсивностей в относительном спектре $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ или фона на m каналах; строка матрицы \mathbf{X} – это значения интенсивностей в относительных спектрах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и фона на канале i . Вектор-столбец \mathbf{Y} имеет размер m , его элемент y_i – это значение интенсивности в относительном спектре многоэлементного образца на канале i . Набор векторов \mathbf{Y} сформирован из относительных спектров 10 исследованных образцов, содержащих смесь редкоземельных элементов. Вектор-строка Θ имеет размер p , его элемент θ_j – это вклад параметра j в \mathbf{Y} , т.е. вклад относительного спектра $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ или фона в относительный спектр многоэлементного образца. Вектор-столбец случайных погрешностей \mathbf{E} имеет размер m , его элемент ε_i – это отклонение интенсивности моделируемого спектра от интенсивности исследуемого рентгеновского спектра многоэлементного образца на канале i .

В спектрах образцов, содержащих смеси РЗЭ, вариации интенсивностей фона на m каналах незначительны, поскольку в расчетах использован небольшой спектральный диапазон (80 из 2048 каналов). Вместе с тем среднее значение интенсивности фона существенно изменяется в спектрах разных многоэлементных образцов. Интенсивности излучения элементов La–Sm в исследуемых образцах часто сопоставимы с интенсивностью фона. Наличие фона искажает результаты измерений и препятствует правильному выделению и обнаружению аналитического сигнала. В связи с этим в матрицу \mathbf{X} добавлен “фоновый” параметр-столбец, значения интенсивностей для которого равны 100% на m каналах.

Для каждого спектра многоэлементного образца вектор Θ вычисляли с помощью классического метода наименьших квадратов (МНК):

$$\Theta_{\text{МНК}} = (\mathbf{X}^T \times \mathbf{X})^{-1} \times \mathbf{X}^T \times \mathbf{Y}.$$

Расчетные интенсивности линий La–Sm и фона в абсолютных спектрах образцов, содержащих смесь РЗЭ, определяли по формуле:

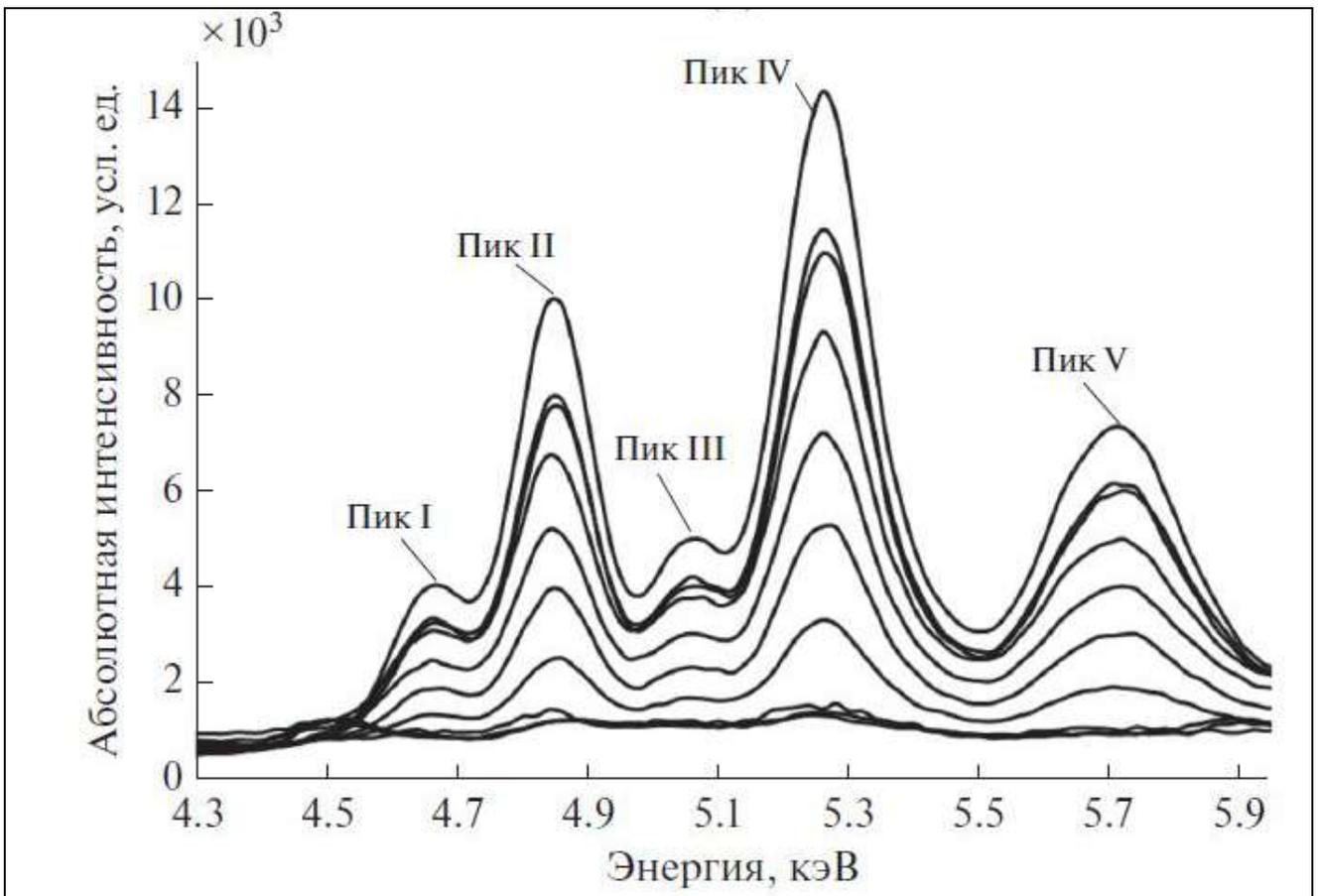
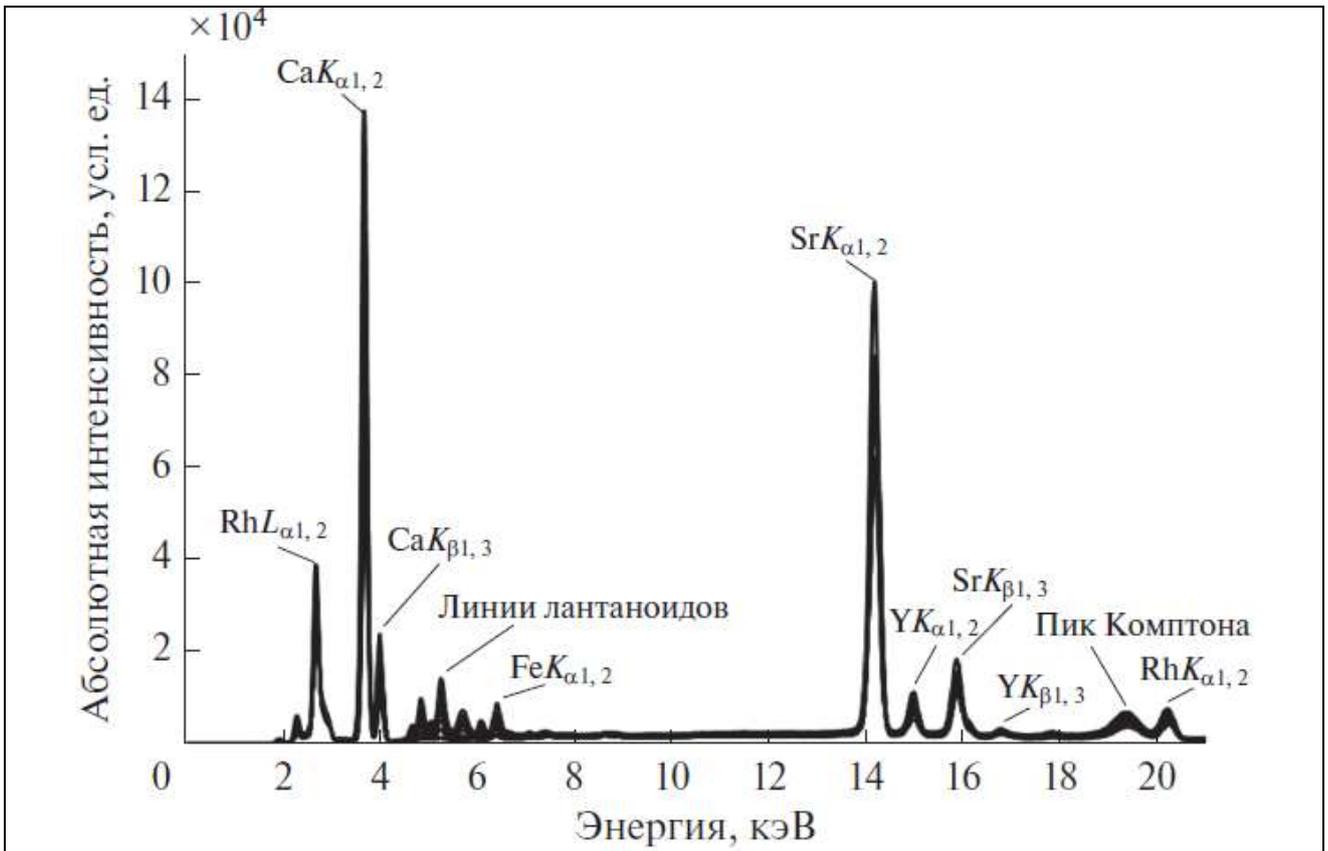
$$I_{\text{абс}} = I_{\text{макс}} \times \Theta_{\text{МНК}},$$

где $I_{\text{макс}}$ – локальный максимум интенсивности в выбранном диапазоне энергий 4.3–5.9 кэВ в абсолютном спектре соответствующего многоэлементного образца. Значения интенсивности в векторе $I_{\text{абс}}$ являются регрессионной оценкой интенсивностей линий $LnL_{\alpha 1,2}$ и фона.

Использованный метод линейной регрессии позволяет разделить многократные перекрытия аналитических линий лантаноидов и рассчитать интенсивности линий La–Sm и фона в указанном спектральном диапазоне. Применение в рассмотренной математической модели данных о рентгеновских спектрах $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ позволяет объединить спектральную информацию об интенсивностях большинства линий L -серии лантаноидов группы церия.

На рисунках 5-6 представлены спектры рентгеновской флуоресценции исследованных многоэлементных образцов. Спектры образцов в диапазоне энергий 0–21 кэВ содержат линии K -серии Ca, Fe, Sr и Y, а также перекрывающиеся между собой линии L -серии лантаноидов (рисунок 5). В спектрах также присутствуют линии анода рентгеновской трубки (Rh) и линии некогерентно рассеянного рентгеновского излучения (пик Комптона). Рисунок 6 иллюстрирует область спектров в диапазоне энергий 4.3–5.9 кэВ, где имеет место перекрытия спектральных линий L -серии лантаноидов. Наблюдаемые перекрытия относятся к следующим линиям:

- пик I – $LaL_{\alpha 1,2}$ 4.649 кэВ и $NdL_{\alpha 1}$ 4.633 кэВ;
- пик II – $CeL_{\alpha 1,2}$ 4.838 кэВ;
- пик III – $PrL_{\alpha 1,2}$ 5.032 кэВ и $LaL_{\beta 1}$ 5.042 кэВ;
- пик IV – $NdL_{\alpha 1,2}$ 5.228 кэВ и $CeL_{\beta 1}$ 5.262 кэВ;
- пик V – $CeL_{\beta 2,15}$ 5.613 кэВ, $SmL_{\alpha 1,2}$ 5.633 кэВ, $NdL_{\beta 1}$ 5.722 кэВ, $LaL_{\gamma 1}$ 5.789 кэВ, $EuL_{\alpha 1,2}$ 5.843 кэВ и $PrL_{\beta 2,15}$ 5.850 кэВ.

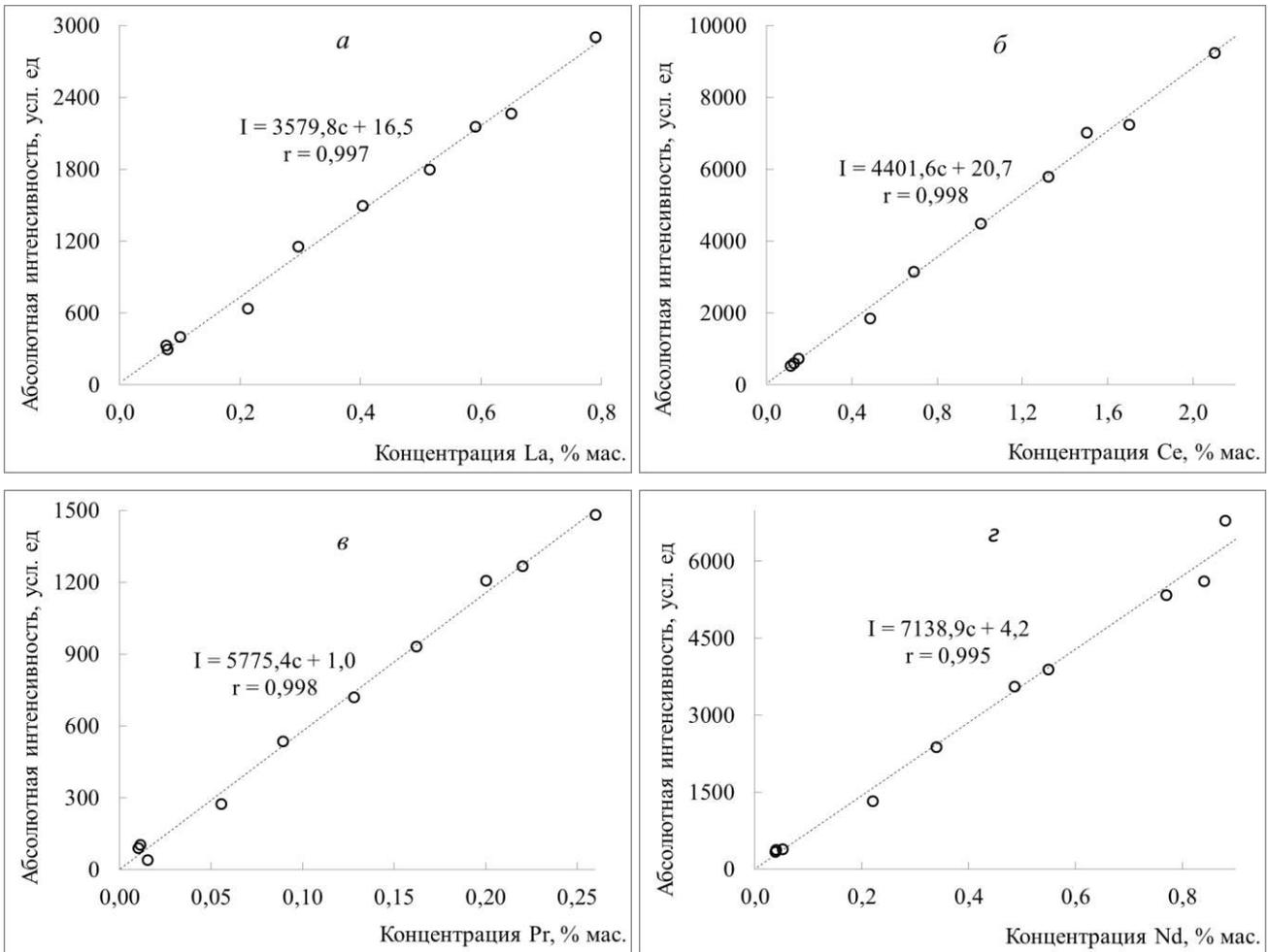


Рисунки 5-6. Спектры рентгеновской флуоресценции образцов исследованных осадков в диапазонах энергий 0–21 кэВ и 4.3–5.9 кэВ.

При разработке методики определения содержаний La, Ce, Pr, Nd и Sm для расчета градуировочных характеристик использовали формулу вида:

$$I_{abc} = k \times c + b,$$

где I_{abc} – расчетное значение интенсивности линии $LnL_{\alpha 1, 2}$ в абсолютном спектре многоэлементного образца; c – опорное значение концентрации La–Sm в многоэлементном образце; k – тангенс угла наклона градуировочной зависимости; b – отрезок, отсекаемый на оси ординат, величина которого связана с систематическими погрешностями экспериментальных данных. На рисунке 7 приведены построенные градуировочные зависимости.



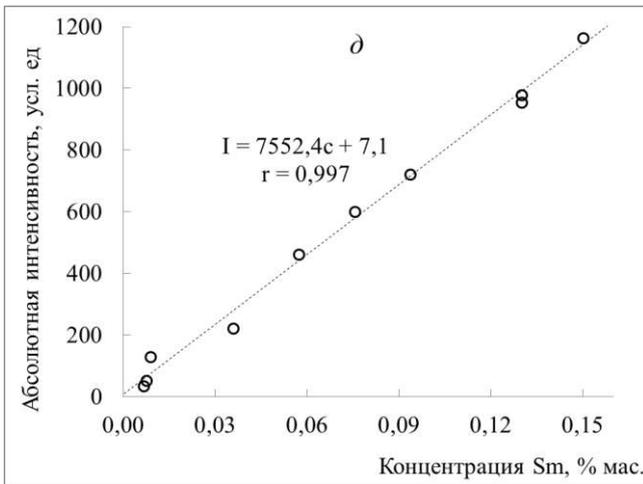


Рисунок 7. Градуировочные зависимости для определения содержания La–Sm

Предел обнаружения La–Sm определяли по формуле:

$$c_{\text{мин}} = 3c \times (I_{\text{фон}})^{0,5} \times (I_{\text{абс}})^{-1},$$

где $I_{\text{абс}}$ и $I_{\text{фон}}$ – расчетные значения интенсивности линии $LnL_{\alpha 1,2}$ и фона в абсолютном спектре многоэлементного образца. Оценки пределов обнаружения La, Ce, Pr, Nd и Sm в выбранных условиях измерений представлены в таблице 10. В рамках поставленной задачи метрологические характеристики методики определения La-Sm оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа с применением многоэлементных образцов, использованных для построения градуировочных зависимостей. Этот вариант был выбран в связи с ограниченным количеством сертифицированных опорных данных и, как следствие, отсутствия отдельной выборки контрольных многоэлементных образцов. Качество и значимость полученных градуировочных зависимостей оценивали на основе распределения Стьюдента для $m = 10$ опорных образцов известного состава при доверительной вероятности $P = 0.95$. Рассчитанные метрологические характеристики методики представлены в таблице 10.

Таблица 10. Метрологические характеристики методики определения La–Sm

Определяемый элемент	Диапазон концентраций, % масс.	Предел обнаружения, $c_{\text{мин}}$, % масс.	Линейный коэффициент корреляции, r	Критерии Стьюдента		Погрешность аппроксимации, %
				t_k	t_b	
La	0.082-0.81	0.022	0.997	38.22	0.38	6.06
Ce	0.11-2.1	0.013	0.998	46.54	0.19	4.97
Pr	0.018-0.26	0.011	0.998	44.07	0.07	5.25
Nd	0.053-0.95	0.008	0.995	27.84	0.03	8.34
Sm	0.0045-0.15	0.008	0.997	36.2	0.39	6.45

Примечание: при $P = 0.95$ и $m = 10$ табличное значение критерия Стьюдента $t_{\text{табл}} = 2.31$.

В результате линейной регрессионной корректировки измеренных интенсивностей линий La–Sm с учетом перекрытия и наличия фона, установлена хорошая согласованность результатов РФА и опорных значений концентраций La–Sm. Коэффициент корреляции приведенных линейных зависимостей r достаточно близок к 1 (таблица 10). Коэффициенты b соответствующих градуировочных зависимостей являются статистически незначимыми ($t_b < t_{\text{табл}}$). Это свидетельствует о том, что фон практически полностью отделен от аналитических сигналов лантаноидов. При описании градуировочных зависимостей в виде $I_{\text{абс}} = k' \times c$ средняя погрешность аппроксимации не превышает 7 %.

В таблице 11 представлены относительные стандартные отклонения результатов рентгенофлуоресцентного определения La-Sm. В представленной методике точность определения содержания РЗЭ в сульфатных осадках ЭФК уменьшается в ряду Ce, Nd, La, Pr, Sm и практически соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04.

Таблица 11. Оценка точности результатов (s_r) определения La-Sm в сульфатных осадках

Диапазон концентраций, % масс.	Относительное стандартное отклонение s_r				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
0.0050–0.0099	-	-	0.31	-	0.31
0.010–0.019	-	-	0.31	-	0.31
0.020–0.049	-	-	0.27	0.26	0.26
0.050–0.099	0.27	-	0.27	0.25	0.22
0.10–0.19	0.22	0.18	0.24	0.18	0.19
0.20–0.49	0.21	0.15	0.20	0.18	-
0.50–0.99	0.18	0.13	-	0.17	-
1.0–1.9	-	0.11	-	-	-
2.0–4.9	-	0.094	-	-	-

Установлено, что применение линейного регрессионного анализа с целью обработки спектров рентгеновской флуоресценции позволяет разделить многократные перекрытия спектральных линий La–Sm и осуществить неразрушающий экспрессный контроль содержания примесей РЗЭ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Предложенная методика может быть рекомендована для определения содержания лантаноидов группы церия при выделении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты в виде осадков сульфата кальция. Разработанная методика использована для экспрессного анализа Ca, Sr и РЗЭ в других твердых и жидких образцах.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [182-183].

3.3. Механизм образования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, и методов их очистки

3.3.1. Влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ из растворов ЭФК в процессе кристаллизации полугидрата сульфата кальция

В представленной работе предложен новый альтернативный метод извлечения РЗЭ не из жидкой фазы растворов ЭФК, а из твердой фазы осадков полугидрата сульфата кальция, содержащих повышенное в 10 раз количество 3–5 масс. % РЗЭ. Это существенно сокращает расходы и упрощает процесс дальнейшей переработки на чистые концентраты РЗЭ. Исследуемый сульфатный осадок содержит 20–22 масс. % гексафторосиликата натрия в виде примесной фазы. Образцы фосфополугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, получаемые при сернокислотной переработке хибинского апатита, обычно содержат не более 0.3–0.5 масс. % РЗЭ и не более 2–3 масс. % $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. В литературе практически отсутствуют сведения об исследовании причин и характера многократного увеличения содержания РЗЭ в фосфополугидратных осадках сульфата кальция в присутствии значительных количеств $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Представленная работа посвящена физико-химическому исследованию влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на процесс извлечения редкоземельных элементов из растворов ортофосфорной кислоты в виде малорастворимых осадков, имеющих структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ существенно отличается от $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Данные соединения имеют очень близкие значения плотностей и растворимостей в минеральных кислотах [163]. 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 одинаковую скорость соосаждения. Повышенная концентрация соединений натрия в виде $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на поверхностях граней кристаллов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ может способствовать включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ из растворов ЭФК на основе изоморфного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$.

С целью исследования влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на механизм перехода РЗЭ из растворов полугидратной ЭФК и их включения в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$

приготовлены серии растворов ортофосфорной кислоты (38 масс. % P_2O_5), содержащих соединения РЗЭ в виде $Ce_2(SO_4)_3$ или $NaCe(SO_4)_2 \times H_2O$. Состав полученных насыщенных фосфорнокислотных растворов приведен в таблице 12.

Таблица 12. Растворимость соединений в растворе H_3PO_4 при температуре 25°C.

Соединение	Содержание в насыщенном растворе, масс. %	P_2O_5 , масс. %	H_2O , масс. %
$NaCe(SO_4)_2 \times H_2O$	0.861	36.73	62.41
$Ce_2(SO_4)_3$	3.125	35.89	60.99
$CaSO_4 \times 0.5H_2O$	0.857	36.73	62.42
$Na_2[SiF_6]$	0.297	36.94	62.77

Первоначально исследован захват катионов церия из фосфорнокислотного раствора на фоне процесса осаждения $CaSO_4 \times 0.5H_2O$ без участия $Na_2[SiF_6]$. В насыщенные фосфорнокислотные растворы $Ce_2(SO_4)_3$ или $NaCe(SO_4)_2 \times H_2O$ вносили образцы полугидрата сульфата кальция с последующим перемешиванием полученной тонкой суспензии в течение 3 ч при температуре 25 °С. С целью создания достаточно высокого уровня содержания Ce^{3+} в жидкой фазе было выбрано соотношение Ж:Т = 50:1 с учетом предельной растворимости $CaSO_4 \times 0.5H_2O$ в ортофосфорной кислоте (таблица 12). Отфильтрованные осадки высушивали в течение 3 ч при температуре 140 °С.

Дальнейшее исследование посвящено установлению характера влияния $Na_2[SiF_6]$ на процесс извлечения церия из растворов H_3PO_4 , содержащих малорастворимые взвеси осадков $CaSO_4 \times 0.5H_2O$. В насыщенные фосфорнокислотные растворы $Ce_2(SO_4)_3$ или $NaCe(SO_4)_2 \times H_2O$ соответственно вносили образцы $CaSO_4 \times 0.5H_2O$, содержащие расчетное количество примесной фазы $Na_2[SiF_6]$ (10, 20, 30 и 40 масс. %) с учетом растворимости $Na_2[SiF_6]$ в H_3PO_4 (таблица 12). Далее аналогичным способом из приготовленных суспензий были выделены осадки, содержащие церий.

В таблице 13 приведены результаты химического анализа содержания церия в полученных осадках полугидрата сульфата кальция. На основе полученных и исходных данных о содержании церия в насыщенных фосфорнокислотных растворах $Ce_2(SO_4)_3$ и $NaCe(SO_4)_2 \times H_2O$ (таблица 12) вычислена степень

сорбционного извлечения церия α (%) в зависимости от содержания примесной фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, как источника катионов Na^+ (см. рисунок 8), по формуле:

$$\alpha = n(\text{Ce в осадке}) \times 100 / n(\text{Ce в растворе}), \text{ где } n \text{ — количество вещества.}$$

Таблица 13. Результаты химического анализа полученных образцов

Доля $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, масс. %	Осадок из насыщенного фосфорнокислотного раствора $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$			Осадок из насыщенного фосфорнокислотного раствора $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$		
	содержание церия, масс. %	стандартное отклонение, масс. %	относительное стандартное отклонение, %	содержание церия, масс. %	стандартное отклонение, масс. %	относительное стандартное отклонение, %
0	0.719	0.016	2.3	4.91	0.12	2.4
10	0.593	0.018	3.0	5.76	0.20	3.5
20	0.526	0.018	3.4	6.36	0.24	3.8
30	0.464	0.012	2.7	6.65	0.14	2.2
40	0.394	0.011	2.9	6.77	0.22	3.2

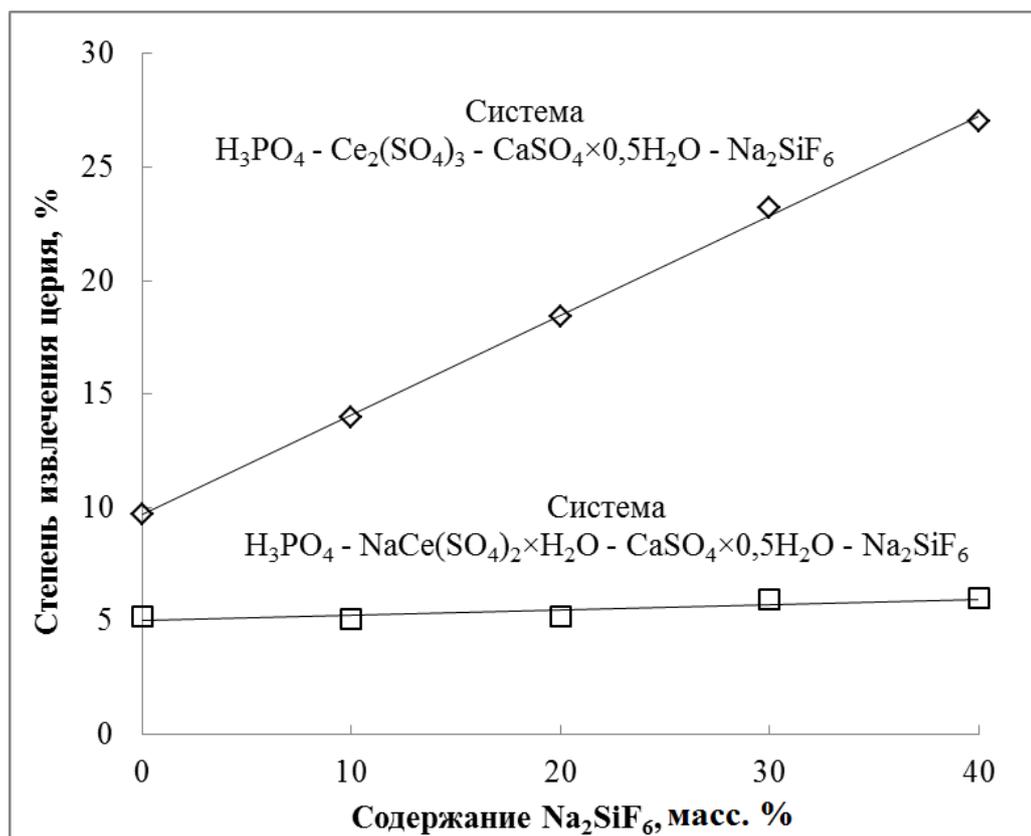
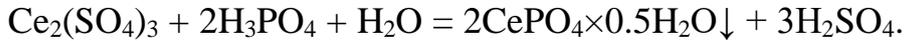


Рисунок 8. Степень сорбционного извлечения церия α в зависимости от содержания примесной фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$

Полугидрат сульфата кальция выступает в качестве абсорбента соединений церия из фосфорнокислотных растворов (рисунок 8). В отличие от насыщенного фосфорнокислотного раствора $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (0.861 масс. %) в исходном

насыщенном растворе $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (3.125 масс. %) содержание церия значительно выше (таблица 12). В растворе сульфата церия в ортофосфорной кислоте (38 масс. % P_2O_5) может происходить образование малорастворимой фазы $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ по возможной схеме:



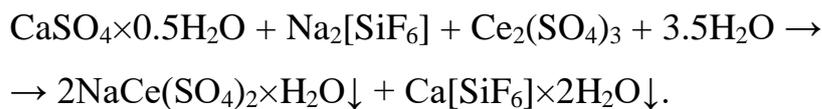
В условиях проведения эксперимента при повышении концентрации $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (более 3.125 масс. %) наблюдается помутнение раствора и постепенная кристаллизация $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Образование незначительных количеств суспензии $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ отмечается и при длительном хранении (3-7 суток) фосфорнокислотных растворов с меньшим содержанием $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. Можно предположить, что введение затравки $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в исследуемый фосфорнокислотный раствор $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ способствует ускорению снятия пересыщения $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе и взаимной кристаллизации фаз с образованием твердого раствора переменного состава $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Это предположение подтверждается результатами химического анализа на содержание Ce (4.91 масс. %) по сравнению с содержанием Ce (0.72 масс. %) в соответствующих образцах, полученных при внесении затравки $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в соответствующие насыщенные растворы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в ортофосфорной кислоте (таблица 13).

Введение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в насыщенный фосфорнокислотный раствор $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий суспензию $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, приводит к увеличению концентрации церия в исследованных образцах твердых фаз (таблица 13) и увеличению степени извлечения церия из раствора ортофосфорной кислоты в 6-8 раз (рисунок 8, верхняя кривая).

Первоначально в насыщенном фосфорнокислотном растворе $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ на поверхности внесенных кристаллов полугидрата сульфата кальция образуется адсорбционный слой $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Последующее введение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в данную гетерогенную систему приводит к образованию малорастворимого двойного сульфата $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Данное соединение также кристаллизуется из

фосфорнокислотного раствора на поверхности затравочных кристаллов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

С целью стабилизации структуры и состава полученных образцов была проведена их термическая обработка при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$, что способствует завершению процесса образования твердого раствора $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $[\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}]$ определенного состава. В исследованной системе при максимальном содержании гексафторосиликата натрия соединения $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ включены в структуру $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в равном количестве. Рентгенофазовый анализ образцов подтвердил наличие основной фазы твердого раствора на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ICDD 81-1848, а также присутствие примесных фаз $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ICDD 78-0393 и $\text{Ca}[\text{SiF}_6] \times 2\text{H}_2\text{O}$ ICDD 33-0307. Определенное количество фазы $\text{Ca}[\text{SiF}_6] \times 2\text{H}_2\text{O}$ (около 5 масс. %) образуется по реакции:



В случае насыщенного фосфорнокислотного раствора $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, содержащего $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, введение гексафторосиликата натрия не оказывает заметного влияния на степень извлечения церия из жидкой фазы (рисунок 8, нижняя кривая), поскольку в данной гетерогенной системе уже обеспечено необходимое соотношение $\text{Na}:\text{Ce} = 1:1$ для выделения церия из жидкой фазы в твердую фазу $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В фосфорнокислотном растворе $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ на поверхности кристаллов $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ образуется адсорбционный слой двойного сульфата $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Дальнейшая обработка при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию фазы твердого раствора $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

Представленный образец исходного концентрата РЗЭ в виде сульфатного осадка-шлама ЭФК является наиболее перспективным сырьем для выделения РЗЭ. Данный концентрат содержит в 8-10 раз большее РЗЭ, чем стандартные образцы фосфогипсовых отходов производства ЭФК, содержащие не более 0.5

масс. % РЗЭ. Интересно отметить, что аналогичное различие в 8-10 раз наблюдается и в содержании фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в фосфогипсовых отходах.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [184-185].

3.3.2. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения сульфатного осадка, содержащего РЗЭ

В образце исследуемого концентрата содержание фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ находится на уровне 25-30 масс. %, тогда как в стандартных образцах фосфополуhydrата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержание $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ не превышает 2-3 масс. %. Существование какой-либо связи этих явлений и влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на изоморфный захват РЗЭ в структуры полуhydrата $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 в научной литературе практически отсутствуют. Поэтому взаимодействие $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ с различными модификациями сульфата кальция представляет определенный научный и практический интерес, в том числе, исследование процесса термической обработки первичного концентрата РЗЭ в широком температурном интервале.

Нами выполнено термогравиметрическое исследование первичного концентрата РЗЭ в виде осадка фосфополуhydrата сульфата кальция, содержащего значительное количество $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (20-25 масс. %), в интервале температур 20-1200 °С. На рисунке 9 представлена термограмма разложения исследуемого образца. На термогравиметрической кривой наблюдается 3 стадии разложения образца с общей потерей массы около 33 %, сопровождаемые соответствующими эндотермическими эффектами на кривой ДСК.

На первой стадии в интервале температур 70-200 °С присутствуют незначительные эндотермические эффекты, связанные со следующими процессами потери 14.13 % массы образца:

1). дегидратация твердых растворов, содержащих $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$;

2). дегидратация рентгеноаморфной примеси $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре > 100-150 °С.

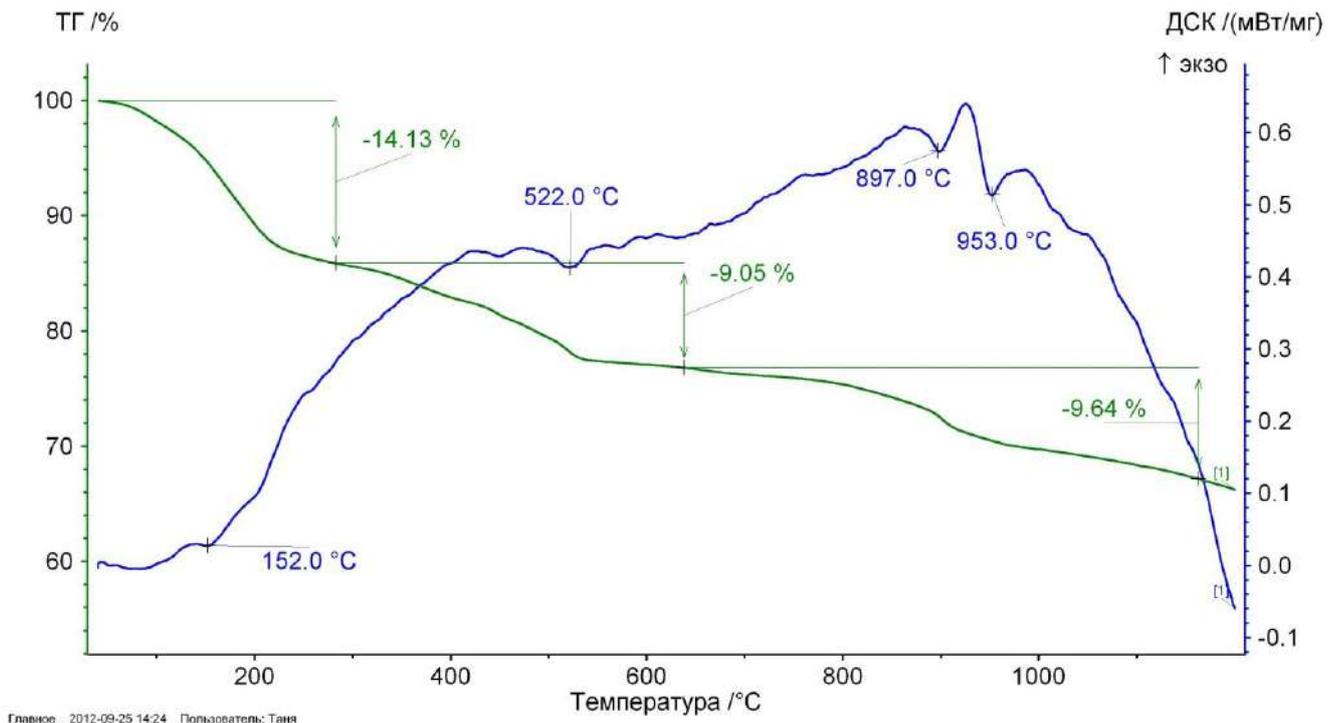


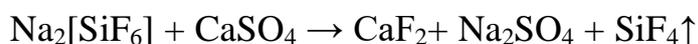
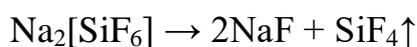
Рисунок 9. Термограмма разложения исследуемого сульфатного осадка-шлама

В образце, отожжённом при температуре 285 °С, сохраняется присутствие двух хорошо закристаллизованных фаз на основе структур CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ с изоморфным включением РЗЭ. По сравнению с рентгенограммой исходного образца, интенсивность дифракционных линий фазы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ в образце, отожжённом при температуре 285 °С, уменьшается, что свидетельствует о преимущественном содержании CaSO_4 . Фосфорсодержащие соединения находятся в рентгеноаморфном состоянии, за исключением $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

На рентгенограмме образца (таблица 14), отожженного при температуре 645 °С, присутствуют дифракционные линии твердого раствора $\text{CaSO}_4 - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$ и отдельной фазы фосфатов РЗЭ со структурой монацита CePO_4 .

При температуре 645 °С (рисунок 9) завершается второй этап термического разложения образца с потерей 9.05 % массы по схеме:

а) полное разложение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ при температуре 570 – 600 °С по схеме:



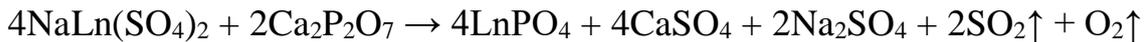
**Таблица 14. Результаты рентгенофазового анализа образца,
отожжённого при температуре 645 °С**

Образец		CaSO ₄ ICDD 37-1496		Ca ₂ P ₂ O ₇ ICDD 09-346		Na ₂ [SiF ₆] ICDD 72-1115		Ca ₄ O(PO ₄) ₂ ICDD 25-1137		CePO ₄ ICDD 04-632	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.11	7									6.08	50
3.89	37	3.88	5					3.90	3		
3.74	8			3.72	4			3.75	4		
3.50	100	3.50	100	3.45	4			3.51	45	3.53	50
3.34	13			3.34	35	3.33	83				
3.30	15			3.31	35						
3.28	49							3.27	16		
3.22	19	3.12	2	3.22	50			3.19	30		
3.15	12							3.16	20		
3.08	15			3.09	45	3.05	50				
3.02	13			3.02	100			2.99	100	3.04	100
2.97	6			2.97	30						
2.89	24			2.90	30	2.90	9	2.90	30		
2.85	56	2.85	29					2.87	45	2.85	40
2.80	9	2.80	3	2.80	25			2.81	25		
2.78	7			2.79	20			2.78	35	2.77	1
2.75	3			2.75	45			2.76	50		
2.67	13			2.68	16			2.65	14		
2.63	20							2.64	18		
2.58	13			2.57	8						
2.54	5			2.54	20						
2.48	12	2.47	7					2.48	16		
2.42	5			2.40	12						
2.33	30	2.33	20	2.33	20			2.32	15		
2.29	6			2.27	10	2.28	81	2.29	12	2.30	30
2.21	31	2.21	20	2.22	16	2.21	6	2.21	12		
2.18	15	2.18	8					2.17	9	2.16	50
2.11	8			2.11	10						
2.09	14	2.09	8	2.09	14			2.09	3		
1.94	19			1.94	6			1.95	19	1.94	30
1.87	31	1.87	16	1.87	6			1.87	11	1.87	40
1.85	10	1.85	3	1.86	14						
1.84	8			1.84	14			1.84	9		
1.75	21	1.75	11					1.75	25		
1.65	21	1.65	15					1.65	7		
1.52	9	1.53	3			1.53	4				
1.49	8	1.49	5			1.48	11				
1.40	6	1.40	3			1.39	7				
1.32	10	1.32	4			1.32	2				
1.28	10	1.28	6			1.27	1				
1.22	8	1.22	3			1.22	4				

б) взаимодействие $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с сульфатом кальция с образованием оксо- и ортофосфата кальция по схеме:



в) частичное разложение твердого раствора $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ в результате взаимодействия с пирофосфатом кальция по схеме:

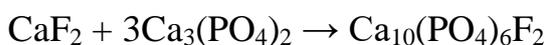
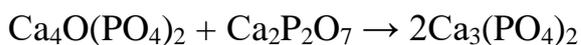


Плавление образца наблюдается при температуре 953°C и сопровождается соответствующим эндотермическим эффектом на кривой нагревания, представленной на рисунке 9. В результате происходит интенсивное разложение твердого раствора сульфата кальция, содержащего изоморфно включенные атомы натрия и РЗЭ, что согласуется с результатами исследований бинарных систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ и $\text{LnPO}_4 - \text{CaSO}_4$. Разложение сопровождается интенсивным выделением газов SO_2 и O_2 и потерей массы образца.

В таблице 15 приведены результаты рентгенофазового анализа образца, отожженного при температуре 1000°C . В данном образце содержатся значительные количества сульфата кальция CaSO_4 , некоторая часть которого превращается во фторосульфат натрия-кальция по следующей возможной схеме:



Фосфатные соединения в отожженном при температуре 1000°C образце представлены ортофосфатом кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фторофосфатом кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторапатит) и двойным фосфатом кальция и лантаноидов $(\text{Ca},\text{Ln})\text{PO}_4$. Образование этих термически устойчивых соединений, имеющих близкие рентгенографические характеристики, можно представить в виде схемы:



При температуре 1200°C (таблица 16) наряду с основным процессом разложения CaSO_4 , могут протекать другие химические реакции, например:



**Таблица 16. Результаты рентгенофазового анализа образца,
отожжённого при температуре 1200 °С**

Образец		CaSO ₄ ICDD 37-1496		Ca ₃ (PO ₄) ₂ ICDD 70-2065		CaF ₂ ICCD 48-1298		Na ₆ Ca ₄ (SO ₄) ₆ F ₂ ICCD 27-1410		Ca ₈ Nd ₂ (PO ₄) ₆ O ₂ ICDD 32-175	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5.20	16			5.18	14						
4.70	7							4.70	20		
4.07	9			4.08	2					4.07	2
3.89	76	3.88	5	3.88	48			3.88	25	3.88	8
3.73	17			3.73	4						
3.51	70	3.50	100	3.51	3						
3.48	21							3.49	10		
3.45	29							3.45	80		
3.18	28			3.21	56					3.17	35
3.13	29	3.12	2	3.15	3			3.14	3		
3.11	16			3.12	2						
3.07	7			3.07	2			3.08	5	3.08	16
3.02	5			3.01	17						
2.89	89			2.91	100						
2.86	30	2.85	33	2.86	24						
2.81	61					2.80	50	2.81	100	2.81	20
2.78	41			2.78	7			2.78	50	2.78	100
2.76	7			2.76	2						
2.71	39							2.71	60	2.72	25
2.63	62			2.62	43			2.63	25	2.63	20
2.61	35					2.57	50				
2.53	10							2.52	5	2.53	7
2.33	18	2.33	18					2.35	3		
2.26	11			2.26	4			2.26	15		
2.21	16	2.21	20								
2.19	9	2.19	6								
2.09	9	2.09	6								
2.04	9									2.04	6
2.00	100					2.00	100				
1.94	21							1.94	10		
1.89	13									1.89	16
1.87	16	1.87	14							1.87	6
1.84	33					1.84	50	1.84	25		
1.80	11							1.80	15	1.80	30
1.78	13							1.78	5	1.78	9
1.75	18	1.75	6					1.75	5	1.75	10
1.72	23							1.72	10	1.72	12
1.65	9	1.65	13			1.65	5	1.64	5	1.64	9
1.63	15									1.63	3
1.56	9	1.57	3					1.58	2		
1.54	2									1.54	2
1.53	6	1.53	3							1.53	2
1.51	5							1.50	2	1.51	5

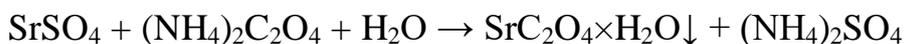
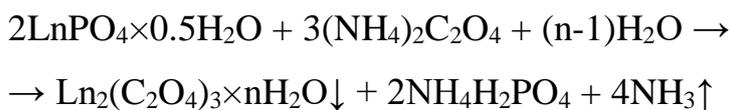
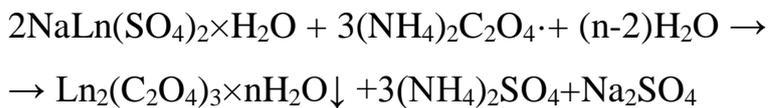
Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [186-188].

3.3.3. Гетерогенная конверсия сульфатного осадка, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму

Одним из важных этапов очистки первичного концентрата РЗЭ от примесей Si, F, Na, K, Al, Fe, P является метод гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ.

В работе осуществлена и исследована гетерогенная конверсия сульфатного осадка, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму в результате взаимодействия с 1.2-кратным избыточным количеством моногидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данная смесь была разбавлена дистиллированной водой в соотношении Ж:Т = 3:1. Полученную суспензию кипятили (температура около 100 °С) при ее интенсивном перемешивании в течение 4.5 часов. Конвертированный оксалатный осадок отфильтровали и промыли дистиллированной водой с целью удаления примесей растворимых солей, фильтрат упарили досуха и отобрали пробу для проведения фазового анализа.

В основе гетерогенной конверсии сульфатного осадка, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму лежат следующие химические превращения:

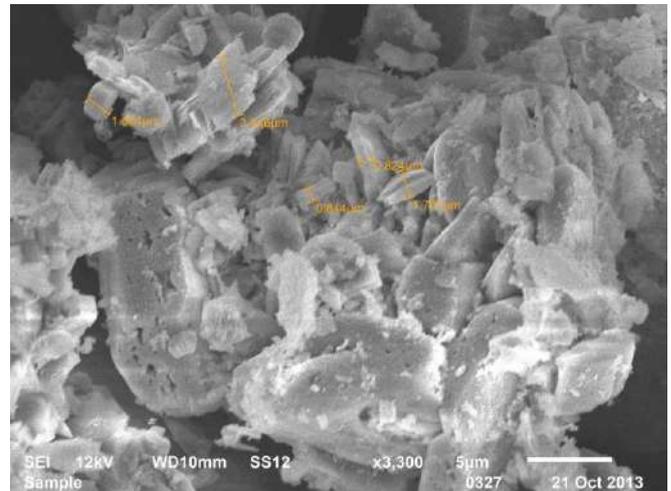
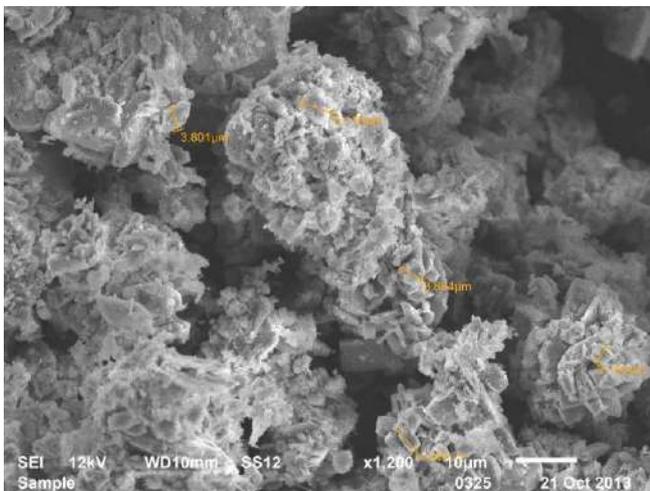


Рентгенофазовый анализ оксалатного осадка (таблица 17) обнаружил присутствие моногидрата оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в количестве до 74-78 масс. % и 7-9 масс.% $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ и менее 1 масс. % гексафторосиликата натрия. Оставшаяся часть оксалатного осадка (около 20 масс. %) представляет собой рентгеноаморфную фазу. Результаты рентгенофазового анализа образца оксалата кальция, содержащего РЗЭ, не обнаруживают дифракционных линий оксалатов лантаноидов. Вероятно, это явление обусловлено адсорбцией

высокодисперсной рентгеноаморфной фазы оксалатов РЗЭ на поверхности кристаллов гидратов оксалата кальция, как показано на рисунках 10-11.

Таблица 17 Результаты рентгенофазового анализа образцов осадков, содержащих РЗЭ

Оксалатный осадок, 20 °С		CaC ₂ O ₄ ×H ₂ O ICDD 20-0231		CaC ₂ O ₄ ×2.25H ₂ O ICDD 20-0233		Na ₂ [SiF ₆] ICDD 72-1115	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.23	5			6.21	100		
5.93	100	5.93	100				
5.80	30	5.79	30				
4.41	5			4.42	30	4.43	89
4.22	5					4.21	100
3.63	95	3.65	70				
3.30	5					3.33	83
2.95	40	2.96	45				
2.90	10	2.91	10				
2.84	10	2.84	10	2.80	65		
2.49	20	2.49	18				
2.35	30	2.35	30				
2.27	6	2.26	8			2.28	81
2.26	6	2.25	6				
2.12	3	2.13	2				
2.08	3	2.08	2				
1.98	10	1.98	10				
1.95	10	1.95	10				
1.93	6	1.93	8				
1.89	5	1.89	6				
1.86	4	1.86	4				
1.84	5	1.84	6				
1.82	5	1.82	6				
1.79	5	1.79	6			1.79	55
1.73	5	1.74	6				



Рисунки 10-11. Микроскопическое исследование образца оксалатного осадка.

Результаты химического анализа оксалатного осадка и упаренного фильтрата представлены в таблице 18. Согласно полученным результатам рентгеноаморфная фаза оксалатного осадка содержит около 16 масс. % оксалатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 17. Результаты химического анализа оксалатного осадка и упаренного фильтрата, масс. %

	Оксалат. осадок	Упарен. фильтрат	Метод анализа		Оксалат. осадок	Упарен. фильтрат	Метод анализа
Li	<0.00001	0.00044	МС, АЭ	Sn	<0.0002	<0.00002	МС
Be	<0.000003	0.0000093	МС	Sb	<0.00005	0.0000096	МС
B	<0.0004	<0.001	МС, АЭ	Te	<0.00003	<0.000007	МС
F	1.99	7.94	ИМ	Cs	<0.000002	0.0021	МС
Na	0.11	3.2	АЭ	Ba	0.0016	0.00034	МС, АЭ
Mg	<0.0007	0.0072	АЭ	La	0.96	0.0031	МС
Al	0.043	0.23	АЭ	Ce	2.4	0.0097	МС
Si	0.04	2.047	АЭ, ФМ	Pr	0.30	0.0015	МС
P	0.041	4.626	АЭ, ФМ	Nd	1.1	0.0064	МС
S	<0.1	10.4	АЭ, ГрМ	Sm	0.16	0.0012	МС
K	<0.002	0.18	АЭ	Eu	0.042	0.00034	МС
Ca	16.0	0.027	АЭ	Gd	0.11	0.0012	МС
Sc	<0.00006	<0.0003	МС, АЭ	Tb	0.011	0.00019	МС
Ti	<0.0004	0.024	МС, АЭ	Dy	0.039	0.0012	МС
V	<0.0001	0.0018	МС, АЭ	Ho	0.0048	0.00023	МС
Cr	<0.0008	<0.00007	МС, АЭ	Er	0.0070	0.00049	МС
Mn	0.00088	0.001	МС, АЭ	Tm	0.00040	0.000036	МС
Fe	<0.009	0.22	МС, АЭ	Yb	0.0013	0.0001	МС
Co	<0.00005	<0.000006	МС, АЭ	Lu	0.00010	0.0000068	МС
Ni	<0.0009	<0.0001	МС, АЭ	Hf	<0.00003	<0.00003	МС
Cu	<0.0004	0.0013	МС, АЭ	Ta	<0.00007	<0.00002	МС
Zn	<0.0008	0.031	МС, АЭ	W	<0.00003	<0.000008	МС
Ga	<0.0004	<0.00001	МС, АЭ	Re	<0.00002	<0.0000005	МС
As	<0.008	<0.0001	МС	Ir	<0.00002	<0.0000009	МС
Se	<0.006	<0.0002	МС	Pt	<0.00003	<0.0000008	МС
Rb	<0.0001	<0.0004	МС	Au	<0.00003	<0.000006	МС
Sr	0.43	0.001	МС, АЭ	Hg	<0.00002	<0.000003	МС
Y	0.1	0.0039	МС	Tl	<0.000008	<0.0000007	МС
Zr	<0.0003	0.00046	МС	Pb	0.0013	0.0007	МС
Nb	<0.0002	0.00033	МС	Bi	<0.00003	<0.000001	МС
Mo	<0.00009	0.000017	МС	Th	0.00093	0.00012	МС
Rh	<0.00006	<0.000007	МС	U	<0.00002	0.00007	МС
Pd	<0.00003	<0.000001	МС				
Ag	<0.00002	<0.000001	МС	Ln	5.236	0.0296	
Cd	<0.00002	<0.000003	МС	Ln₂O₃	6.132	0.0349	

В оксалатном осадке присутствует незначительное количество Na, менее 0.2 масс.%, которое полностью реализовано в образовании остаточного количества примеси $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. По причине отсутствия необходимого количества Na не происходит изоморфного включения катионов натрия и РЗЭ в кристаллическую решетку оксалата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ по гетеровалентной схеме замещения $\{\text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}\}$. Существенное отличие структурных типов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ препятствует данному гетеровалентному замещению. По данным химического анализа массовая доля фтора в оксалатном осадке составляет около 2 % и не снижается при его водной отмывке. Такое содержание фтора может свидетельствовать о наличии небольшого количества (4 масс.%) рентгеноаморфной фазы фторида кальция CaF_2 в полученном оксалатном осадке.

Рентгенофазовый анализ упаренного до сухого состояния осадка, полученного из фильтрата (таблица 19) обнаружил присутствие до 42 масс.% сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 17 масс.% дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а также 14 масс.% моногидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и 14 масс.% гексафторосиликата натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

В упаренном фильтрате присутствует около 6 масс.% $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ – продукта термического разложения среднего оксалата аммония:



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 способствует удалению из твердой фазы гексафторосиликата натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ по возможной схеме:

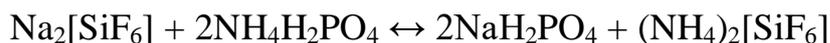
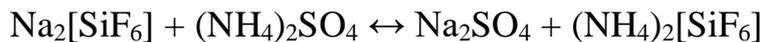
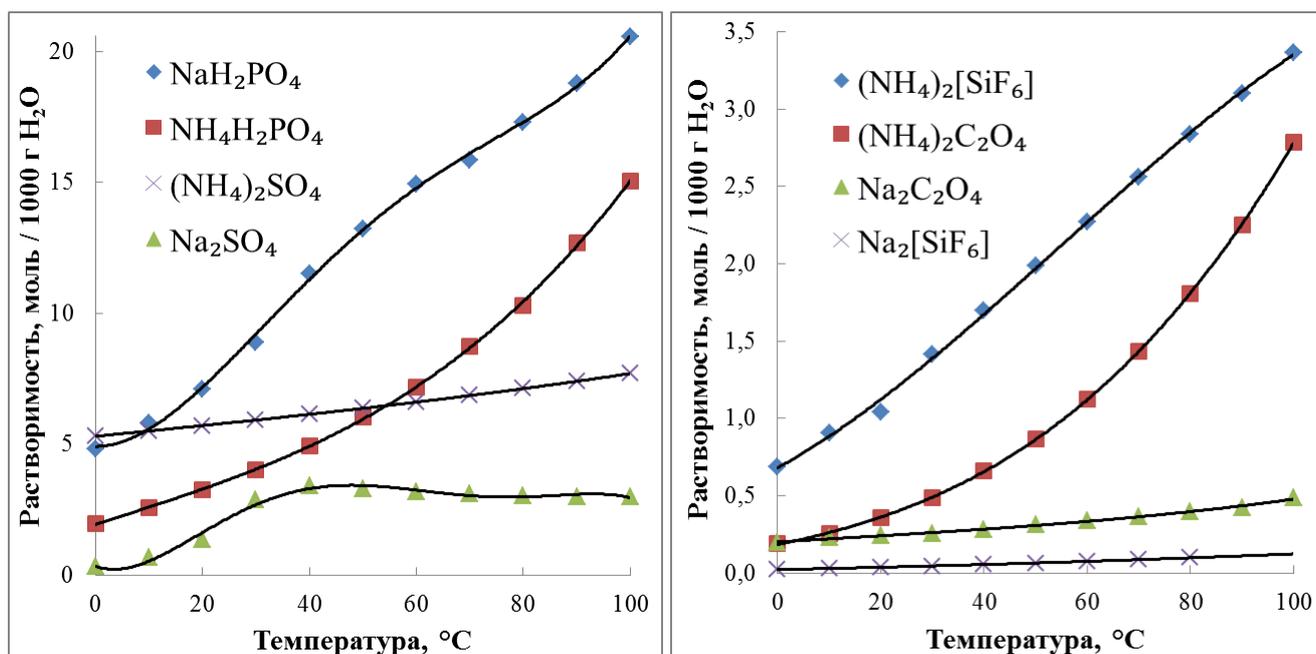


Таблица 19. Результаты рентгенофазового анализа образца упаренного фильтрата

Упаренный фильтрат, 20 °С		(NH ₄) ₂ SO ₄ ICDD 76-579		Na ₂ [SiF ₆] ICDD 75-984		NH ₄ H ₂ PO ₄ ICDD 37-1479		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ×H ₂ O ICDD 14-801		NH ₄ HC ₂ O ₄ ×H ₂ O ICDD 14-754	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.35	2							6.32	95		
6.20	11									6.20	75
5.64	2									5.62	10
5.34	56	5.32	11			5.32	100				
5.24	19	5.22	23								
5.06	2			5.07	47						
4.50	5	4.49	5								
4.45	16			4.43	62						
4.41	55	4.39	45								
4.35	100	4.34	100					4.33	10	4.32	10
4.23	13			4.23	35						
4.16	2									4.13	10
3.96	2	3.97	1								
3.90	33	3.89	32								
3.81	4							3.80	70		
3.76	30					3.75	55	3.74	10		
3.55	2							3.56	16		
3.46	8							3.44	16	3.45	35
3.34	17			3.34	42	3.35	1				
3.27	2	3.26	1					3.26	60	3.30	5
3.19	3									3.17	15
3.15	29	3.14	18					3.16	4		
3.13	24	3.12	19								
3.08	43					3.08	85				
3.06	60	3.05	30	3.06	13	3.07	90	3.06	95		
3.01	19	3.00	27								
3.00	26	2.99	27							3.00	100
2.91	6			2.90	1					2.90	40
2.86	5	2.84	1					2.86	60		
2.79	2	2.78	1								
2.71	6	2.70	5							2.70	5
2.67	14					2.66	20	2.67	100		
2.66	10	2.66	7			2.65	20				
2.62	4	2.61	4								
2.60	4							2.61	50		
2.58	3							2.59	45		
2.55	4			2.56	10					2.56	35
2.52	11	2.52	9	2.53	5						
2.48	2	2.48	1								
2.46	1							2.45	35		
2.43	1							2.43	25		
2.40	5	2.40	2			2.39	10				
2.38	6	2.37	1			2.37	9	2.37	25	2.38	30
2.33	12	2.32	8								
2.32	8	2.32	14							2.31	5
2.28	18			2.29	100						
2.26	2					2.26	6				
2.25	3					2.26	6			2.25	25

По данным химического и рентгенофазового анализа образца упаренного фильтрата, в процессе конверсии в жидкую фазу переходит до 10-15 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Увеличение концентраций данных солей в жидкой фазе способствует повышению растворимости $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в результате в результате образования хорошо растворимых солей NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$. Повышение температуры до $100\text{ }^\circ\text{C}$ способствует удалению $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. 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 небольшого количества малорастворимой примесной фазы 4 масс. % CaF_2 .

На рисунках 12-13 представлены температурные зависимости растворимостей солей аммония и натрия образующихся в процессе конверсии в жидкой фазе. Значения растворимостей данных солей рассчитаны в единицах моляльности [моль / 1000 г H_2O] на основе справочных данных [180].



Рисунки 12-13. Растворимости солей в воде в зависимости от температуры.

Избыток оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ не оказывает влияние на химические равновесия, так как соответствующий оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ малорастворим в воде, по сравнению с хорошо растворимыми соединениями Na_2SO_4 и NaH_2PO_4 . В результате выполненного эксперимента, установлена возможность простой и эффективной очистки твердой фазы, содержащей РЗЭ, от

примеси гексафторосиликата натрия. Отделение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ другими способами представляется менее эффективным и более трудоемким.

В результате оксалатной конверсии твердая фаза, содержащая РЗЭ, освобождается от примесей соединений Al, Ti, Mn, Fe, Th и U. По мере протекания гетерофазных превращений жидкая фаза окрашивается в желто-зеленый цвет. Примесные элементы с компонентами жидкой фазы образуют прочные, хорошо растворимые сульфатные, фосфатные и оксалатные комплексные соединения с характерной для них окраской.

В процессе конверсии сульфатного осадка-шлама в оксалатную форму, до 98 % присутствовавшего $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, переходит в жидкую фазу (таблица 17). Редкоземельные элементы практически не переходят в жидкую фазу, потери РЗЭ в результате конверсии составляют менее 1 %. При этом суммарное содержание РЗЭ в твердой фазе оксалатного осадка повышается на 36 % с 4.5 до 6.1 масс. % в пересчете на оксиды. Полученные положительные результаты имеют значение при дальнейшем концентрировании РЗЭ.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [189-191].

3.4. Разделение оксалатов кальция и редкоземельных элементов с использованием термической обработки

3.4.1. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения смеси оксалатов кальция и РЗЭ

В представленной работе впервые рассматривается термическое разложение смеси оксалатов кальция и РЗЭ, полученных в результате оксалатной конверсии сульфатных осадков ЭФК. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов выполнены на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в режиме ТГ-ДСК в динамическом потоке воздуха (30 мл/мин) при постоянной скорости нагрева 1 °С /мин в интервале температур 20-1400 °С. Образцы оксалатов массой приблизительно 8-10 мг помещали в корундовый тигель и нагревали. Выявленные эндо- и экзотермические эффекты (экстремумы на кривой ТГ-ДСК) отнесены к соответствующим фазовым превращениям. Отжиг образцов проводили при соответствующих температурах в течение 1 часа и определяли их фазовый состав.

Образец оксалата кальция с примесью оксалатов РЗЭ был получен с помощью оксалатной конверсии осадка сульфата кальция, который был выделен из экстракционной фосфорной кислоты, содержащей РЗЭ. Рентгенофазовый и химический анализ осадка оксалата кальция, содержащего РЗЭ, обнаружил присутствие следующих фаз: 74-78 масс.% $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ICDD 20-231, 7-9 масс.% $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times 2.25\text{H}_2\text{O}$ ICDD 20-23 масс.% и 13-16 масс.% рентгеноаморфной фазы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты оксалатов кальция и РЗЭ имеет следующие основные стадии термического разложения на воздухе:

- 1). обезвоживание оксалатов кальция и РЗЭ
- 2). окисление безводных оксалатов кальция и РЗЭ на воздухе:
- 3). разложение карбонатов кальция и РЗЭ

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 РЗЭ на воздухе сопровождаются экзотермическими эффектами.

Результаты синхронных ТГ-ДСК исследований термического разложения на воздухе образцов оксалата кальция с примесью оксалатов РЗЭ представлены на рисунке 14.

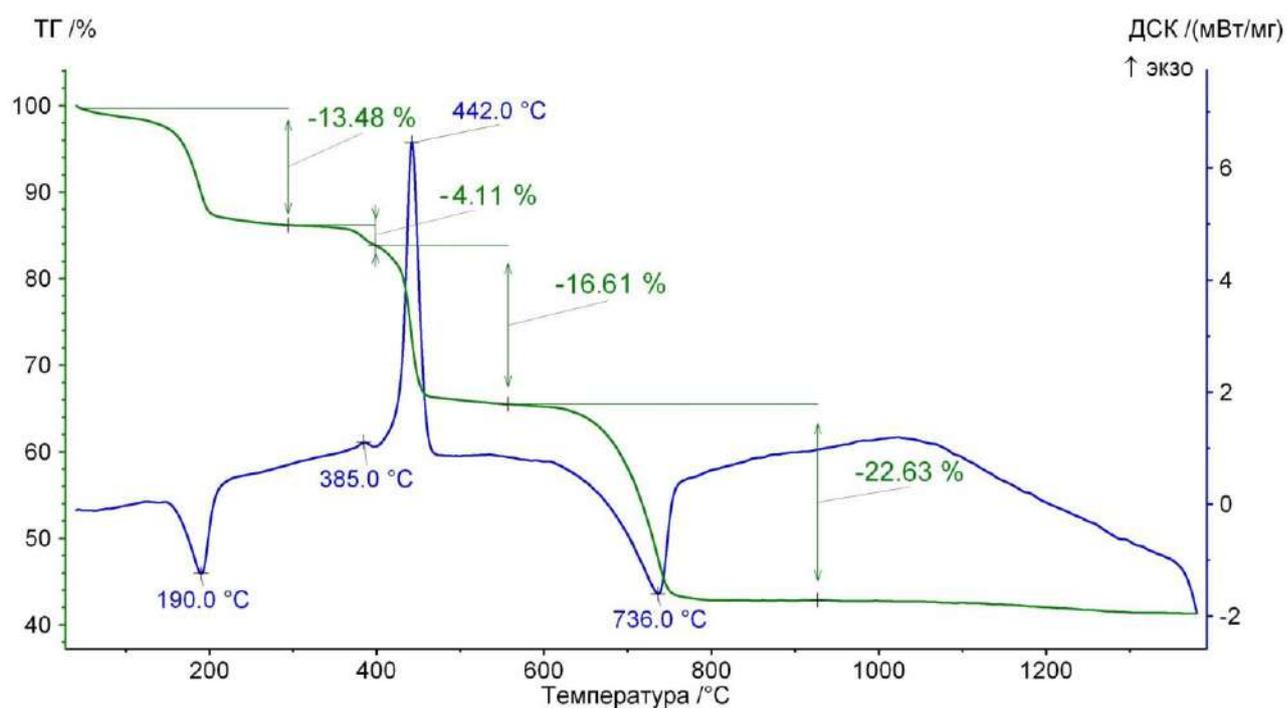


Рисунок 14. Термограмма совместного разложения оксалатов кальция и РЗЭ

Образец оксалата кальция с примесью оксалатов РЗЭ имеет термограмму разложения, похожую на термограмму разложения чистого соединения $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Появление небольшого экзотермического пика при температуре 385 °C и соответствующего перегиба на кривой ТГ указывает на присутствие оксалатов РЗЭ в образце.

Образец оксалата кальция с примесью оксалатов РЗЭ был отожжен при температуре 125 °C на воздухе. Согласно рентгенофазовому анализу данный образец сохраняет структуру $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-231). Дифракционные линии $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times 2.25\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-0233) на рентгенограмме не были обнаружены.

Полная дегидратация образца оксалата кальция, содержащего примеси оксалатов РЗЭ происходит при температуре 190 °C, которая соответствует

температуре дегидратации чистого $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Эндотермический эффект при температуре 190 °С сопровождается значительной потерей массы 13.48 % и соответствует теоретическому расчету общей потери кристаллогидратной воды всех трех исходных форм оксалатов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times 2.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (теор. 14.40 %).

Процесс окисления смеси безводных оксалатов РЗЭ до оксидов в присутствии безводного оксалата кальция завершается при температуре 385 °С и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом на кривой ДСК и потерей массы 4.11% (теор. 3.89%), как показано на рисунке 14.

Следующий наиболее сильный экзотермический эффект при температуре 442° С соответствует окислению безводного оксалата кальция с образованием карбоната кальция и сопровождается потерей массы 16.61% (теор. 15.71%). Окисление безводного оксалата кальция до карбоната на воздухе в присутствии оксидов РЗЭ происходит при температуре 442 °С, достаточно близкой к температуре разложения чистого оксалата кальция (460 °С).

Суммарная потеря массы при разложении оксалатов РЗЭ и кальция составляет 20.72% и близка к теоретическому значению 19.6%.

На рентгенограмме отожжённого при температуре 550 °С на воздухе (таблица 20) образца оксалата кальция, содержащего оксалаты РЗЭ, присутствуют дифракционные линии CaCO_3 (кальцит, пространственная группа R3c), а также индивидуальных оксидов РЗЭ цериевой группы La_2O_3 , Nd_2O_3 – (пространственная группа Ia3) и CeO_2 , Pr_6O_{11} – (пространственная группа Fm3m).

Таблица 20. Рентгенофазовый анализ образца CaCO_3 с примесью оксидов РЗЭ

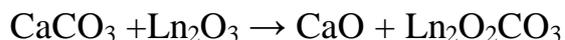
Образец		CaCO_3 ICDD 05-0586		La_2O_3 ICDD 22-0369		Nd_2O_3 ICDD 21-0579		Pr_6O_{11} ICDD 06-0329		CeO_2 ICDD 34-394	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
3.854	9	3.860	12								
3.244	3			3.267	100						
3.202	8					3.198	100				
3.162	12							3.154	100		
3.123	4									3.123	100
3.040	100	3.035	100								
2.850	1	2.845	3								
2.824	2			2.830	35						
2.768	2					2.770	60				
2.735	3							2.734	35		
2.704	1									2.706	30
2.492	13	2.495	14								
2.285	17	2.285	18								
2.093	16	2.095	18								
1.9949	2			2.001	40						
1.9557	4					1.9574	70				
1.9317	11	1.9270	5					1.9336	50		
1.9188	16	1.9130	17							1.9135	52
1.8782	18	1.8750	17								
1.7001	1			1.7006	25						
1.6651	3			1.6676	10	1.6686	65				
1.6498	3							1.6486	40		
1.6263	3	1.6260	4					1.6327	6	1.6318	42
1.6033	7	1.6040	8								
1.5240	5	1.5250	5								
1.5139	2	1.5180	4								
1.4741	2	1.4730	2								
1.4395	5	1.4400	5								
1.4282	2	1.4220	3								
1.3894	1					1.3839	10				
1.3712	2							1.3667	8		
1.3581	1	1.3560	1							1.3531	8
1.3415	1	1.3390	2								
1.2986	2	1.2970	2	1.2969	10						
1.27850	1	1.2840	1	1.2650	10	1.2699	18				
1.2472	2	1.2470	1			1.2380	10	1.2546	14		
1.2390	2	1.2350	2					1.2231	10	1.2415	14
1.1823	2	1.1795	3							1.2101	8
1.1536	3	1.1538	3								

Карбонат кальция, содержащий примеси оксидов РЗЭ, подвергается термическому разложению при температуре 736 °С с образованием соответствующего оксида. Присутствие фаз оксидов РЗЭ снижает температуру разложения CaCO_3 с 875 до 736 °С. Разложение CaCO_3 при температуре 736 °С сопровождается потерей массы 22.63% и удовлетворительно согласуется с

теоретическим расчетом (24.45 %). Незначительные различия экспериментальных и соответствующих теоретических значений потери масс могут объясняться условиями проведения эксперимента, в частности достаточно высокой (10 град/мин) скоростью нагревания исследуемого образца.

Суммарная потеря массы при совместном разложении кристаллогидратов оксалатов кальция и РЗЭ с образованием оксидов достигает 56.83 масс.% и согласуется с теоретическим значением 59.35 масс. %.

Препятствие к образованию твердого раствора оксидов РЗЭ и сохранение индивидуальных фаз оксидов РЗЭ в присутствии CaCO_3 можно объяснить проявлением химической активности оксидов La и Nd и их тенденции к образованию оксокарбонатов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Оксиды и гидроксиды La и Nd активно реагируют с CO_2 с образованием оксокарбонатов $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, поэтому присутствие La_2O_3 и Nd_2O_3 способствует удалению углекислого газа из карбоната кальция по следующей схеме:



Термическое разложение оксалатов церия и празеодима на воздухе сопровождается образованием CeO_2 и Pr_6O_{11} без промежуточной стадии образования оксокарбонатов. Нами установлено, что наличие CeO_2 способствует разложению всех оксалатов РЗЭ с образованием смеси оксидов Ln_2O_3 . Оксиды церия и празеодима не принимают заметного участия в дальнейшем разложении CaCO_3 , так как не способны к поглощению CO_2 . Промежуточные фазы рентгеноаморфных оксокарбонатов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ разлагаются до оксидов Ln_2O_3 в интервале температур 600-700 °С, как показано в таблице 21.

Таблица 21. Температуры разложения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ на воздухе

Ln	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er
T, °C	710	680	630	620	660	650	670	600

Предполагаемые процессы образования и разложения оксокарбонатов лантаноидов и карбоната кальция протекают в достаточно широком температурном интервале 600- 736 °С, которые завершаются эндотермическим эффектом разложения CaCO_3 . В интервале температур 442-600 °С методами

рентгенофазового анализа не установлено образование оксокарбонатов лантана и неодима, а также оксида кальция. При более высокой температуре отжига ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается разложение CaCO_3 с образованием CaO и твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 , что согласуется с результатами наших исследований. Фазы оксидов Ln_2O_3 способны инициировать термическое разложение карбоната кальция до оксида кальция при более низкой температуре. Вероятный механизм данного процесса обусловлен формированием и разложением промежуточных фаз оксокарбонатов РЗЭ.

В таблице 22 приведены результаты рентгенофазового анализа отожженного температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образца оксалата кальция, содержащего оксалаты РЗЭ. Образец представлен двумя фазами: 80 масс.% CaO и 20 масс. % твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 , которые кристаллизуются в кубической сингонии ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). На представленной рентгенограмме не наблюдается смещения линий фазы CaO (ICDD 48-1467), поэтому, можно предположить, что при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ не происходит образования твердого раствора на основе структуры CaO . Совместное термическое разложение оксалатов кальция и РЗЭ завершается формированием отдельной фазы CaO и фазы твердого раствора оксидов РЗЭ.

Таблица 22. Результаты рентгенофазового анализа образца, содержащего оксид кальция и твердый раствор оксидов РЗЭ

Исследуемый образец		Твердый раствор оксидов РЗЭ			CaO, ICDD 48-1467		
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

В зависимости от продуктов, образующихся в процессе разложения оксалатов на воздухе, термические превращения кристаллогидратов оксалатов подразделяют на три этапа: обезвоживание, окисление и декарбонирование. Формирование конечной оксидной фазы связано с особенностями образования и роста кристаллов промежуточных продуктов и их взаимодействием в процессе термообработки.

Обезвоживание смеси кристаллогидратов оксалатов кальция и РЗЭ происходит одновременно при температуре 190 °С. Присутствие значительного количества гидрата оксалата церия(III) в образце также способствует одностадийной дегидратации смеси оксалатов кальция и РЗЭ.

Результаты совмещенных ТГА / ДСК / РФА исследований подтверждают наличие 2-х последовательных этапов на стадии разложения безводных оксалатов РЗЭ и кальция, соответственно, с образованием фаз оксидов РЗЭ и фазы карбоната кальция. Составляющие смесь оксалаты кальция и РЗЭ сохраняют индивидуальность в обезвоженной смеси.

При отжиге на воздухе процесс разложения оксалатов РЗЭ до оксидов (за исключением оксалата церия) сопровождается образованием промежуточных фаз карбонатов и оксокарбонатов РЗЭ. В исследуемых образцах присутствует большое количество оксалата церия, поэтому термическое разложение изоморфной смеси оксалатов РЗЭ на воздухе происходит в одну стадию с формированием смеси оксидов РЗЭ.

В результате выполненной работы установлено, что в процессе отжига при температуре выше 442 °С образца оксалата кальция, содержащего оксалаты РЗЭ, образуется кальцит CaCO_3 , который препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует их кристаллизации в виде индивидуальных фаз La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 . Образование других кристаллических модификаций CaCO_3 не выявлено в данном исследовании.

Повышение температуры выше 736 °С сопровождается разложением карбоната кальция с образованием отдельных фаз CaO и твердого раствора

оксидов лантаноидов. Присутствие фаз оксидов РЗЭ в смеси снижает температуру разложения CaCO_3 с 875 до 736 °С.

Полученные результаты физико-химического исследования совместного разложения оксалатов кальция и РЗЭ обобщены в таблице 23.

Таблица 23 . Этапы совместного термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ

Стадии термического разложения	Температурный интервал, °С	Потеря массы %	
		Экперим.	Теор.
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: $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2\uparrow$ $6\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 36\text{CO}_2\uparrow$ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2\uparrow$ $2\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \rightarrow 2\text{Ln}_2\text{O}_3 + 9\text{Pr}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2\uparrow$, где Ln = La, Nd, Sm;	375-385	4.11	3.89
Окисление оксалата кальция на воздухе: $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2\uparrow$ $2\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 3\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2\uparrow$ $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2$ $3\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	390-442	16.61	15.71
Разложение карбоната кальция: $\text{CaCO}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2\uparrow$, где Ln = La, Nd, Sm;	650-736	22.63	24.45

Термообработка оксалата кальция, содержащего оксалаты РЗЭ, при температуре 450 °С может являться перспективным способом выделения и концентрирования РЗЭ в виде оксидов. Предварительная очистка оксалатного концентрата РЗЭ от соединений кальция перед термической обработкой может способствовать формированию твердого раствора оксидов РЗЭ.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [192-193].

3.4.2. Разделение оксидов РЗЭ и кальция с использованием растворов сахарозы, глицерина и тяжелых органических жидкостей

Оксид кальция находит широкое применение в химическом производстве: получение гидроксида и силиката кальция для строительства, поглощения CO_2 , SO_2 и H_2O из дымовых газов. Для создания дешевого огнеупорного материала на основе CaO часто применяют добавки редкоземельных оксидов с целью улучшения термической устойчивости и стабилизации кристаллической структуры оксида кальция. Поэтому актуальной научной задачей является исследование разделения фаз CaO и Ln_2O_3 (в основном $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr}$ и Nd) различными физико-химическими методами. В представленной работе исследована возможность разделения оксидов РЗЭ и CaO .

Образец оксида кальция, содержащий 15.12 масс. % оксидов лантаноидов, получен в результате термической обработки смеси оксалатов кальция и лантаноидов при температуре 1000 °С. Химический состав полученного образца представлен в таблице 24. Содержание РЗЭ и Ca в исследуемом образце определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (SkyRay EDXRF 3600). Рентгенофазовый анализ образцов выполнен с помощью фокусирующей камеры-монокроматора G670 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение).

Таблица 24. Результаты химического анализа исследуемых образцов, масс. %

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
CaO	74.3	Nd_2O_3	3.09	Ho_2O_3	0.0132
CaF_2	9.04	Sm_2O_3	0.447	Er_2O_3	0.0193
Y_2O_3	0.306	Eu_2O_3	0.117	Tm_2O_3	0.0011
La_2O_3	2.71	Gd_2O_3	0.305	Yb_2O_3	0.0036
CeO_2	7.10	Tb_2O_3	0.0311	Lu_2O_3	0.0003
Pr_6O_{11}	0.872	Dy_2O_3	0.108	$\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3$	15.12

Разделение смеси CaO и оксидов РЗЭ можно осуществить на основе существенного различия в значениях плотности данных соединений. Наиболее существенное различие наблюдается для CaO (3.345 г/см³) и CaF_2 (3.181 г/см³), с одной стороны, и оксидов Y , La-Lu (5.031, 5.956-9.424 г/см³) с другой стороны (таблица 25). Согласно результатам рентгенофазового анализа (таблица 22)

оксиды кальция и РЗЭ образуют две отдельных фазы. При этом оксиды редкоземельных элементов образуют твердый раствор на основе структуры CeO_2 .

Таблица 25. Значения плотностей исследуемых соединений

Соединение	Плотность г/см ³	Простр. группа	ICDD	Соединение	Плотность г/см ³	Простр. группа	ICDD
CaF_2	3.181	Fm3m	35-0816	Eu_2O_3	7.283	Ia3	12-0393
CaO	3.345	Fm3m	04-0777	Gd_2O_3	7.616	Ia3	12-0797
Y_2O_3	5.031	Ia3	25-1200	Tb_2O_3	7.869	Ia3	23-1418
La_2O_3	5.956	Ia3	22-0369	Dy_2O_3	8.167	I213	10-0059
CeO_2	7.216	Fm3m	34-0394	Ho_2O_3	8.413	I213	10-0194
Pr_6O_{11}	6.911	Fm3m	06-0329	Er_2O_3	8.658	I213	08-0050
PrO_2	7.326	Fm3m	24-1006	Tm_2O_3	8.884	I213	10-0350
Nd_2O_3	6.590	Ia3	21-0579	Yb_2O_3	9.212	Ia3	18-1463
Sm_2O_3	7.100	Ia3	15-0813	Lu_2O_3	9.424	Ia3	12-0728

Использование органических галогенсодержащих тяжелых жидкостей (дийодметан CH_2I_2 3.325 г/см³), инертных по отношению к оксидам кальция и лантаноидов, можно применять с целью разделения данных соединений.

Образцы, содержащие оксиды кальция и РЗЭ, тщательно измельчали в агатовой ступке и интенсивно перемешивали с тяжелой жидкостью CH_2I_2 (Ж:Т = 10:1) в течение 3 ч в делительной воронке. Предварительную очистку дийодметана от примесей I_2 и H_2O выполнили с помощью перемешивания с порошком Cu и CaSO_4 , соответственно. С целью предотвращения гидролитического расщепления CH_2I_2 и образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ процесс осуществляли в боксе над P_2O_5 при температуре около 15 °С.

Фазы CaO и CaF_2 обладают плотностью, близкой к плотности CH_2I_2 , поэтому данные соединения должны находиться во взвешенном состоянии в этой тяжелой жидкости. По истечении 24 ч нами обнаружено формирование 3-х слоев в дийодметане: осадка легкой фракции, прозрачной жидкой фазы и осадка тяжелой фракции. Отфильтрованные образцы промывали небольшим количеством ксилола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ и высушивали при температуре 120 °С в течение 3 часов для удаления органических веществ. Спектры рентгеновской флуоресценции исследуемых образцов представлены на рисунках 15-16. Тяжелая фракция обогащается оксидами РЗЭ цериевой группы, а легкая фракция содержит преимущественно CaO и CaF_2 . Установлено частичное разделение фаз, поскольку

в рентгеновском спектре образца тяжелой фракции интенсивность линий $\text{CaK}_{\alpha 1,2}$ и $\text{CaK}_{\beta 1,3}$ в диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в 1.5 раза меньше, чем для соответствующей легкой фракции, как показано на рисунке 15. В результате содержание оксидов РЗЭ увеличивается в 2.5 раза.

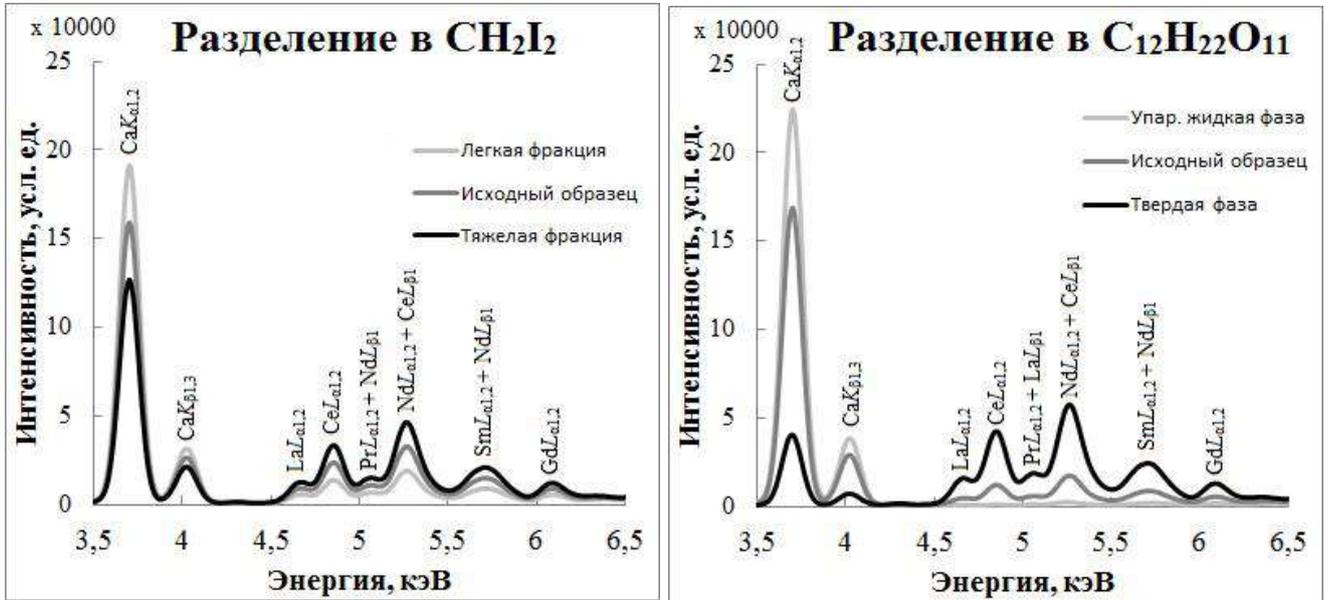
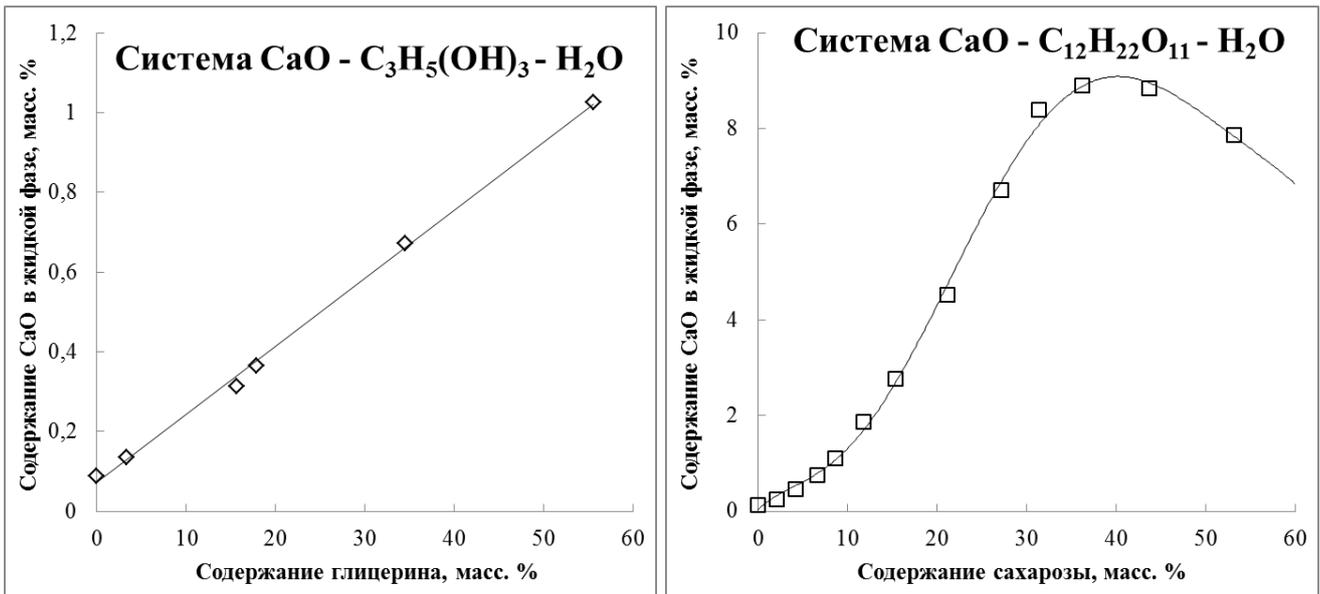


Рисунок 15-16. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении смеси CaO и Ln_2O_3 в диодметане CH_2I_2 и в водном 35 масс. % растворе сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Процесс разделения оксидов кальция и РЗЭ нами предложено осуществлять в водных растворах глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Глицераты РЗЭ являются неустойчивыми соединениями, которые полностью разлагаются в водных растворах, в отличие от устойчивых и хорошо растворимых соединений – глицерата и сахарата кальция. На основе справочных данных [180] нами были построены кривые растворимости CaO в водных растворах глицерина (рисунок 17) и сахарозы (рисунок 18) при температуре 25 °С.



Рисунки 17-18. Растворимость оксида кальция в водных растворах глицерина и сахарозы при температуре 25 °С

Растворимость оксида кальция в глицерине линейно возрастает при увеличении содержания C₃H₅(OH)₃. В растворе C₁₂H₂₂O₁₁ растворимость CaO имеет максимум при 35 масс. % содержания сахарозы в жидкой фазе. В 40-50 масс. % растворах глицерина и сахарозы растворимость оксида кальция в 10 и 100 раз выше, чем в воде. При нагревании растворов C₃H₅(OH)₃ и C₁₂H₂₂O₁₁ растворимость CaO снижается. Поскольку содержание CeO₂ в исследуемом образце является максимальным (около 50 % от суммы РЗЭ), отожженные оксиды РЗЭ образуют твердый раствор (таблица 22) на основе структуры оксида церия (IV), обладающего чрезвычайно низкой растворимостью в воде. Это предполагает принципиальную возможность отделения оксидов РЗЭ от CaO в растворах глицерина или сахарозы при комнатной температуре.

Обработку образца, содержащего CaO и Ln₂O₃, осуществляли 35 масс. % раствором C₁₂H₂₂O₁₁, взятым с 10 % избыточным количеством, в течение 3 ч с последующей фильтрацией. При более низком или высоком содержании сахарозы растворимость CaO снижается. Состав полученных образцов жидкой и твердой фаз определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Спектры рентгеновской флуоресценции исследуемых образцов представлены на рисунке 16. Жидкая фаза насыщается CaO и практически не содержит лантаноидов.

Оксиды РЗЭ цериевой группы остаются в твердой фазе. На рентгеновском спектре образца твердой фазы интенсивность линий $\text{CaK}_{\alpha 1,2}$ и $\text{CaK}_{\beta 1,3}$ в диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в 4 раза меньше, чем для соответствующей жидкой фазы. В результате содержание оксидов РЗЭ увеличивается в 3 раза.

Присутствие труднорастворимой примесной фазы CaF_2 не позволяет полностью отделить кальций. Рентгенофазовый анализ полученного образца (таблица 26) подтвердил наличие CaF_2 и твердого раствора оксидов РЗЭ в виде отдельных фаз.

Таблица 26. Результаты рентгенофазового анализа образца, полученного после разделения оксидов кальция и РЗЭ в растворе сахарозы

Исследуемый образец		Твердый раствор оксидов РЗЭ			CaF_2 , ICDD 35-0816		
d, Å	I, %	d, Å	I, %	h k l	d, Å	I, %	h k l
3.184	100	3.160	100	1 1 1			
3.169	26				3.154	92	1 1 1
2.757	31	2.756	30	2 0 0	2.731	1	2 0 0
1.9494	50	1.9394	38	2 2 0			
1.9395	25				1.9316	100	2 2 0
1.6624	39	1.6535	28	3 1 1			
1.6540	9				1.6471	33	3 1 1
1.5918	7	1.5767	5	2 2 2	1.5771	1	2 2 2
1.3783	6	1.3724	5	4 0 0			
1.3712	3				1.3656	10	4 0 0
1.2641	11	1.2612	5	3 3 1			
1.2585	2				1.2533	9	3 3 1
1.2326	8	1.2259	9	4 2 0			

В результате выполненных исследований установлено, что разделение CaO и оксидов РЗЭ, можно осуществить в тяжелой жидкости дийодметане CH_2I_2 ($\rho = 3.325 \text{ г/см}^3$) и в водном 35 масс. % растворе сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Обнаружена возможность частичного разделения фаз оксидов Ca и Ln с использованием тяжелой жидкости. Обработка раствором сахарозы приводит к полному удалению CaO в жидкую фазу, а в осадке остаются оксиды лантаноидов.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [194-195].

3.4.3. Получение сульфатного и оксидного концентратов РЗЭ из смеси карбоната кальция и оксидов лантаноидов

Карбонат кальция широко используются в химическом производстве. Продукты термического разложения CaCO_3 (оксид кальция и углекислый газ) находят применение в производстве карбида кальция, очистки сахарозы и получения соды по методу Сольве. Высокая температура разложения CaCO_3 883°C требует значительных материальных и энергетических затрат. Поиск методов ее снижения является актуальной научной задачей.

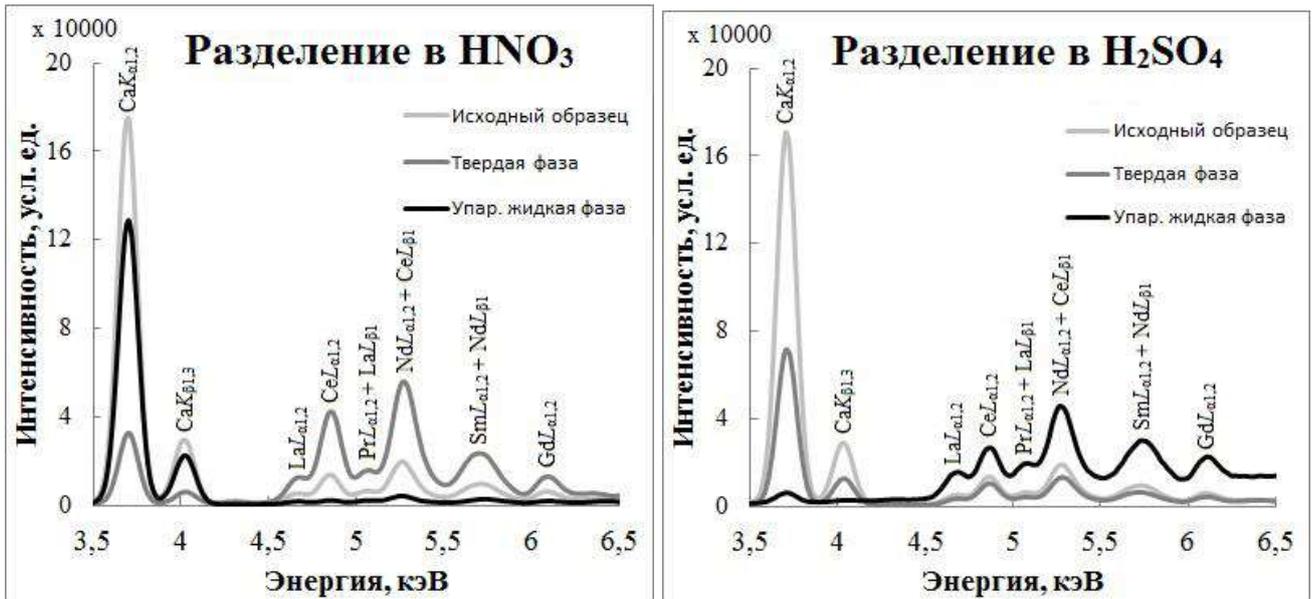
В представленной работе исследована возможность отделения РЗЭ от соединений кальция (CaCO_3) с получением концентратов лантаноидов. Содержание РЗЭ и Ca в исследуемых образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (SkyRay EDXRF 3600). Оксалатные прекурсоры были получены в результате гетерогенной конверсии осадка сульфата кальция, выделенного из экстракционной фосфорной кислоты, содержащей примеси лантаноидов [3-4]. Образец карбоната кальция, содержащий 9.52 масс. % оксидов РЗЭ, получен в результате термической обработки смеси оксалатов кальция и лантаноидов при температуре 550°C . Химический состав полученного образца представлен в таблице 27.

Таблица 27. Результаты химического анализа исследуемых образцов, масс. %

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
CaCO_3	83.5	Nd_2O_3	1.94	Ho_2O_3	0.0083
CaF_2	5.69	Sm_2O_3	0.281	Er_2O_3	0.0121
Y_2O_3	0.192	Eu_2O_3	0.0737	Tm_2O_3	0.0007
La_2O_3	1.71	Gd_2O_3	0.192	Yb_2O_3	0.0022
CeO_2	4.47	Tb_4O_7	0.0196	Lu_2O_3	0.0001
Pr_6O_{11}	0.549	Dy_2O_3	0.0678	$\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3$	9.52

Процесс разделения соединений кальция и РЗЭ можно осуществить с помощью азотнокислотной обработки образцов, содержащих фазы оксидов РЗЭ и CaCO_3 . Образцы обрабатывали разбавленным 5 масс. % раствором HNO_3 , взятым с 10 % избыточным количеством, в течение 30 мин с последующей фильтрацией. Состав образцов жидкой и твердой фаз определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа. На рисунке 19 представлены спектры рентгеновской

флуоресценции исследованных образцов. Твердая фаза обогащается РЗЭ цериевой группы. Интенсивность линий $\text{CaK}_{\alpha 1,2}$ и $\text{CaK}_{\beta 1,3}$ в диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в рентгеновских спектрах образцов упаренных жидких фаз в 5-7 раз меньше, чем для соответствующей твердой фазы. Присутствие труднорастворимой примесной фазы CaF_2 не позволяет полностью отделить кальций.

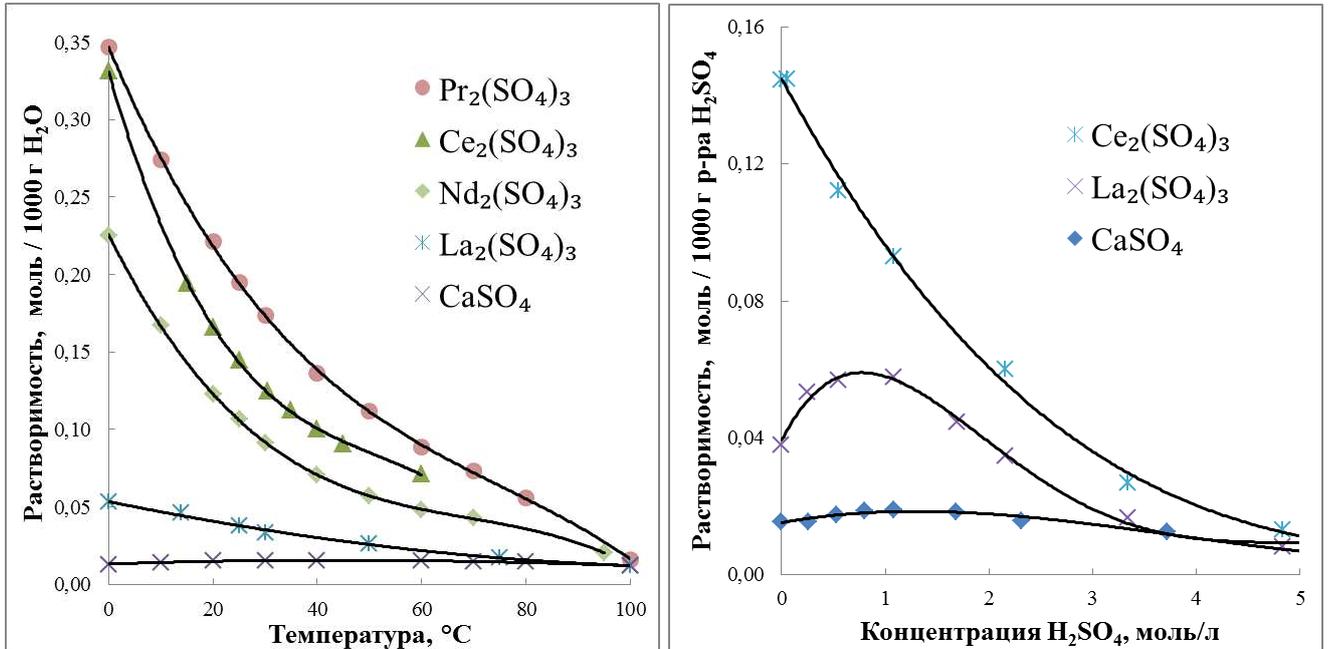


Рисунки 19-20. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении смеси CaCO_3 и Ln_2O_3 в растворе HNO_3 и в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Отожженный оксид церия(IV) имеет низкую растворимость в разбавленных минеральных кислотах. Благодаря уменьшению растворимости отожженных оксидов РЗЭ, практически вся фаза CaCO_3 переходит в раствор вследствие образования хорошо растворимой соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, что обеспечивает получение оксидного концентрата РЗЭ цериевой группы.

Разделение соединений кальция и РЗЭ также можно осуществить в результате отжига оксалатных прекурсоров при температуре 450-600 °С с помощью сернокислотной обработки образцов, содержащих CaCO_3 и оксиды РЗЭ. На основе справочных данных [180] построены кривые растворимости сульфатов Ca, La, Ce, Pr и Nd в зависимости от температуры (рисунок 21) и концентрации H_2SO_4 (рисунок 22). Значения растворимостей нами пересчитаны в единицы моляльности [моль / 1000 г растворителя]. В интервале температур 0-20 °С

сульфаты РЗЭ обладают более высокой растворимостью по сравнению с сульфатом кальция: сульфат Pr в 15-27 раз, сульфат Ce в 11-26 раз, сульфат Nd в 8-17 раз, сульфат La в 3-4 раза. Это свидетельствует о принципиальной возможности фракционного разделения РЗЭ и кальция в виде сульфатов при комнатной температуре.

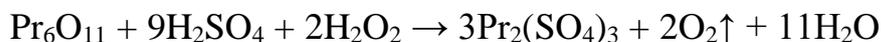
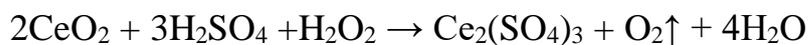


Рисунки 21-22. Растворимость сульфатов РЗЭ и кальция в воде в зависимости от температуры и концентрации H₂SO₄ при температуре 25 °С

В присутствии небольшого избытка серной кислоты (0.5-1.0 моль/л) растворимость сульфатов РЗЭ увеличивается. Поэтому обработку образца, содержащего CaCO₃ и Ln₂O₃, осуществляли раствором 1 моль/л H₂SO₄, взятым с 10 % избыточным количеством, в течение 30 мин с последующей фильтрацией. При более высоком содержании H₂SO₄ растворимость сульфатов РЗЭ и кальция существенно снижается. Самопроизвольное восстановление CeO₂ и Pr₆O₁₁ в растворе H₂SO₄ протекает достаточно медленно (72 ч) и сопровождается окислением воды:



Чтобы ускорить восстановление высших окислов редкоземельных элементов (10 мин) в сернокислотный раствор внесли стехиометрическое количество пероксида водорода:



Состав полученных образцов жидкой и твердой фаз определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Спектры рентгеновской флуоресценции исследованных образцов представлены на рисунке 20. Жидкая фаза обогащается РЗЭ цериевой группы, и практически не содержит примесей Са. Интенсивность аналитических линий $\text{CaK}_{\alpha 1,2}$ и $\text{CaK}_{\beta 1,3}$ в диапазоне энергий 3.5-4.0 КэВ для жидкой фазы на 2 порядка меньше, чем для твердой фазы осадка. Последующая промывка твердой фазы небольшим количеством холодной воды способствует полному разделению кальция и лантаноидов.

Установлено, что разделение CaCO_3 и оксидов лантаноидов можно осуществлять в растворах HNO_3 и H_2SO_4 с получением оксидного и сульфатного концентратов РЗЭ, соответственно. В случае использования раствора H_2SO_4 обеспечивается практически полное удаление малорастворимых соединений $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и CaF_2 в твердую фазу и получение сульфатного концентрата РЗЭ в жидкой фазе.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [195-196].

3.5. Получение чистых оксалатных и оксидных соединений редкоземельных элементов

3.5.1. Разделение оксалатов кальция и РЗЭ с использованием азотнокислотной обработки

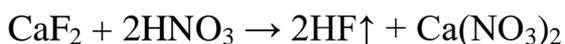
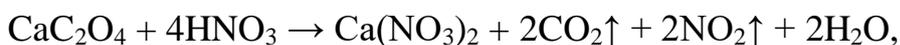
Среди работ, посвященных получению соединений РЗЭ, часто используется оксалатный метод. Благодаря исключительно низкой растворимости оксалатов лантаноидов их широко применяют с целью выделения РЗЭ практически из любого минерального сырья и отходов, содержащих РЗЭ в виде сульфатов, фосфатов, силикатов и карбонатов. В результате происходит конверсия исходных прекурсоров лантаноидов в оксалатную форму и очистка твердой фазы оксалатов лантаноидов от растворимых примесных анионов. Удаление примесных катионов, в том числе Al, Fe, Ti, Mn, Th и U, обеспечивается благодаря образованию прочных растворимых комплексных соединений. Это существенно облегчает процесс дальнейшего разделения редкоземельных элементов.

Прекурсоры РЗЭ обычно содержат изоморфную смесь оксалатов лантаноидов и достаточно большое количество $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кальция. Изоморфизм в ряду оксалатов РЗЭ препятствует получению индивидуальных соединений лантаноидов. Оксалаты Ca и Ln не образуют двойных соединений и твердых растворов, что создает принципиальную возможность их разделения. Существенное различие в основных свойствах кальция и лантаноидов обеспечивает разделение их соединений с использованием кислотной или щелочной обработки образцов.

Одним из важных вопросов является исследование разделения РЗЭ и кальция в виде оксалатов из азотнокислотных растворов. В представленной работе исследована раздельная кристаллизация фазы изоморфных оксалатов лантаноидов и фазы оксалата кальция в результате взаимодействия азотнокислотных растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с щавелевой кислотой при нагревании и введении затравки $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Ln – смесь La-Sm.

Образец оксалата кальция, содержащий 5.24 масс. % РЗЭ (15-20 масс.% оксалатов), получен в результате гетерогенной оксалатной конверсии осадка $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего изоморфно-включенные примеси лантаноидов, выделенного из экстракционной фосфорной кислоты.

Полученный оксалатный прекурсор содержит примесь CaF_2 , отделение которой трудно осуществить по причине близких значений растворимости оксалатов и фторидов данных элементов. Для удаления примесей фторидов и окисления оксалатов, проведено кипячение оксалатного прекурсора в растворе 50-60 масс. % HNO_3 (Ж:Т = 5:1) в течение 2-3 ч. В результате протекания следующих реакций образуется раствор, содержащий нитраты кальция и лантаноидов:



Образцы, используемые в качестве затравки, получены внесением избытка насыщенного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образец (10 мл) азотнокислотного раствора, содержащего нитраты Ca и Ln, при температуре 95 °С и интенсивном перемешивании. В результате происходит образование мелкокристаллического осадка изоморфной смеси оксалатов лантаноидов по следующей реакции:



Постепенное внесение насыщенного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в азотнокислотный раствор нитратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с использованием затравки $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, медленном перемешивании и нагревании при температуре 95 °С, обеспечивает получение достаточно крупных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (0.5-1.0 мм). Оксалат кальция остается в жидкой фазе. Поэтому образцы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ были отделены от жидкой фазы при помощи горячего фильтрования и промыты этиловым спиртом. Полученные кристаллы высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 3 ч. Содержание основной фазы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ достигает 98-99 масс. %, выход полученного соединения за одну стадию составляет 80-81 %. Результаты химического анализа исследуемых

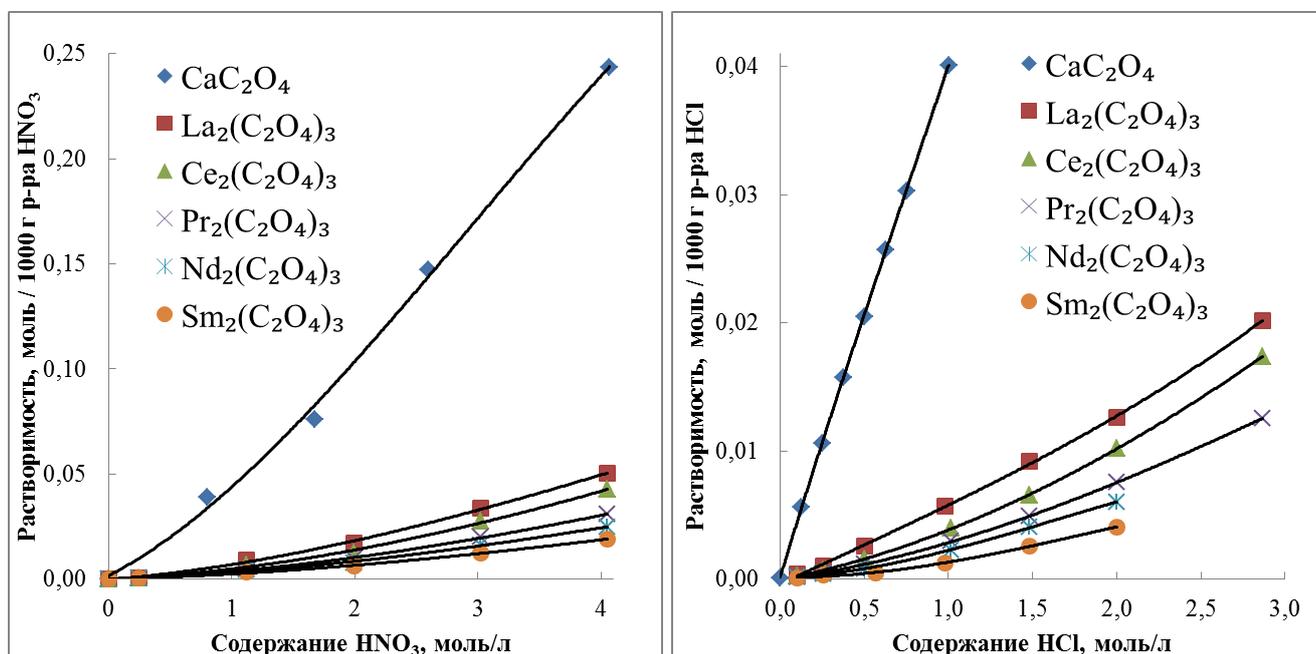
образцов представлены в таблице 28. Химический состав затравки практически идентичен составу полученных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 28. Результаты химического анализа исследуемых образцов, масс. %

	Затравка	Чистые кристаллы	Метод анализа		Затравка	Чистые кристаллы	Метод анализа
Li	0.000078	<0.00005	МС, АЭ	Cd	<0.0002	<0.0001	МС, АЭ
Be	<0.00005	<0.00003	МС	Sn	<0.0004	<0.0008	МС
B	<0.05	<0.006	МС, АЭ	Sb	<0.00006	<0.00003	МС
F	<0.06	<0.02	ИМ	Te	<0.0003	<0.0004	МС
Na	<0.01	0.0041	АЭ	Cs	0.00004	<0.00005	МС
Mg	0.02	0.011	АЭ	Ba	0.00061	0.00024	МС, АЭ
Al	0.057	0.029	МС, АЭ	La	4.9	5.3	МС
Si	0.016	0.002	АЭ	Ce	17	17	МС
P	<0.02	<0.001	МС, АЭ	Pr	2.5	2.6	МС
S	<0.04	<0.002	АЭ	Nd	9.9	9.7	МС
K	0.021	0.0076	АЭ	Sm	1.7	1.8	МС
Ca	0.74	0.31	АЭ	Eu	0.44	0.47	МС
Sc	<0.0005	<0.002	МС	Gd	1.2	1.3	МС
Ti	<0.0002	<0.0006	МС, АЭ	Tb	0.12	0.13	МС
V	<0.0003	<0.0009	МС, АЭ	Dy	0.41	0.43	МС
Cr	<0.003	<0.004	МС, АЭ	Ho	0.049	0.05	МС
Mn	0.0017	<0.001	МС, АЭ	Er	0.071	0.074	МС
Fe	<0.003	0.0014	АЭ	Tm	0.0037	0.004	МС
Co	<0.003	<0.0003	МС, АЭ	Yb	0.013	0.015	МС
Ni	0.066	<0.004	МС, АЭ	Lu	0.0012	0.0013	МС
Cu	0.0052	<0.004	МС, АЭ	Hf	0.00089	0.00013	МС
Zn	0.014	0.0018	МС, АЭ	Ta	<0.0002	<0.0003	МС
Ga	<0.0002	<0.0002	МС	W	0.0002	<0.0003	МС
As	<0.0007	<0.0002	МС	Re	<0.00009	<0.00005	МС
Se	<0.0048	<0.0007	МС	Ir	<0.00003	<0.00006	МС
Rb	<0.0002	<0.0002	МС	Pt	<0.00002	<0.00006	МС
Sr	0.0072	0.0038	МС, АЭ	Au	<0.0001	<0.0002	МС
Y	0.81	0.88	МС	Hg	<0.00006	<0.00007	МС
Zr	<0.0002	0.00013	МС	Tl	<0.00002	<0.00005	МС
Nb	<0.0003	<0.0003	МС	Pb	0.0015	0.00092	МС, АЭ
Mo	<0.0003	<0.0003	МС	Bi	<0.0002	<0.00007	МС
Rh	<0.0004	<0.0005	МС	Th	0.0039	0.00075	МС
Pd	<0.0007	<0.0003	МС	U	<0.00005	<0.00002	МС
Ag	<0.0003	<0.0003	МС	ΣLn	39.12	39.75	

Разделение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ целесообразно проводить в среде HNO_3 или HCl . Присутствие минеральной кислоты необходимо, чтобы избежать образования основных соединений РЗЭ. На основе справочных данных [180] построены кривые растворимости оксалатов РЗЭ и кальция в разбавленных растворах HCl и HNO_3 (рисунки 23-24). Значения растворимостей пересчитаны в

единицы моляльности [моль / 1000 г растворителя]. С увеличением концентрации минеральной кислоты растворимость CaC_2O_4 увеличивается значительно быстрее, по сравнению с растворимостью $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и Sm .



Рисунки 23-24. Растворимость оксалатов кальция и РЗЭ в разбавленных водных растворах HNO_3 или HCl при температуре 25°C

Растворимость оксалатов РЗЭ уменьшается в ряду $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и Sm . Например, при температуре 25°C в растворе 4 моль/л HNO_3 (22.5 масс. %) оксалаты РЗЭ обладают более низкой растворимостью по сравнению с оксалатом кальция: оксалат La в 5 раз, оксалат Ce в 6 раз, оксалат Pr в 8 раз, оксалат Nd в 10 раз и оксалат Sm в 13 раз. Это свидетельствует о принципиальной возможности фракционного разделения РЗЭ и кальция в виде оксалатов.

Введение щавелевой кислоты вызывает существенное уменьшение растворимости оксалатов лантаноидов в кислотах. Нами установлено, что снижение растворимости, вызванное щавелевой кислотой, происходит наиболее интенсивно для растворов, содержащих HNO_3 (10-20 масс. %). Температура и скорость перемешивания жидкой среды оказывает существенное влияние на процесс отделения лантаноидов от кальция в виде оксалатов. Осаждение $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании (95°C) используется для селективной кристаллизации изоморфной смеси оксалатов РЗЭ, свободной от примеси

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Медленное перемешивание обеспечивает получение крупнокристаллического осадка $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ в присутствии затравки.

Как отмечено в таблице 29, кристаллизация оксалатов РЗЭ из азотнокислотного раствора, содержащего нитраты Ca и Ln, способствует перераспределению лантаноидов. Кальций и легкие, более основные лантаноиды La и Ce имеют тенденцию сохранения в растворе в виде нитратов, в то время как средние, менее основные лантаноиды Pr-Dy накапливаются в твёрдой фазе в виде оксалатов. Полученные результаты согласуются с данными о растворимости оксалатов РЗЭ в минеральных кислотах (рисунки 23-24). Относительное содержание РЗЭ цериевой группы в исходном прекурсор и полученном образце изменяется в сторону увеличения количества более тяжелых и менее основных лантаноидов Nd и Sm. Методом управляемой кристаллизации возможно получение образцов, обогащенных по содержанию La, Ce, Pr, Nd или Sm, при внесении затравки соответствующего индивидуального оксалата в горячий азотнокислотный раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, и постепенным повышением концентрации щавелевой кислотой. Использованная затравка также содержала изоморфную смесь оксалатов La-Sm.

Таблица 29. Относительное содержание РЗЭ в оксалатных образцах, %

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	Eu	Gd	Tb	Dy
Осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	18.3	45.8	5.73	21.0	3.06	1.91	0.802	2.101	0.210	0.745
Затравка $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$	12.5	43.5	6.39	25.3	4.35	2.07	1.12	3.07	0.307	1.05
Чистые кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$	13.3	42.8	6.54	24.4	4.53	2.21	1.18	3.27	0.327	1.08

На рисунке 25 представлены спектры рентгеновской флуоресценции исходного образца $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, содержащего 5.24 масс.% РЗЭ, и образца изоморфной смеси оксалатов лантаноидов (содержание РЗЭ достигает 40 масс. %). Практически полное удаление примесей Ca и Sr подтверждается отсутствием аналитического сигнала данных элементов (линии K-серии) в спектре образца $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$. Интенсивность линий L-серии La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и K-серии иттрия Y, значительно увеличивается в рентгеновском спектре

$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с исходным прекурсором, содержащим смесь оксалатов кальция и РЗЭ. Согласно результатам химического анализа содержание РЗЭ увеличивается в 7-8 раз, а содержание кальция уменьшается в 50-60 раз.

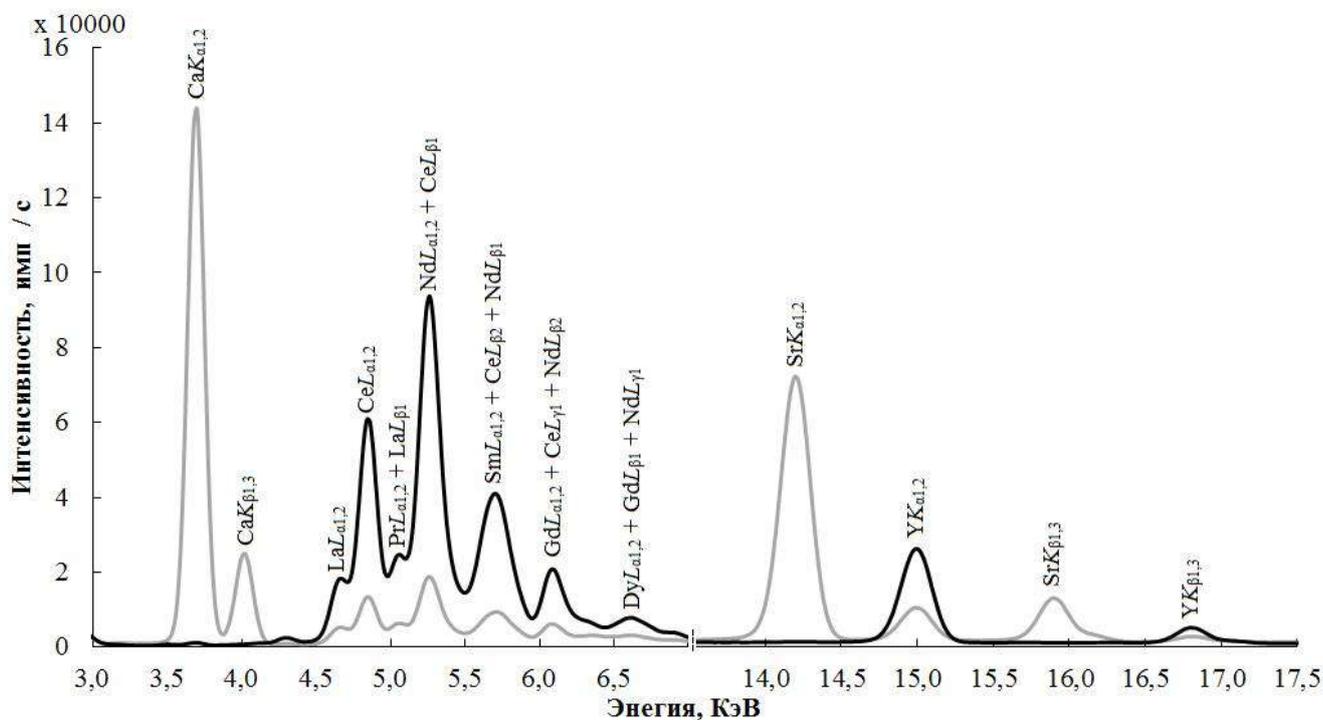


Рисунок 25. Спектры рентгеновской флуоресценции исследуемых образцов

Серая кривая – образец $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий оксалаты РЗЭ;

Черная кривая – образец кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

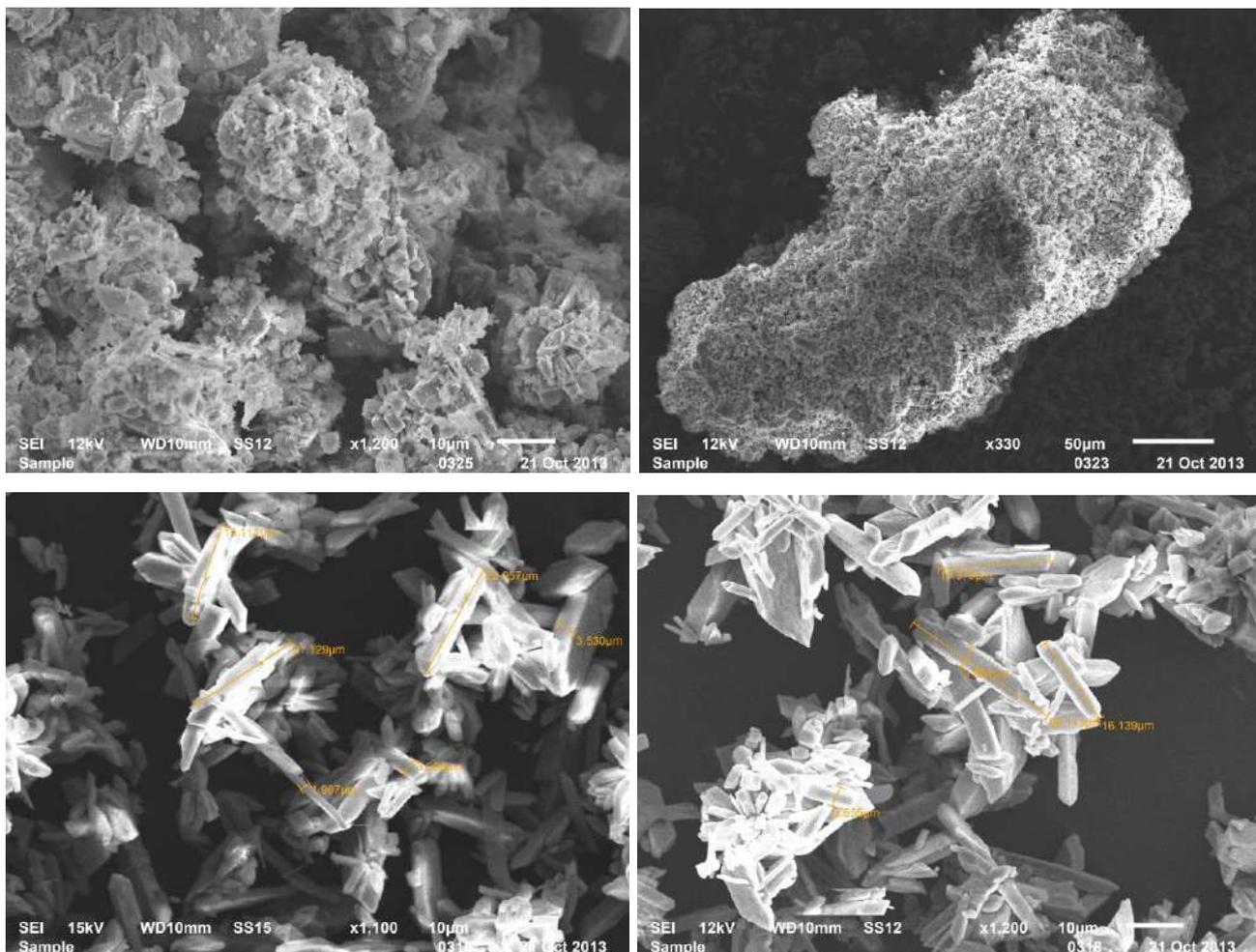
Рентгенографический анализ образца $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подтверждает получение изоморфной смеси оксалатов РЗЭ в виде однофазного продукта и практически полное удаление $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Индексирование линий рентгенограммы образца $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с указанием индексов hkl представлено в таблице 30. Полученные кристаллы изоморфной смеси оксалатов РЗЭ принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$) и имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a = 1.1243(2)$ нм, $b = 0.9591(2)$ нм, $c = 1.0306(2)$ нм; $\beta = 114.12(1)^\circ$; $Z = 2$; $V = 1.0137(5)$ нм³, наиболее близкие к структуре декагидрата оксалата празеодима $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ICDD 20-0964: $a = 1.1254$ нм, $b = 0.9632$ нм, $c = 1.0330$ нм; $\beta = 114.52^\circ$; $Z = 2$; $V = 1.0188$ нм³.

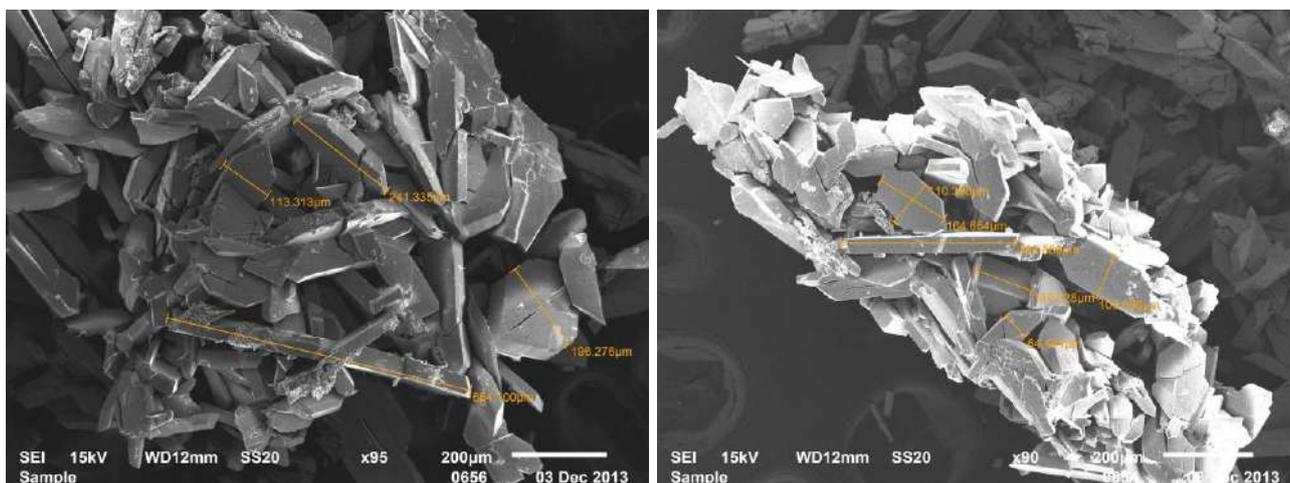
Таблица 30. Индексирование линий рентгенограммы образца $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %	hkl
10.24	41	1 0 0	2.643	2	0 3 2	1.9617	12	-1 4 3	1.5361	4	-4 5 3
7.005	18	1 1 0	2.623	7	0 2 3	1.9578	9	-1 1 5	1.5272	4	-7 1 1
6.712	69	0 1 1	2.605	29	-2 3 2	1.9516	16	-3 3 4	1.5188	5	-5 2 6
6.563	100	-1 1 1	2.572	6	-2 0 4	1.9411	4	4 0 2	1.5136	3	-3 5 4
5.142	37	-1 0 2	2.545	10	-3 2 3	1.9312	9	1 2 4	1.5093	2	-4 4 5
4.986	71	1 1 1	2.528	2	-1 0 4	1.9045	9	0 4 3	1.4894	3	0 2 6
4.801	90	0 2 0	2.493	4	2 2 2	1.8917	11	-2 2 5	1.4857	6	0 5 4
4.693	2	0 0 2	2.478	2	-4 1 3	1.8854	9	1 5 0	1.4784	3	2 6 1
4.520	7	2 1 0	2.466	3	2 3 1	1.8722	5	-6 0 2	1.4695	3	1 6 2
4.343	13	1 2 0	2.454	2	3 2 1	1.8499	3	-5 2 4	1.4654	4	5 4 1
4.271	8	0 2 1	2.427	4	1 3 2	1.8443	3	0 1 5	1.4602	4	-4 5 4
4.232	12	-1 2 1	2.405	6	-4 2 2	1.8384	5	-5 3 2	1.4477	5	-1 6 3
4.078	12	-2 1 2	2.387	5	-3 1 4	1.8204	2	-6 1 3	1.4449	4	1 1 6
3.733	13	1 0 2	2.372	3	-3 3 2	1.8144	3	-4 4 1	1.4370	2	-2 1 7
3.705	2	1 2 1	2.351	7	0 0 4	1.8000	3	-4 2 5	1.4286	1	-7 3 2
3.600	2	2 1 1	2.332	3	-1 3 3	1.7962	8	-5 3 3	1.4224	2	-5 0 7
3.541	17	-3 0 2	2.316	15	-1 4 1	1.7755	2	0 5 2	1.4104	3	6 3 1
3.508	29	-1 2 2	2.278	10	3 1 2	1.7652	4	-2 5 2	1.4072	3	-3 2 7
3.479	4	1 1 2	2.267	6	-2 2 4	1.7516	6	-4 4 3	1.4013	2	7 2 0
3.418	12	3 0 0	2.262	11	-4 2 3	1.7422	3	-6 2 2	1.3962	2	4 2 4
3.357	2	0 2 2	2.252	5	-4 0 4	1.7270	2	5 2 1	1.3912	5	6 4 0
3.322	2	-3 1 2	2.237	27	0 3 3	1.7175	3	-3 3 5	1.3747	1	-4 4 6
3.283	5	-2 2 2	2.226	4	2 1 3	1.6986	5	-5 3 4	1.3579	3	1 7 0
3.216	5	-1 1 3	2.219	3	1 4 1	1.6861	2	-3 5 2	1.3505	1	-1 2 7
3.165	10	-2 1 3	2.190	14	4 1 1	1.6799	1	-2 1 6	1.3372	3	-3 3 7
3.051	11	1 3 0	2.173	3	-1 4 2	1.6730	1	3 5 0	1.3321	3	5 5 1
3.025	8	0 3 1	2.144	8	-5 1 1	1.6585	2	4 3 2	1.3293	2	1 3 6
3.015	10	2 2 1	2.131	3	3 3 1	1.6477	2	5 0 2	1.3234	2	2 7 0
2.978	31	0 1 3	2.118	14	-5 1 3	1.6412	1	-4 4 4	1.3107	2	-2 7 2
2.946	2	1 2 2	2.109	10	1 0 4	1.6209	6	-5 4 1	1.2999	2	-7 4 1
2.918	11	2 0 2	2.097	9	-4 3 1	1.6100	4	6 2 0	1.2862	2	1 7 2
2.864	15	-3 1 3	2.065	7	2 2 3	1.6016	2	-5 0 6	1.2824	1	6 1 3
2.847	13	-3 2 2	2.051	11	5 0 0	1.5805	2	-7 1 3	1.2751	4	-4 1 8
2.803	12	1 3 1	2.039	23	-4 2 4	1.5750	2	-7 1 2	1.2629	3	-4 5 6
2.779	22	-4 0 1	2.018	9	-3 4 1	1.5636	3	-7 0 4	1.2551	2	7 3 1
2.740	21	3 1 1	2.006	4	5 1 0	1.5583	3	5 4 0	1.2500	1	7 4 0
2.712	6	2 3 0	1.9930	3	-3 1 5	1.5520	3	-3 4 5			
2.668	17	-4 1 1	1.9836	2	-1 3 4	1.5488	5	2 1 5			

Содержание структурно связанной воды в кристаллогидратах оксалатов РЗЭ может изменяться в широких пределах от 9 до 11 моль H_2O . По-видимому, это связано с количеством кристаллогидратной и цеолитной воды. Удаление цеолитной воды практически не вызывает изменения структуры $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По данным гравиметрического анализа содержание воды в полученном образце соответствует $n = 9.5$ моль.

Сопоставление результатов микроскопического анализа исходного оксалата кальция, содержащего примеси оксалатов РЗЭ (рисунки 26-27), и полученных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 28-31), демонстрирует увеличение их размера с 1-5 мкм до 500-1000 мкм, соответственно. Образец $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий 5.24 масс.% лантаноидов, имеет высокодисперсную структуру и размытую огранку кристаллов. Кристаллы изоморфной смеси оксалатов РЗЭ приобретают совершенную огранку, характерную для моноклинной сингонии оксалатов лантаноидов. Размер выращенных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ на порядок больше кристаллов, использованных в качестве затравки. Достаточно крупные 0.2-1.0 мм кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивают высокую скорость фильтрации и отделение продукта в виде кристаллического осадка.





Рисунки 26-31. Результаты микроскопического анализа образцов:

26-27 – образец $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий оксалаты РЗЭ;

28-29 – образец затравочных кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

30-31 – образец кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$, выращенных на затравку.

Сравнивая различные методы выделения РЗЭ можно сделать вывод, что использование оксалатов в сочетании с азотнокислотной обработкой является наиболее удачным и эффективным методом. Кипячение исходных оксалатных прекурсоров в растворе HNO_3 позволяет полностью удалить примеси фтора в виде HF . Внесение затравки в горячий азотнокислотный раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, при постепенном увеличении концентрации щавелевой кислотой, обеспечивает получение чистых кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и полное удаление $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в жидкую фазу. Получение крупнокристаллического осадка (0.5–1.0 мм) $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяет провести глубокую очистку от примесей Ca, Sr, S, P, Na, Mn, Fe и обеспечивает высокую скорость фильтрации. В результате конечный продукт обогащается по содержанию более тяжёлыми лантаноидами цериевой группы Pr, Nd и Sm, что может быть использовано при разработке метода отдельной кристаллизации индивидуальных оксалатов РЗЭ.

В результате выполненных исследований получены кристаллы, содержащие изоморфную смесь оксалатов РЗЭ цериевой группы. Содержание основной фазы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ достигает 98-99 масс. %, выход полученного соединения по одностадийной методике составляет 80-81 %. Суммарное содержание различных примесей в кристаллах оксалатного концентрата РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ не

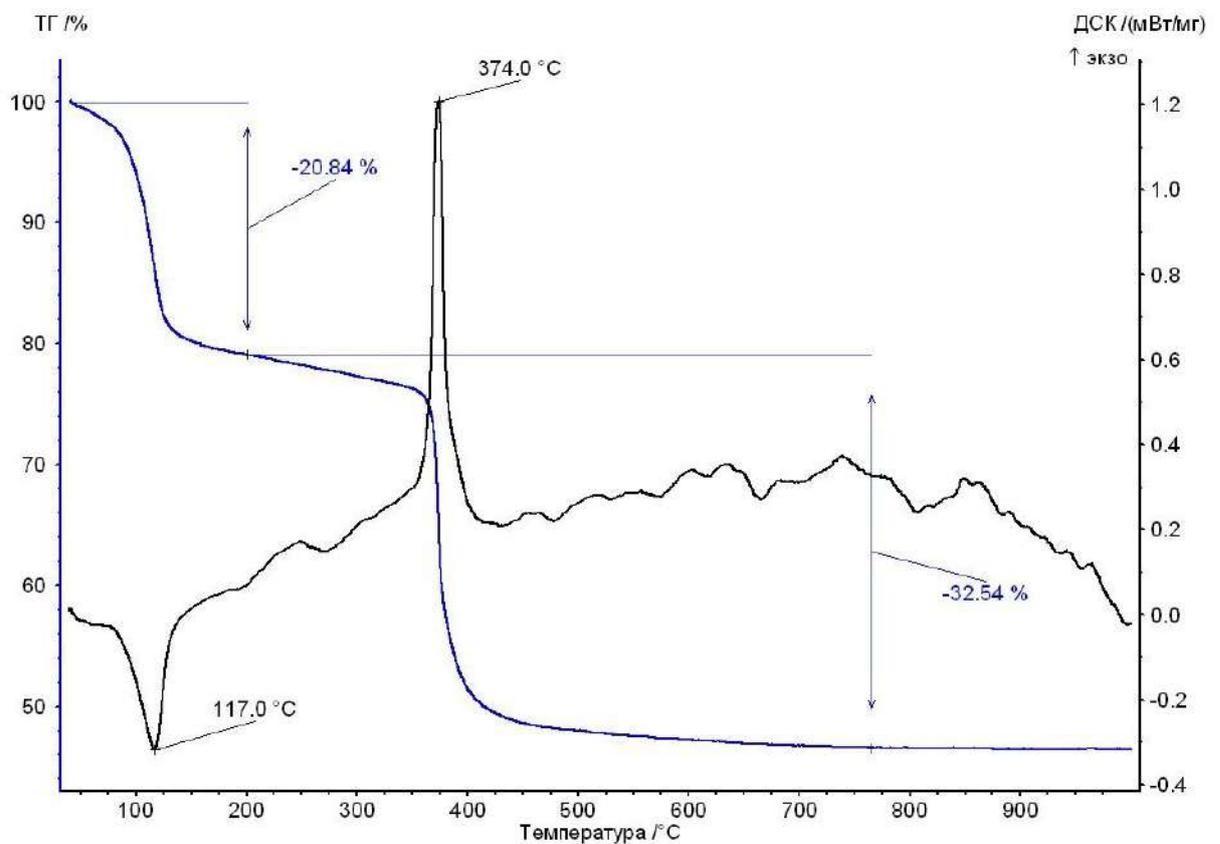
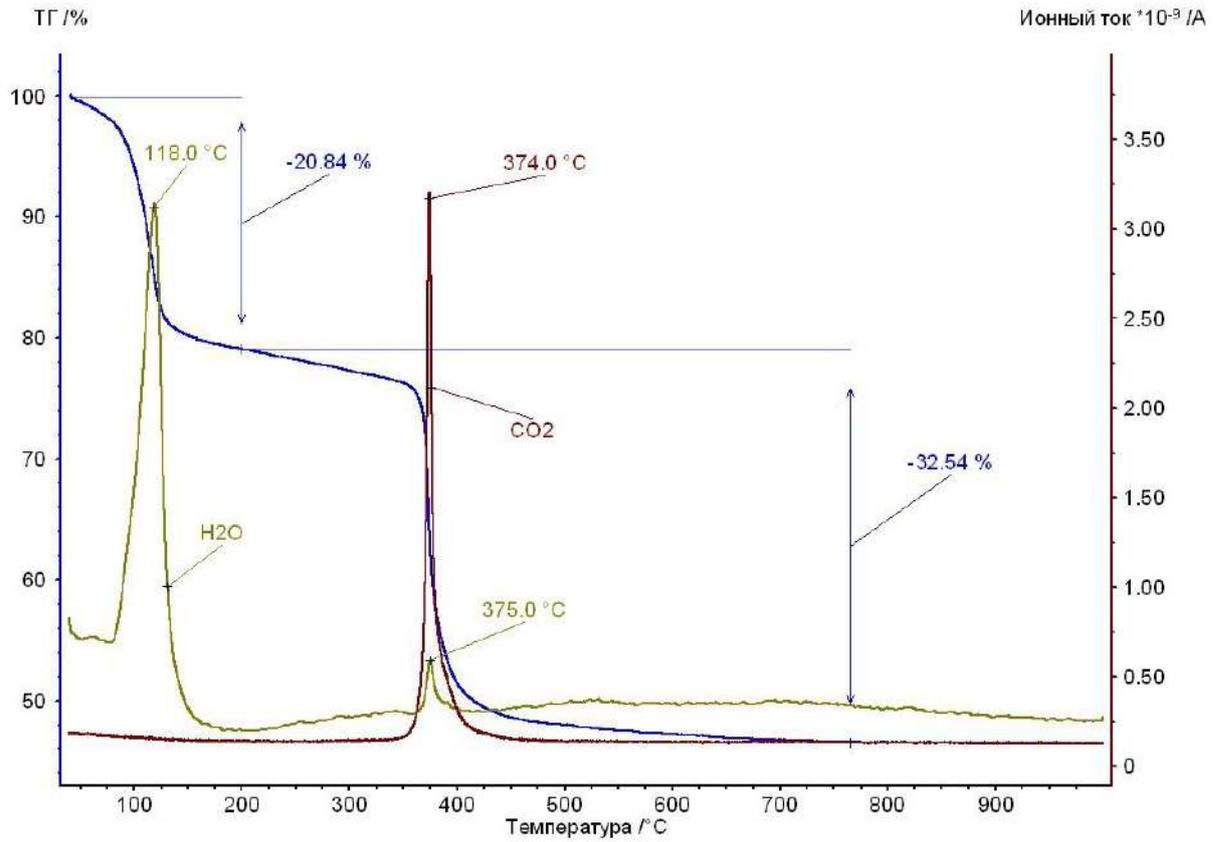
превышает 1 масс. %. Содержание суммы РЗЭ в $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ достигает 40 масс. % (в пересчете на металл) по сравнению с 3-5 масс. % РЗЭ в исходном сульфатном осадке-шламе или оксалатном осадке, полученном в результате конверсии. Определены кристаллографические параметры соединения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой смесь изоморфных оксалатов РЗЭ.

Получение оксалатных концентратов и возможность осуществления дальнейшей отдельной кристаллизации оксалатов РЗЭ предполагает принципиальную возможность разработки процессов попутного извлечения РЗЭ без использования дорогостоящих ионообменных смол или органических экстрагентов в условиях производства экстракционной фосфорной кислоты.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [197-198].

3.5.2. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения изоморфной смеси оксалатов РЗЭ

С целью установления оптимального температурного режима получения оксидного концентрата РЗЭ нами проведено термогравиметрическое исследование оксалатного концентрата РЗЭ в интервале температур 20-1000 °С. На рисунках 32-33 представлены термограммы разложения оксалатного концентрата РЗЭ. С целью установления особенностей термического разложения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ была проведена термообработка оксалатного концентрата РЗЭ на воздухе с отбором образцов, отожжённых в течение 1 часа при температурах 250 и 550 °С. Выявленные эндо- и экзотермические процессы полностью завершаются при указанных температурах.



Рисунки 32-33. Результаты термогравиметрического анализа оксалатного концентрата РЗЭ, совмещённые с данными МС и ДСК

Эндотермический эффект при температуре 117-118 °С соответствует удалению основной части кристаллогидратной воды из структуры $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$, и потеря массы образца достигает 20.84 %. Наблюдаемый экзотермический эффект при температуре 375 °С соответствует окислению оксалатов РЗЭ на воздухе, которое сопровождается выделением CO_2 . Потеря массы образца на последнем этапе термического разложения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ составляет 32.54 %. Суммарное уменьшение массы оксалатного концентрата РЗЭ в процессе его термообработки достигает 53.38 %.

Рентгенофазовый анализ образца оксалатного концентрата РЗЭ, отожжённого при температуре 250 °С на воздухе, установил формирование рентгеноаморфной структуры. В процессе термической обработки образца до температуры 250 °С происходит удаление 9 моль воды из структуры $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$, сопровождаемое ее полной аморфизацией и разрушением. В отожженном при температуре 250 °С образце оксалатного концентрата РЗЭ остаточное содержание кристаллогидратной воды сохраняется на уровне 0.5 моль вплоть до термического разложения оксалатов РЗЭ при температуре 375 °С.

В таблице 31 приведены результаты индцирования линий рентгенограммы отожженного образца при температуре 550 °С. Установлено образование низкотемпературной кубической модификации твердого раствора оксидов РЗЭ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 0.5487(15)$ нм; $Z = 4$; $V = 0.1652(8)$ нм³.

По сравнению с чистым оксидом церия(IV), объем элементарной ячейки полученного твердого раствора оксидов РЗЭ на 4.25 % больше за счет замещения катиона Ce^{4+} в структуре CeO_2 на более крупные по размеру катионы La^{3+} и Nd^{3+} .

Кристаллографические параметры полученного твердого раствора, содержащего смесь оксидов РЗЭ, наиболее близки к параметрам структуры оксида празеодима Pr_6O_{11} ICDD 06-0329: $a = 0.54695$ нм; $Z = 4$; $V = 0.16362$ нм³.

Таблица 31. Сравнение линий рентгенограмм твердого раствора оксидов РЗЭ и индивидуального соединения оксида празеодима Pr₆O₁₁

Твердый раствор оксидов РЗЭ			Pr ₆ O ₁₁ ICDD 06-0329		
d, Å	I, %	h k l	d, Å	I, %	h k l
3.16	100	1 1 1	3.15	100	1 1 1
2.756	30	2 0 0	2.734	35	2 0 0
1.9394	38	2 2 0	1.9336	50	2 2 0
1.6535	28	3 1 1	1.6486	40	3 1 1
1.5767	5	2 2 2	1.5788	10	2 2 2
1.3724	5	4 0 0	1.3667	8	4 0 0
1.2612	5	3 3 1	1.2546	14	3 3 1
1.2259	9	4 2 0	1.2231	10	4 2 0

Термическое разложение на воздухе оксалатного концентрата РЗЭ, в котором преобладает $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, завершается образованием смеси оксидов при достаточно низкой температуре 375 °С по сравнению с температурами разложения чистых оксалатов La, Nd, Pr 700-900 °С.

Установлено ступенчатое удаление воды из структуры полученного оксалатного концентрата РЗЭ при температурах 118 °С и 375 °С.

Установлено, что в результате термического разложения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе наблюдается образование однородной фазы твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 . Проведенный рентгенофазовый и термогравиметрический анализ не обнаружил формирования промежуточных фаз карбонатов и оксокарбонатов РЗЭ, которое было отмечено при разложении чистых оксалатов La, Pr, Nd.

Разложение однофазного $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 375 °С может являться методом получения смеси оксидов РЗЭ. Переведение оксалатного концентрата РЗЭ в оксиды почти в 2 раза увеличивает содержание РЗЭ в готовом продукте с 40 до 80 масс. %. Концентрат РЗЭ в виде $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ и продукт его отжига при температуре 550 °С можно непосредственно разделять на индивидуальные лантаноиды с помощью ионного обмена или экстракции. Однофазная смесь оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 может использоваться, например, как полировочный материал.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности простого и эффективного способа выделения РЗЭ в условиях существующих предприятий производства фосфорсодержащих удобрений, использующих упаренную полугидратную ЭФК. В результате увеличивается доля агрохимически ценной (возвращенной в удобрения) водорастворимой P_2O_5 , которая ранее была связана в виде малорастворимых фосфатов РЗЭ в минеральных удобрениях. Предложенный метод извлечения РЗЭ из упаренной полугидратной ЭФК может способствовать очистке, повышению качества ЭФК и получаемых фосфорсодержащих минеральных удобрений.

Содержание данного раздела опубликовано нами в работах [198-199].

Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная работа посвящена поиску наиболее перспективных и доступных методов попутного извлечения РЗЭ в процессе полугидратного режима получения ЭФК при кристаллизации $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего примеси лантаноидов цериевой группы ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Особое значение имеет аналитическая часть работы с целью определения содержания РЗЭ и примесей F, Na, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Mn, Fe на различных этапах получения чистых осадков 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 La–Sm. Данная методика может быть рекомендована для определения содержания лантаноидов группы церия при выделении РЗЭ из сульфатных осадков экстракционной фосфорной кислоты, фосфогипса и фосфополугидрата сульфата кальция. Соблюдение необходимых условий процесса очистки ЭФК и попутное извлечение РЗЭ в виде малорастворимых сульфатных осадков требует полного представления об их качественном и количественном составе, разработки методов извлечения редкоземельных элементов из указанных осадков с получением чистого концентрата РЗЭ. Химический и фазовый состав осадков, выделяющихся при упаривании полугидратной ЭФК, достаточно разнообразен. Выявление общих закономерностей формирования осадков, определение количества фаз и их структуры является актуальной задачей и представляет научный и практический интерес.

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 $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Близкие по

структуре соединения $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ образуют широкую область твердых растворов на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Структурное родство $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и указанных соединений РЗЭ дает возможность использовать полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала с целью сорбционного извлечения лантаноидов из растворов ЭФК с образованием твердых растворов на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

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 $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. 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 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 ионных радиусов Ca^{2+} 0.104 нм, Na^+ 0.098 нм и $\text{La}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 0.104-0.097 нм способствует этому процессу. Гексафторосиликат натрия и полугидрат сульфата кальция имеют близкие значения плотностей и растворимостей в ортофосфорной кислоте. 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 одинаковую 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 гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$. В результате происходит образование сульфатно-фосфатного концентрата РЗЭ, содержащего твердый раствор $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}]$.

Предложенный механизм образования концентрата РЗЭ в виде малорастворимой фазы на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ является важным этапом концентрирования РЗЭ. Он может быть использован при разработке технологии попутного извлечения РЗЭ в условиях существующих производств экстракционной фосфорной кислоты практически без передела используемого

оборудования. В результате получаемая экстракционная фосфорная кислота становится более чистой, так как освобождается от многих примесей, в том числе соединений Na, Ca, S, Si, F, Al и тяжелых металлов.

С целью поиска способов концентрирования РЗЭ и удаления примесей фтора и кремния исходный сульфатный осадок, содержащий 3.5-4.0 масс. % лантаноидов и 20-22 масс. % $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, подвергали термической обработке. Методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов установлено разложение фаз CaSO_4 и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, а также образование термически устойчивых соединений сложного состава: фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, фторсульфат $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ и оксофосфат $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$, что существенно затрудняет дальнейшее извлечение РЗЭ. Присутствие фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в исходном полугидратом осадке, содержащем примеси РЗЭ, отрицательно сказывается на возможности получения чистых оксидов РЗЭ в процессе термической обработки. Термический способ удаления соединений F, Si, S требует значительных энергетических затрат и сложного химического вскрытия отожжённых образцов. Поэтому дальнейшую разработку методов удаления кремния и фтора, а также других примесей из исследуемого сульфатного осадка проводили при относительно невысоких температурах 20-100 °С.

Исходный сульфатный осадок, содержащий 3.5-4.0 масс. % La-Sm, включает ряд примесей, что требует предварительной очистки. Установлено, что в результате гетерогенной оксалатной конверсии при температуре 95-100 °С твердая фаза, содержащая РЗЭ, освобождается от примесных соединений P, S, F, Si, Na, Al, Ti, Fe, Mn, Th и U. Примесные компоненты с компонентами жидкой фазы образуют прочные, хорошо растворимые комплексные сульфатные, фосфатные и оксалатные соединения. 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 конверсии сульфатного осадка в оксалатную форму 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 . В отличие от термического способа удаления фтора и кремния в виде SiF_4 , нами установлена возможность простой и эффективной очистки практически от всех примесей исходного сульфатного концентрата РЗЭ в процессе его конверсии в оксалатную форму. Отделение $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ другими способами представляется 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 представляет собой в основном фазу $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (80 масс. %) и однофазную смесь изоморфных оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (16 масс. %), а также примесную фазу CaF_2 (4 масс. %). В результате РЗЭ практически не переходят в жидкую фазу (потери РЗЭ менее 1 %). В результате оксалатной конверсии суммарное содержание РЗЭ в твёрдой фазе осадка увеличивается на 36 % с 4.5 масс. % до 6.1 масс. % (в пересчете на оксиды). 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, Tl, Pb) в полученном оксалатном осадке очень значительно (менее 10^{-4} масс. %). Полученные положительные результаты имеют определенное значение для дальнейшего концентрирования РЗЭ в виде соответствующих оксалатов.

С целью поиска методов дальнейшего концентрирования РЗЭ проведено термогравиметрическое и рентгенографическое исследование фазовых превращений полученной смеси оксалатов кальция и лантаноидов. Установлено, что в результате отжига при температуре выше 442°C 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°C сопровождается разложением карбоната кальция с образованием отдельных фаз CaO и твердого

раствора оксидов лантаноидов. 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 карбоната кальция.

Термообработка оксалата кальция, содержащего оксалаты РЗЭ, при температуре $450\text{-}500^\circ\text{C}$ может являться одним из этапов выделения и концентрирования РЗЭ в виде оксидов. Нами предложены новые оригинальные способы разделения продуктов термического разложения оксалатного осадка (оксидов лантаноидов цериевой группы, карбоната или оксида кальция) с использованием растворов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и галогенпроизводных метана (дийодметана CH_2I_2).

Первый способ заключается в разделении оксидов кальция и РЗЭ в водных растворах глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. При комнатной температуре в $40\text{-}50$ масс. % растворах глицерина и сахарозы растворимость оксида кальция в 10 и 100 раз выше, чем в воде, соответственно. В отличие от хорошо растворимых глицерата и сахарата кальция, глицераты РЗЭ неустойчивы и полностью разлагаются в водных растворах. Отметим, что твердый раствор оксидов РЗЭ на основе структуры оксида церия (IV) обладает чрезвычайно низкой растворимостью в воде. В результате выполненных исследований установлено, что обработка раствором сахарозы приводит к практически полному удалению CaO в жидкую фазу, в результате в осадке остаются чистые оксиды лантаноидов.

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 ($5.96\text{-}7.22 \text{ г/см}^3$) с другой стороны. Использование органических галогенсодержащих тяжелых жидкостей (дийодметан CH_2I_2 3.325 г/см^3), инертных по отношению к оксидам кальция и лантаноидов, целесообразно применять для разделения данных соединений. Установлено, что тяжелая фракция обогащается оксидами РЗЭ цериевой группы, а легкая фракция содержит преимущественно CaO и CaF_2 . Нами

достигнуто частичное разделение фаз оксидов Ca и Ln с использованием данных тяжелых жидкостей.

Процесс разделения соединений кальция и РЗЭ можно осуществить с помощью азотнокислотной обработки смеси оксидов РЗЭ и CaCO_3 . Благодаря уменьшению растворимости отожженного образца твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры оксида церия (IV), практически вся фаза CaCO_3 переходит в раствор вследствие образования хорошо растворимой соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Присутствие малорастворимой примесной фазы CaF_2 не позволяет полностью удалить кальций.

Более успешное разделение CaCO_3 , CaF_2 и оксидов РЗЭ можно осуществить с помощью сернокислотной обработки. В интервале температур 0-20 °С сульфаты РЗЭ обладают более высокой растворимостью по сравнению с сульфатом кальция (сульфат Pr в 15-27 раз, сульфат Ce в 11-26 раз, сульфат Nd в 8-17 раз, сульфат La в 3-4 раза). В присутствии небольшого избытка серной кислоты (0.5-1.0 моль/л) растворимость сульфатов РЗЭ увеличивается. При более высоком содержании H_2SO_4 растворимость сульфатов РЗЭ и кальция существенно снижается. С целью ускорения восстановления высших окислов редкоземельных элементов (CeO_2 и Pr_6O_{11}) в сернокислотный раствор необходимо вносить стехиометрическое количество пероксида водорода H_2O_2 . Установлено, что в результате сернокислотной обработки происходит образование чистого раствора сульфатов РЗЭ и практически полное осаждение примесей малорастворимых соединений $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и CaF_2 . Термическая переработка 450-500 °С осадка, содержащего оксалаты Ca и РЗЭ, и последующая сернокислотная обработка продуктов, может являться перспективным способом выделения и концентрирования РЗЭ в виде чистых сульфатов.

Важным этапом работы является и разработка способа выделения РЗЭ без использования температурной обработки оксалатного осадка. Установлено, что азотнокислотная обработка смеси оксалатов кальция и РЗЭ является наиболее удачным и эффективным методом. Кипячение оксалатных прекурсоров в растворе 15 масс. % HNO_3 позволило полностью удалить примеси фтора в виде HF. При

постепенном увеличении концентрации щавелевой кислотой внесение затравки в азотнокислотный раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$, обеспечивает получение очень чистых кристаллов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.5–1.0 мм) и практически полное удаление $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в жидкую фазу. При комнатной температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается частичное разделение кальция и РЗЭ. Кристаллизация фазы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает глубокую очистку от примесей Ca и Sr, получение основной фазы чистотой 98-99 масс. % с высоким выходом 80-81 % и высокую скорость фильтрации.

Физико-химическое исследование $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выполнено методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенографии и термогравиметрии. Проведено индицирование линий рентгенограммы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с указанием соответствующих индексов hkl . Полученный оксалатный концентрат РЗЭ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $\text{P}2_1/\text{c}$, со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 1.1243(2)$ нм; $b = 0.9591(2)$ нм; $c = 1.0306(2)$ нм; $\beta = 114.12(1)^\circ$, $Z = 2$; $V = 1.0137(5)$ нм³. По данным термогравиметрического анализа содержание воды в полученном 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 $118\text{ }^\circ\text{C}$ (9.0 моль) и $375\text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 моль, одновременно с разложением оксалатных групп). Установлено, что термическое разложение на воздухе оксалатного концентрата РЗЭ до оксидов, 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 $375\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с температурами разложения $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ для чистых оксалатов La, Nd. 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.

В результате выполненных исследований установлено, что разложение $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе завершается с образованием твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 (низкотемпературная кубическая модификация, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) со следующими параметрами

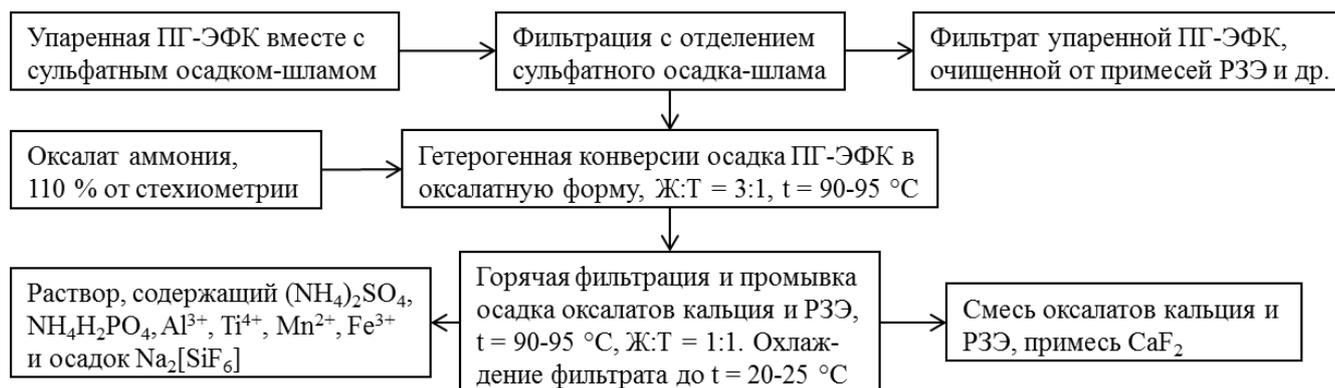
элементарной ячейки: $a = 0.5487(15)$ нм; $Z = 4$; $V = 0.1652(8)$ нм³. По сравнению с чистым оксидом церия(IV), объем элементарной ячейки отожженного образца на 4.25 % выше в результате замещения катиона Ce^{4+} в структуре оксида CeO_2 на более крупные по размеру катионы La^{3+} и Nd^{3+} .

В присутствии $CaCO_3$ твердый раствор оксидов РЗЭ образуется только при температурах выше 736 °С. Чистый оксалатный концентрат $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot 9.5H_2O$, не содержащий примесей кальция, разлагается с образованием твердого раствора оксидов РЗЭ при существенно более низкой температуре 375 °С. Наличие фазы $CaCO_3$ замедляет процесс формирования твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры CeO_2 .

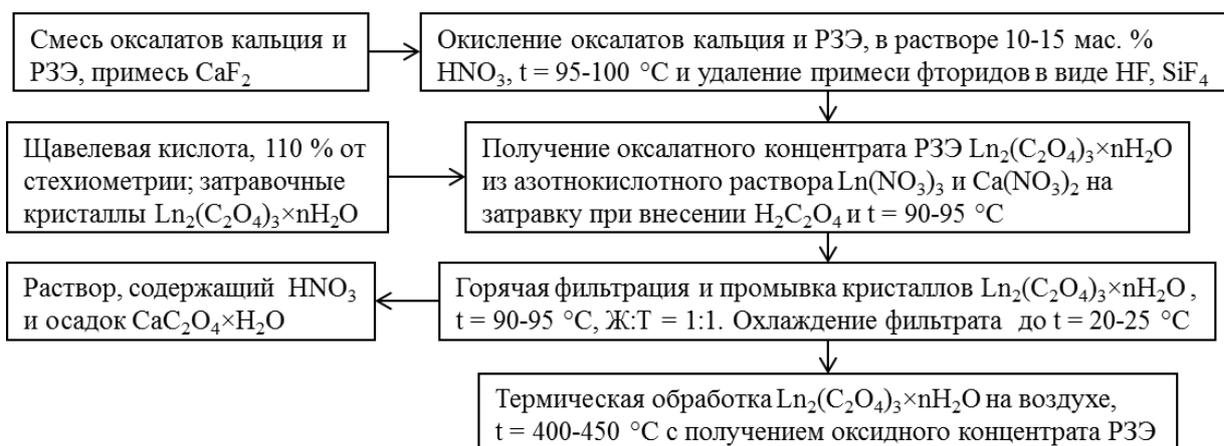
Перевод оксалатного концентрата РЗЭ в оксидную форму в 2 раза увеличивает содержание лантаноидов в готовом продукте с 40 до 80 масс. %. Выделенные оксалатные и оксидные концентраты РЗЭ можно непосредственно использовать для дальнейшего разделения лантаноидов и получения индивидуальных соединений La, Ce, Pr, Nd и Sm.

Предлагаемые способы попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты можно представить в виде блок-схем.

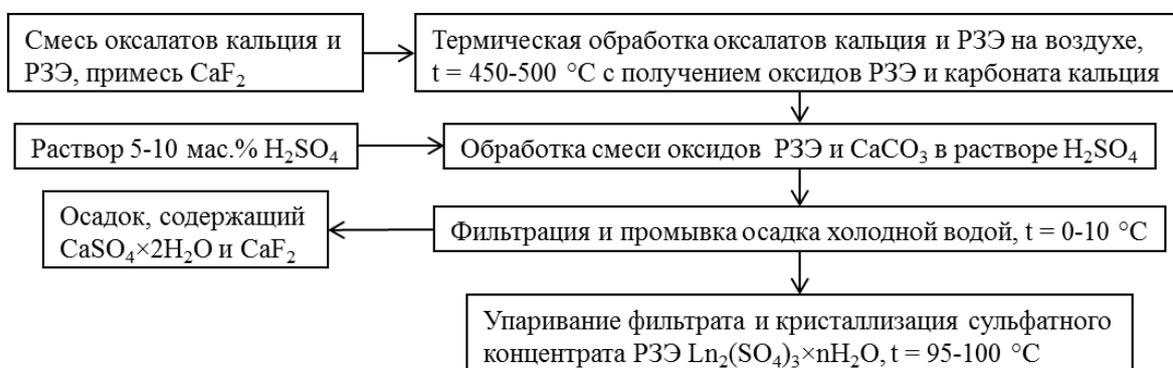
Подготовительный процесс – очистка от примесей



I способ – получение оксалатного и оксидного концентратов РЗЭ



II способ – получение сульфатного концентрата РЗЭ



Разработанные физико-химические методы выделения редкоземельных элементов из сульфатных осадков полугидратной ЭФК и получение однофазных концентратов РЗЭ высокой чистоты может представлять научный и практический интерес. Созданные в работе методы могут быть полезными при разработке технологии попутного выделения лантаноидов на существующих предприятиях производства ЭФК и фосфорных удобрений практически без передела технологического оборудования.

Глава 5. 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 перекрывания 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 %.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Бушуеву Николаю Николаевичу за постоянное внимание и помощь.

Диссертант сердечно благодарит заведующего кафедрой общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева доктора химических наук, профессора Соловьева Сергея Николаевича и декана факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева доктора химических наук, профессора Щербакова Владимира Васильевича за постоянное внимание и участие.

Автор выражает большую признательность заведующему кафедрой аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева доктору химических наук, профессору Кузнецову Владимиру Витальевичу за полезные советы и помощь в аналитической части работы.

Диссертант благодарит директора Центра коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Д.И. Менделеева кандидата химических наук, доцента Хорошилова Алексея Владимировича за помощь в проведении инструментальных анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виллани Ф.И. Редкоземельные элементы. Технология и применение. М.: Металлургия, 1985. 376 С.
2. Bakiz B., Guinneton F., Arab A., Benlhachemi A., Gavarria J.R. Elaboration, Characterization of LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and La_2O_3 phases and their gas solid interactions with CH_4 and CO gases // Moroccan Journal of Condensed Matter. 2010. V. 12. № 1. P. 60-67.
3. Yan S., Kim M., Salley S.O., Simon K.Y.Ng. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 360. № 2. P. 163-170.
4. Haensch A., Koziej D., Niederberger M., Barsan N., Weimar U. Rare earth oxycarbonates as a material class for chemoresistive CO_2 gas sensors // Procedia Engineering. 2010. V. 5. P 139-142.
5. Alvero R., Carrizosa I., Odriozola J.A., Trillo J.M., Bernal S. Activation of rare earth oxide catalysts // Journal of the Less-Common Metals. 1983. V. 94, № 1. P. 139-144.
6. Velciu G., Melinescu A., Marinescu V., Fruth V., Scurtu R. Preda M. Synthesis and characterization of solid electrolytes based on CeO_2 for intermediate temperature fuel cells // Ramanian Journal of Materials. 2014. V. 44. № 2. P. 131-140.
7. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церий-содержащие оксидные катализаторы. Часть I. // Химическая технология. 2000. Т. 1. № 9 С. 2-16.
8. Vishnyakov A.V., Korshunova I.A., Kochurikhin V.E., Sal'nikova L.S. Catalytic activity of rare earth oxides in flameless methane combustion // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 2. P. 273-278.
9. Savova B., Filkova D., Crisan D., Crisan M., Raileanu M., Dragan N., Petrov L., Vedrine J.C. Neodymium doped alkaline-earth oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. Part II. Catalytic properties. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 359. № 1-2. P. 55-61.
10. Savova B., Filkova D., Crisan D., Crisan M., Raileanu M., Dragan N., Galtayries A., Vedrine J.C. Neodymium doped alkaline-earth oxide catalysts for propane

- oxidative dehydrogenation. Part I. Catalyst characterization // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 359. № 1-2. P. 47-54.
11. Binnemans K., Jones P.T. Rare earths and the balance problem // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2015. V. 1. № 1. P. 29-38.
12. Takeda O., Okabe T.H. Current status on resource and recycling technology for rare earths // *Metallurgical and materials transactions E*. 2014. V. 1. № 2. P. 160-173.
13. Wang S. Rare earth metals: resourcefulness and recovery // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). JOM*. 2013. V. 65. № 10. P. 1317-1320.
14. Peiro L.T., Mendes G.V. Material and energy requirement for rare earth production. // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). JOM*. 2013. V. 65. № 10. P. 1327-1340.
15. Sinha S., Abhilash, Meshram P., Pandey B.D. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources – A review // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 160. P. 47-59.
16. Водянкин А.Ю., Жерин И.И., Страшко А.Н. Получение оксида неодима из шлиф-отходов производства постоянных магнитов // *Известия Томского политехнического университета*. 2010. Т. 317. № 3. С. 91-94.
17. Suzuki R.O., Saguchi A., Takahashi W., Yagura T., Ono K. Recycling of rare earth magnet scraps. Part II Oxygen removal by calcium // *Materials Transactions*. 2001. V. 42. № 12. P. 2492-2498.
18. Yoon H.S., Kim C.J., Chung K.W., Kim S.D., Lee J.Y., Kumar J.R. Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. Part 1. P. 27-43.
19. Abrahami S.T., Xiao Y., Yang Y. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (IMM Transactions Section C)*. 2015. V. 124. № 2. P. 106-115.

20. De Michelis I., Ferella F., Varelli E.V., Vegliò F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses // *Waste Management*. 2011. V. 31. № 12. P. 2559-2568.
21. Tunsu C., Petranikova M., Ekberg C., Retegan T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 161. P. 172-186.
22. Schriener D., Anderson C. Centrifugal concentration of rare earth minerals from calcitic gangue // *Journal of Metallurgical Engineering (ME)*. 2015. V. 4. P. 69-77.
23. Chi R., Zhang X., Zhu G., Zhou Z.A., Wu Y., Wang C., Yu F. Recovery of rare earth from Bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation // *Minerals Engineering*. 2004. V. 17. № 9-10. P. 1037-1043.
24. Temuujin J, Burmaa G., Jadambaa Ts., Munkhtsetseg B., MacKenzie K.J.D., Van Riessen A. Processing of synchysite, a potential source of rare earth elements // *Rare Earths: Research and Applications*. Editor Delfrey K.N. 2008. P. 391-406.
25. Ibrahim T.M.M., El-Hussaini O.M. Production of anhydrite-gypsum and recovery of rare earths as a by-product // *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. № 1-2. 11-17.
26. Moldoveanu G.A., Papangelakis V.G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 117-118. P. 71-78.
27. Abreu R.D., Morais C.A. Purification of REE from Monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide // *Minerals Engineering*. 2010. V. 23. № 6. 536-540.
28. Corbett M.K., Eksteen J.J., Niu X.Z., Croue J.P., Watkin E.L.J. Interactions of phosphate solubilising microorganisms with natural rare-earth phosphate minerals: a study utilizing Western Australian monazite // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2017. Vol 40. № 6. P. 929-942.
29. Ahmed S.H., Helaly O.S., Abd El-Ghany M.S. Evaluation of rare earth double sulphate precipitation from Monazite leach solutions // *International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2015. V. 5. № 1. P. 1-8.

30. Moldoveanu G.A., Papangelakis V.G. Leaching of lanthanides from various weathered elution deposited ores // Canadian Metallurgical Quarterly. 2013. V. 52. № 3. 257-264.
31. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. 136 С.
32. Spedding F.H., Voigt A.F., Gladrow E.M., Sleight N.R. The separation of rare earths by ion exchange. I. Cerium and yttrium // Journal of the American Chemical Society. 1947. V. 69. № 11. P. 2777-2781.
33. Spedding F.H., Voigt A.F., Gladrow E.M., Sleight N.R., Powell J.E., Wright J.M., Butler T.A., Figard P. The separation of rare earths by ion exchange. II. Neodymium and praseodymium // Journal of the American Chemical Society. 1947. V. 69. № 11. P. 2786-2792.
34. Зимина Г.В., Николаева И.И., Таук М.В., Цыганкова М.В. Экстракционные схемы разделения редкоземельных металлов // Цветные металлы. 2015. № 4. С. 23-27.
35. Колесов Г.М., Панкратова Л.Н. Разделение РЗЭ на ртутном катоде // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 9. С. 1642-1657.
36. Рябчиков Д.И., Терентьева Е.А. Новое в способах разделения РЗЭ // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 10. С. 1285-1300.
37. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая Химия Редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука. 1966. 381 С.
38. Gleisberg B., Ly B.M., Gorski B. Investigations of the separation of Np, Pa, U, Th and REE in geological samples // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1991. V. 147. № 1. P. 95-107.
39. Папкова М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Определение редкоземельных элементов в растворах фосфорной кислоты // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 6. С. 25-27.
40. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Иванов В.М. Определение редкоземельных элементов в сульфидных минералах методом масс-

спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после ионообменного концентрирования // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 9. С. 975-979.

41. Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085-1091.
42. Eid M.A., Broekaert J.A. C., Tschöpel P. Application of ICP-AES to the determination of rare earth elements in phosphate samples // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1992. V. 342. № 1-2. P. 107-112.
43. Marathe S.M., Biswas S.S., Patil P.B., Murty P.S. An ICP-AES method for the determination of heavy rare earth elements (Eu-Lu) in high purity yttrium oxide // Microchimica Acta. 1992. V. 109. № 5. P. 261-268.
44. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. 144 с.
45. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
46. Макаровский И.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ редкоземельных руд на спектрометре с полупроводниковым детектором // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 5. С. 437-446.
47. Blank A.B., Eksperiandova L.P. Specimen preparation in X-ray fluorescence analysis of materials and natural objects // X-Ray Spectrometry. 1998. V. 27. № 3. P. 147-160.
48. Lal M., Choudhury R.K., Joseph D., Bajpai H.N., Tyer C.S.P. elemental analysis of selected Indian Monazite ores by energy dispersive X-ray fluorescence [EDXRF] spectroscopy // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1989. V. 137. № 2. P. 127-133.
49. Labrecque J.J., Beusen J.M., Van Grieken R.E. Determination of barium, lanthanum, cerium and neodymium in lateritic materials by various energy-

- dispersive X-ray fluorescence techniques and neutron activation analysis // X-Ray Spectrometry. 1986. V. 15. № 1. P. 13-18.
50. Смирнова И.С., Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Рентгеноспектральный анализ при изучении систем $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 2. С. 39-41.
51. Chandola L.C., Machado I.J., Mohile A.N. X-ray fluorescence analysis of terbium oxide and oxalate for rare earth impurities // Mikrochimica Acta. 1976. V. 66. № 3. P. 399-402.
52. Chandola L.C., Machado I.J., Mohile A.N. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by X-ray fluorescence technique // Journal of Radioanalytical Chemistry. 1976. V. 34. № 2. P. 389-391.
53. Айсуева Т.С., Белозерова О.Ю., Финкельштейн А.Л., Брянцева Н.Ю., Скорникова С.А. Рентгенофлуоресцентное определение лантана в катализаторах на основе цеолита // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. 386-392.
54. Willis J.P., McNew E.B. An evaluation of the analysis of Monazite and REE compounds by WIXRFS: a spectroscopist's nightmare (or challenge?) // JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis. 1999. V. 42. P. 829-842.
55. Худоногова Е.В., Суворова Д.С., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd в горных породах разнообразного состава // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. 347-356.
56. Айвазян С.А., Мхитарян В.С. Прикладная статистика и основы эконометрики. М.: ЮНИТИ, 1998. С. 621-777.
57. Alley B.J., Myers R.H. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis using multiple regression methods // Analytical Chemistry. 1965. V. 37. № 13. P. 1685-1690.
58. Ланге П.К., Хлопцев М.А. Разделение совмещенных аналитических пиков в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе с использованием их математической модели // Известия высших учебных заведений. Поволжский

- район. Технические науки. Электроника, измерительная и радиотехника. 2008. № 2. 91-96.
59. Feret F.R., Hamouche H., Boissonneault Y. Spectral interference in X-ray fluorescence analysis of common materials // JCPDS - International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis. 2003. V. 46. P. 381-387.
60. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Щербаков И.В. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 9. С. 940-946.
61. Pavlinsky G.V., Vladimirova L.I. Approximate model for calculation of X-Ray fluorescence intensity and its use in XRF spectrometry // X-ray Spectrometry. 1999. V. 28. № 3. P. 183-193.
62. Kirsanov D., Panchuk V., Goydenko A., Khaydukova M., Semenov V., Legin A. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression // Spectrochimica Acta Part B. 2015. V. 113. P. 126-131.
63. Lemberge P., Van Espen P.J. Quantitative energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of liquids using partial least-squares regression // X-Ray Spectrometry. 1999. V. 28. № 2. P. 77-85.
64. Adams M.J., Allen J.R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials using partial least-squares regression // Analyst. 1998. V. 123. № 4. P. 537-541.
65. Барбалат Ю.А., Калинин И.П., Мосичев В.И., Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Новый справочник химика и технолога. Т. 6. Аналитическая химия. Часть III. С-П.: Мир и Семья, 2004. С. 56.
66. Lokshin E.P., Tareeva O.A. Recovery of lanthanides from extraction phosphoric acid produced by the dihydrate process // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 6. P. 951-957.

67. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Recovery of rare earth elements from wet process extraction phosphoric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 5. P. 623-628.
68. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R., Kalinnikov V.T. Recovery of rare earth elements from the wet process phosphoric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 1. P. 1-12.
69. Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. № 1-2. P. 41-47.
70. Weterings K., Janssen J. Recovery of uranium, vanadium, yttrium and rare earths from phosphoric acid by a precipitation method // Hydrometallurgy. 1985. V. 15. № 2. P. 173-190.
71. Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Кинетика кристаллизации фосфатов и фторидов РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. № 5. С. 739-744.
72. Чиркст Д.Э., Мелихов И.В., Сыркин Л.Н. Формы кристаллизации лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64. № 12. С. 2576-2581.
73. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Чаляян К.Н. Кристаллизация фосфатов и фторидов РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. № 2. С. 179-184.
74. Bunus F., Dumitrescu R. Simultaneous extraction of rare earth elements and uranium from phosphoric acid // Hydrometallurgy. 1992. V. 28. № 3. P. 331-338.
75. Bunus F., Miu I., Dumitrescu R. Simultaneous recovery and separation of uranium and rare earths from phosphoric acid in a one-cycle extraction-stripping process. Hydrometallurgy. 1994. V. 35. № 3. P. 375-389.
76. Preston J.S., Cole P.M., Craig W.M., Feather A.M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction // Hydrometallurgy. 1996. V. 41. № 1. P. 1-19.

77. Preston J.S., Cole P.M., Du Preez A.C., Fox M.H., Fleming A.M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate // *Hydrometallurgy*. 1996. V. 41. № 1. P. 21-44.
78. Preston J.S., Du Preez A.C., Cole P.M., Fox M.H. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide // *Hydrometallurgy*. 1996. V. 42. № 2. P. 131-149.
79. Preston J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid byproduct. Part 4. The preparation of magnet-grade neodymium oxide from the light rare earth fraction // *Hydrometallurgy*. 1996. V. 42. № 2. P. 151-167.
80. Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L., Reddy B.R. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99 // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 110. № 1-4. P. 50-55.
81. Radhika S., Kumar B. N., Kantam M. L., Reddy B. R. Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents // *Separation and Purification Technology*. 2010. V. 75. № 3. P. 295-302.
82. Kumar B.N., Radhika S., Reddy B.R. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 160. № 1. P. 138-144.
83. Lokshin E.P., Ivanenko V.I., Tareeva O.A., Korneikov R.I. Sorption extraction of lanthanides from phosphoric acid solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. V. 82. № 4. P. 537-544.
84. Wang L., Yu Y., Liu Y., Long Z. Centrifugal extraction of rare earths from wet-process phosphoric acid // *Rare Metals*. 2011. V. 30, № 3. P. 211-215.
85. Туманов В.В., Папкова М.В., Михайличенко А.И. Конькова Т.В. Распределение редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты // *Успехи в химии и химической*

- технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 6. С. 31-33.
86. Власовских Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Цикин М.Н., Долгов В.В. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 605-617.
87. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. Сорбционное концентрирование РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 1. С. 29-39.
88. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I. P. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 6. P. 958-964.
89. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I. P. Processing of phosphodihydrate to separate rare-earth elements and obtain gypsum free from phosphates and fluorides // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. V. 84. № 9. P. 1461-1469.
90. Ismail Z.H., Abu Elgoud E.M., Hai Abdel F., Ali Ibraheem O., Gasser M.S., Fly H.F. Leaching of some lanthanides from phosphogypsum fertilizers by mineral acids // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. 2015. V. 48. № 2. P. 37-50.
91. Маликов В.А., Крылова К.О. Извлечение РЗМ из фосфогипса азотной и серной кислотами // Цветные металлы. 2003. № 4. С. 63-64.
92. Андрианов А.М., Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф. Получение из фосфогипса сульфата аммония окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 52. № 7. С. 1441-1444.
93. Lokshin E.P., Tareeva O.A. Specific features of sulfuric acid leaching-out of lanthanides from phosphohemihydrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 1. P. 8-13.
94. Lokshin E.P., Ivlev K.G., Tareeva O.A. Synthesis of lanthanide nitrates from phosphosemihydrate // Russian Journal of Applied Chemistry 2005. V. 78. № 12. P. 1903-1912.

95. Lokshin E.P., Ivlev K.G., Tareeva O.A. Leaching-out of lanthanides from waste phosphosemihydrate with sulfuric acid solutions of increased concentration // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. V. 78. № 11. P. 1761-1766.
96. Lokshin E.P., Vershkova Yu.A., Vershkov A.V., Tareeva O.A. Efficiency of sulfuric acid leaching of lanthanides in relation to quality of phosphosemihydrate obtained from Khibiny Apatite concentrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75. № 10. P. 1572-1576.
97. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. Desulfation of rare-earth concentrates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 4. P. 534-538.
98. Lokshin E.P., Vershkova Yu.A., Vershkov A.V., Tareeva O.A. Leaching of lanthanides from phosphohemihydrate with nitric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75. № 11. P. 1753-1759.
99. Lokshin E.P., Tareeva O.A. Activation of leaching of rare earth elements from phosphohemihydrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 11. P. 1638-1642.
100. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Deposition of rare earth elements from a wet-process phosphoric acid by fluorine compounds // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. V. 84. № 5. P. 773-781.
101. Preston J.S., Du Preez A.C. The recovery of a mixed rare-earth oxide and the preparation of cerium, europium and neodymium oxides from a South African phosphoric acid sludge by solvent extraction // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 1998. V. 18. № 2. P. 175-200.
102. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 1. С. 52-58.
103. Christensen A.N., Olesen M., Cerenius Y., Jensen T.R. Formation and transformation of five different phases in the transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system: crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 // Chemistry of Materials. 2008. V. 20. № 6. P. 2124-2132.

104. Freyer D., Voigt W. Crystallization and Phase Stability of CaSO_4 and CaSO_4 – Based Salts // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 2003. V. 134. № 5. P. 693-719.
105. Бушуев Н.Н. Физико-химические исследования структурных особенностей сульфата кальция. Обзорная информация. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 34 с.
106. Lager G.A., Armbruster Th., Rortella F.J., Jongensen J.D., Hinxs D.G. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum. $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$: hemihydrate, $\text{CaSO}_4 \times 0.50\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$ // American Mineralogist. 1984. V. 69. № 9-10. P. 910-919.
107. Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. Фазовые переходы при дегидратации $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469-2476.
108. Ballirano P., Maras A., Meloni S., Caminiti R. The monoclinic I2 structure of Bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$) // European Journal of Mineralogy. 2001. V. 13. № 5. P. 985-993.
109. Бушуев Н.Н. Кристаллогидратная вода в структурах $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. № 3. С. 610-615.
110. Бушуев Н.Н., Борисов В.М. Рентгенографическое исследование $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. № 3. С. 604-609.
111. Бушуев Н.Н. О структурных особенностях $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ // Доклады Академии Наук СССР. Кристаллография. 1980. Т. 255. № 5. С. 1104-1109.
112. Grzmil B., Kic B., Żurek O., Kubiak K. Studies on the transformation of calcium sulphate dihydrate to hemihydrate in the wet process phosphoric acid production// Polish Journal of Chemical Technology. 2012. V. 14. № 2. P. 80-87.
113. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Мелихов И.В., Рудин В.Н. Механизм и способы регулирования скорости фазового превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат в серно-фосфорнокислотных растворах // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 10, С. 2161-2167.

114. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Мелихов И.В., Рудин В.Н., Классен П.В. Механизм фазового превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях двух стадийных процессов производства ЭФК // Химическая промышленность. 1993. № 9. С. 434-436.
115. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. Соединений редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука. 1986. 366 С
116. Blackburn A.C., Gerkin R.E. Sodium lanthanum(III) sulfate monohydrate, $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica Section C. 1995. V. 50. № 6. P. 835-838.
117. Blackburn A.C., Gerkin R.E. Redetermination of sodium cerium(III) sulfate monohydrate, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica Section C. 1995. V. 51. № 11. P. 2215-2218.
118. Perles J., Fortes-Revilla C., Gutierrez-Puebla E., Iglesias M., Monge M.A., Ruiz-Valero C., Snejko N. Synthesis, structure, and catalytic properties of rare-earth ternary sulfates // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. № 10. P. 2701-2706.
119. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. A Study of the solubility of yttrium, praseodymium, neodymium, and gadolinium sulfates in the presence of sodium and potassium in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20 °C // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. № 8. P. 1275-1280.
120. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. Effect of sulfuric acid and sodium cations on the solubility of lanthanides in phosphoric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 1. P. 1-7.
121. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Ivlev K.G., Kashulina T.G. Solubility of double alkali metal (Na, K) rare-earth (La, Ce) sulfates in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20 °C // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. V. 78. № 7. P. 1058-1063.
122. Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P. A structural investigation of hydrous and anhydrous rare-earth phosphates // Inorganic Chemistry. 2016. V. 55. № 19. P. 9685-9695.

123. Mesbah A., Clavier N., Elkaim E., Gause C., Kacem I.B., Szenknect S., Dacheux N. Monoclinic form of the Rhabdophane compounds: $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ // *Crystal Growth Design*. 2014. V. 14. № 10. P. 5090-5098.
124. Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Selevich A.F. Preparation and structure of the yttrium phosphate dihydrate $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Phosphorus Research Bulletin*. 2013. V. 28. P. 45-50.
125. Anfimova T., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J. Thermal stability and proton conductivity of rare earth orthophosphate hydrates // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. V. 9. № 5. P. 2285-2300.
126. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединений редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука. 1983. 288 С.
127. Gause C., Szenknect S., Qin D.W., Mesbah A., Clavier N., Neumeier S., Bosbach D., Dacheux N. Determination of the solubility of Rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La to Dy) // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 2016. № 28. P. 4615-4630.
128. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Ivlev K.G., Levin B.V. A study of the solubility of hydrated orthophosphates of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20 °C // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005. V. 78. № 12. P. 1913-1916.
129. Бобрик В.М. Соосаждение в системах трех гетеровалентных ионов // *Журнал аналитической химии*. 1976. Т. 31. № 7. С. 1262-1267.
130. Бобрик В.М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов // *Радиохимия*. 1977. Т. 19. № 5. С. 606-610.
131. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калиниченко Н.Б., Маров И.Н., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных металлов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов // *Журнал аналитической химии*. 1984. Т. 39. № 3. С. 389-396.

132. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калиниченко Н.Б., Маров И.Н. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журнал аналитической химии. 1985. Т. 40. № 11. С. 1962-1970.
133. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.Н., Егорова А.Н. Исследование системы $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34. № 1. С. 179-183.
134. Бушуев Н.Н., Ефремов О.И., Тавровская А.Я. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 743-746.
135. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. Система $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2420-2422.
136. Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А. Исследование систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$, Ln - La, Ce, Nd // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 167-171.
137. Бушуев Н.Н., Погодилова Е.Г. Взаимодействие CaSO_4 и TRPO_4 (TR = La, Ce, Nd) // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1566-1568.
138. Набиев А.Г., Бушуев Н.Н., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф. Влияние редкоземельных элементов на кристаллизацию сульфата кальция // Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. 1987. Выпуск № 145. С. 117-122.
139. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Обзорная информация. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 42 С.
140. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция // Журнал прикладной химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153-2158.

141. Lokshin E.P., Tareeva O.A. Treatment of rare-earth concentrate to remove phosphorus and fluorine compounds // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 11. P. 1919-1924.
142. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Treatment of fluorophosphate rare earth concentrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 12. P. 1800-1806.
143. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Sorption conversion of phosphate concentrates of rare-earth metals // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. № 8. P. 1038-1043.
144. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 2004. 408 С.
145. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединений редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука. 1984. 235 С.
146. Chi R., Xu Z. A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid // Metallurgical and materials transactions B. 1999. V. 30. № 2. P. 189-195.
147. Webster J.R., Gilstrap M.S. Matrix-independent separation of rare-earth elements and yttrium from geological materials using constant calcium content-oxalate precipitation and cation exchange for determination by high-resolution inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) // Chemical Geology. 1990. V. 85. № 3-4. P. 287-294.
148. Iwata Y., Imura H., Suzuki N. Selective preconcentration of rare earth elements by substoichiometric precipitation of calcium oxalate and its application to the neutron activation analysis of biological material // Analytica Chimica Acta. 1990. V. 239. P. 115-120.
149. Shen A.T., Lee Y.S., Sungyu N.K. Characterization of calcium lanthanum oxalate powders coprecipitated from different binary solvent mixtures // Journal American Ceramic Society. 1995. V. 76. № 6. P. 1466-1472.

150. Matsui M. The coprecipitation behavior of rare earth elements with calcium oxalate upon precipitation from a homogeneous system // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1966. V. 39. № 6. P. 1114-1119.
151. Iwata Y., Imura H., Suzuki N. Coprecipitation equilibrium of lanthanoid(III) ions with calcium oxalate // Analytical Sciences. 1990. V. 6. № 5. P. 753-756.
152. Barrett M.F., McDonald T.R.R., Topp N.E. Double ammonium oxalates of the rare earths and yttrium // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1964. V. 26. № 6. P. 931-936.
153. Kolthoff I.M., Elmquist R. Lanthanum alkali oxalates // Journal of the American Chemical Society. 1931. V. 53. № 4. P. 1232-1236.
154. Палкина К.К., Кузьмина Н.Е., Ковальчукова О.В., Стршнова С.Б., Зайцев Б.Е. Синтез и строение кристаллогидрата оксалата лантана $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.2\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1492-1495.
155. Korah I., Joseph C., Ittyachan M.A. Growth and characterisation of gadolinium-samarium oxalate single crystals // Crystal Research & Technology. 2007. V. 42. № 10. P. 939-942.
156. Ignatius I., Joseph C., Ittyachen M.A. Growth and structural characterization of gadolinium-neodymium oxalate crystals grown in hydro-silica gel // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 2010. V. 9. № 12. P. 1081-1086.
157. Want B., Dar F. Growth and characterization of holmium oxalate heptahydrate crystals // Journal of Crystallization Process and Technology. 2012. V. 2. № 4. P. 137-141.
158. Шаров В.А., Безденежных Г.В. О термическом разложении оксалатов и карбонатов лантаноидов, иттрия и скандия // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 7. С. 1197-1206.
159. Balboul B.A.A., El-Roudi A.M., Samir E., Othman A.G. Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate // Thermochemica Acta. 2002. V. 387. № 2. P. 109-114.

160. Zhan G., Yu J.X., Xu Z.G., Zhou F., Chi R.A. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22. № 4. P. 925-934
161. El-Houte S., El-Sayes M.A. Thermal decomposition of cerium oxalate and mixed cerium-gadolinium oxalates // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1991. V. 37. № 5. P. 907-913.
162. De Almeida L., Grandjean S., Vigier N., Patisson F. Insights into the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates – from neodymium and cerium to plutonium // European Journal of Inorganic Chemistry. 2012. V. 2012. № 31. P. 4986-4999.
163. Bose S., Sahu K.K., Bhatta D. Rare earth oxide-catalysed decomposition of calcium oxalate // Thermochemica Acta. 1995. V. 268. P. 175-183.
164. Patnaik U., Muralidhar J. Thermal decomposition of rare-earth-doped calcium oxalate Part 1. Doping with lanthanum, samarium and gadolinium // Thermochemica Acta. 1996. V. 274. P. 261-272.
165. Kim E.H., Chung D.Y., Park J.H., Yoo J.H. Dissolution of oxalate precipitate and destruction of oxalate ion by hydrogen peroxide in nitric acid solution // Journal of Nuclear Science and Technology. 2000. V. 37. № 7. P. 601-607.
166. Kubota M. Decomposition of oxalic acid with nitric acid // Journal of Radioanalytical Chemistry. 1982. V. 75 № 1-2. P. 39-49.
167. Kim E.H., Chung D.Y., Kwon S.W., Yoo J.H. Photochemical decomposition of oxalate precipitates in nitric acid medium // Korean Journal of Chemical Engineering. 1999. V. 16. № 3. P. 351-356.
168. Nogami M., Sakashita T., Suzuki K., Ikeda Y. Decomposition of oxalate in low-level liquid waste using UV irradiation // Journal of Nuclear Science and Technology. 2002. V. 39. Supplement 3. P. 371-374.
169. Zhang H., Zhao H., Chen J., Li J., Yu J., Nie J. Defect study of MgO-CaO material doped with CeO₂ // Advances in Materials Science and Engineering. 2013. V. 2013. ID 673786. 5 P.

170. Ghoneim N.M., Mandour M.A., Serry M.A. Sintering of Lime doped with La_2O_3 and CeO_2 // *Ceramics International*. 1989. V. 15. № 6. P. 357-362.
171. Ghoneim N. M., Mandour M.A., Serry M.A. Phase composition, microstructure and properties of sintered La_2O_3 -doped Lime and Dolomite grains // *Ceramics International*. 1990. V. 16. № 4. P. 215-223.
172. Лопато Л.М., Герасимюк Г.И., Шевченко А.В., Тресвятский С.Г. Фазовые равновесия в системах $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ // *Неорганические материалы*. 1973. Т. 9. № 3. С. 427-431.
173. Герасимюк Г.И., Зайцева З.А., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Взаимодействие окислов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы с окисью кальция // *Неорганические материалы*. 1973. Т. 9. № 10. С. 1759-1762.
174. Fujihara S., Sato H. Synthesis and luminescent properties of rare-earth-doped $\text{CeO}_2 - \text{CaF}_2$ solid solutions via chemical solution routes // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. V. 132. № 12. P. 1095-1101.
175. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванова О.С. Необычные свойства диоксида церия // *Природа*. 2011. № 3. С. 47-57.
176. Um N., Hirato T. Precipitation of cerium sulfate converted from cerium oxide in sulfuric acid solutions and the conversion kinetics // *Materials Transactions*. 2012. V. 53. № 11. P. 1986-1991.
177. Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D., Sadovnikov A.A., Ryumin M.A, Minaeva N.A., Ivanov V.K. Synthesis of cerium orthophosphates with Monazite and Rhabdophane structure from phosphoric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. V. 61. № 10, P. 1219-1224.
178. Um N., Hirato T. Conversion kinetics of cerium oxide into sodium cerium sulfate in $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ solutions // *Materials Transactions*. 2012. V. 53. № 11. P. 1992-1996.
179. Um N., Hirato T. Dissolution behavior of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , CaO and Al_2O_3 in sulfuric acid solutions and study of cerium recovery from rare earth polishing

- powder waste via two-stage sulfuric acid leaching // *Materials Transactions*. 2013. V. 54. № 5. P. 713-719.
180. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Л.: Наука, 1961-1970. Т. 1-3.
181. 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.
182. 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.
183. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н., Кузнецов В.В. Количественное определение примесей РЗЭ в $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, 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.
184. 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.
185. 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.
186. 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.

187. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. 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.
188. 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.
189. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Гетерогенная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в оксалатную форму // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 6-15.
190. 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.
191. 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.
192. 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.
193. 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.
194. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Разделение оксидов кальция и лантаноидов с использованием диiodметана 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.
195. 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.
196. 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.
197. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. Получение чистого оксалатного концентрата редкоземельных элементов // *Химическая технология*. 2014. № 9. С. 549-555.
198. 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.
199. 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.