

органических экстрагентов, кетонов и других высокоселективных к трансурановым элементам реагентов в легко испаряющихся разбавителях.

Синтез фосфатов РЗЭ и исследование их взаимодействия с бифторидом аммония

С.В. Литовкин, К.В. Обмуч

Научный руководитель – к.х.н., доцент, с.н.с. Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kvo@tpu.ru

Существует две основные технологии вскрытия монацитового концентрата – кислотный и щелочной. Кислотный способ заключается в разложении монацита серной кислотой с последующим выщелачиванием сульфатов РЗЭ, а щелочной способ заключается в реакции монацитового концентрата с раствором гидроксида натрия с получением гидроксидов РЗЭ. Оба способа применяются в промышленности и обладают достоинствами и недостатками [1]. Усовершенствование существующих и разработка новых технологий вскрытия монацитового концентрата является актуальной задачей.

Редкоземельные элементы в монаците, находятся в виде фосфатов. Состав монацита значительно различается в зависимости от месторождения. В среднем монацит содержит (в пересчете на оксиды): РЗЭ – 50–70%; уран – 0,1–0,4%; торий – 1–10% и др.

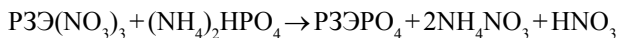
Фторид аммония взаимодействует со многими веществами и используется в промышленности, в том числе и для фторирования фосфатов [2]. В работе [3] используют фторида аммония для вскрытия монацита, показана эффективность данного способа.

Целью данной работы является исследование взаимодействия фосфатов РЗЭ с бифторидом аммония. Для выполнения поставленной цели были синтезированы фосфаты редкоземельных элементов, определен химический состав синтезированных веществ и проведены термические исследования по взаимодействию фосфатов РЗЭ с бифторидом аммония.

Фосфаты РЗЭ синтезировали согласно способу, описанному в работе [4]. Для синтеза фосфатов РЗЭ использовали азотнокислые соединения РЗЭ (х.ч.) и двузамещенный фосфат аммония (ч.д.а.). Исходные вещества взвешивали согласно стехиометрическим расчетам и помещали в выпарительную фарфоровую чашку объемом 100 мл. Для удале-

ния кристаллизационной воды, выпарительную чашку помещали в сушильный шкаф и в течение двух часов выдерживали температуру при 300–400 °С. Высушенный порошок тщательно измельчали в яшмовой ступке и помещали в муфельную печь SNOL 7,2/1300, где спекали при температуре 950 °С в течение трех часов. После остывания, порошки снова измельчали в ступке и прокаливают в муфельной печи при температуре 1200 °С в течении 6 часов. После остывания снова измельчали и еще раз прокаливали при 1200 °С в течение 6 часов.

При нагревании протекала следующая химическая реакция:



Для фазового определения синтезированных веществ использовались методы рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре D8 DISCOVER CuK α -излучении ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10\text{--}100^\circ$. Идентификацию проводили с использованием картотеки PDF-2. РФА анализ показал присутствие фазы PЗЭPO₄ во всех образцах. Анализируемые образцы прессовали в таблетку KBr и получали спектры при помощи ИК спектрометра Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. В полученных спектрах присутствуют полосы поглощений характерные для фосфатов PЗЭ. В ИК-спектрах максимумы поглощений в области 1100–950 см⁻¹ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 , а в области 990–950 см⁻¹ – к валентным симметричным колебаниям ν_1 иона.

Максимумы в области ИК-спектров 620–418 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям иона PO₄³⁻, максимумы в области 620–530 см⁻¹ соответствуют асимметричным ν_4 , а полосы 430–418 см⁻¹ – симметричным ν_2 колебаниям.

Термогравиметрический анализ выполняли при помощи анализатора STD Q600 в диапазоне температур от 20 до 600 °С в азоте при атмосферном давлении. Скорость нагрева устанавливалась в 10 град/мин.

Термический анализ показал, что взаимодействие с бифторидом аммония начинается при 160 °С и протекает с образование комплексных фторидов и фосфата аммония, которые при $t > 400^\circ\text{C}$ разлагаются с образование простых фторидов и пентафторида фосфора (PF₅), аммиака и воды.

Список литературы

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1967. – 232 с.
2. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. // Успехи химии, 1984. – Т.53. – С.1463–1492.

3. Joseph P.T., Mony C.N. // Chemistry and Industry, 1968.– №41.– P.1400.
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу.– М.: Мир, 1985.– Т.4.– 447 с.

Использование гидрофторида аммония для переработки флюорит-фенакит- берtrandитового концентрата

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, prof_1990@mail.ru

Исследования проводились в рамках разработки фтороаммонийной технологии переработки бериллийсодержащего сырья по программе БЕРЛИТ для получения металлов высокой чистоты.

Переработку бериллийсодержащего сырья (берилловых концентратов и берtrandитовой руды) с целью получения оксида бериллия и металлического бериллия осуществляют только в трех государствах: в США, Казахстане и Китае [1]. В то же время на территории Российской Федерации в Байкальском крае расположено крупное Ермаковское месторождение, мощность которого по балансовой фтор-бериллиевой руде составляет около 1400 тыс. тонн [2]. Единственным используемым в промышленности способом переработки бериллиевого сырья – сернокислотным методом, эффективно и рентабельно выделить бериллий из руд Ермаковского месторождения не представляется возможным. Данный факт обусловлен тем, что флотационно обогащаемый бериллиевый концентрат, получаемый из указанных руд, представляет собой флюорит-фенакит-берtrandитовый концентрат (ФФБК), вскрытие которого по сернокислотной схеме трудноосуществимо, ввиду большой кислотоупорности минералов – флюорита и фенакита. Кроме того, фторид-ион, высвобождаемый при термической подготовке концентрата к выщелачиванию серной кислотой, попадая в производственный раствор, связывает бериллий, что приводит к потере целевого компонента в ходе дальнейшей переработки.

Для осуществления переработки ФФБК и возможности организации на территории России собственного производства металлического бериллия на базе кафедры ХТРЭ ФТИ НИ ТПУ была разработана фтороаммонийная технология. Фтороаммонийная переработка осуществляется путем спекания ФФБК с гидфторидом аммония (NH_4HF_2) при