

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/349160044>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Часть II

Book · January 2020

CITATIONS

0

READS

382

3 authors:



Ilhom Axrorovich Tagayev
Navoi State Mining Institute

92 PUBLICATIONS 57 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Nodirjon Abdixakimovich Doniyarov
Navoi State Mining Institute

65 PUBLICATIONS 45 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Sanat Sharipov
Navoi state mining institute

10 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Исследование химических и физико-химических процессов при бактериальном окислении флотоконцентрата. [View project](#)



Разработка технологии использования иловой части хвостохранилища КФК для получения обогащенного фосфором органоминерального азотно-фосфорного полимикрoэлементного удобрения. [View project](#)

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ"
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

Тагаев И.А., Донияров Н.А., Шарипов С.Ш..

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ И
РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Учебник

Часть II

для направлений обучения бакалавриатуры:

**5321100 - Технология и техника добычи и переработки
редких и радиоактивных металлов**

5320400 – Химическая технология

5310300 - Metallургия

Навои-2020

УДК 579: 5572:669.213.6

ББК

Т

Тагаев, И.А

Химическая технология редких и радиоактивных металлов Часть 2.
/Текст]: / Тагаев И.А., Донияров Н.А., Шарипов С.Ш. – Ташкент: Muharrir
nashriyoti 2020. – ...стр.

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

В учебнике, предусмотренном для специальных курсов, рассмотрены основные характеристики и свойства редких и радиоактивных металлов, представлены основные проблемы технологических процессов рудной переработки, обогащения, получения чистых химических соединений и металлов с применением их в различных отраслях промышленности.

Учебник рассчитан на бакалавров химико-технологического, металлургического и горно-геологического профиля, специализирующихся по технологическим и геотехнологическим методам разработки месторождений полезных ископаемых для Навоийского государственного горного института, Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, Ташкентского химико-технологического института.

УДК 579: 5572:669.213.6

ББК

Рецензенты:

Шарафутдинов У.З.

начальник инновационного центра НГМК, кандидат технических наук,
доцент

Аликулов Ш.Ш.

доцент НГГИ, доктор технических наук

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

ГЛАВА 4. КЛАСС РЕДКИХ РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. Химическая технология германия. Руды и минералы.

Физико-химические свойства. Технология обогащения, получения и применения германия и его соединений

План:

История

Нахождение в природе

Физические и химические свойства

Руды и минералы

Обогащение и получение германия

Применение

32
Ge
ГЕРМАНИЙ
72,59
18
8
4s²4p²
2

В своём докладе о периодическом законе химических элементов в 1869 году русский химик Дмитрий Иванович Менделеев предсказал существование нескольких неизвестных на то время химических элементов, в частности и германия. Из-за его местонахождения в Периодической таблице Менделеев назвал неоткрытый элемент экасилицием и предсказал его атомную массу.

В 1885 году в Фрайберге (Саксония) в одной из шахт был обнаружен новый минерал аргиродит. При химическом анализе нового минерала немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил новый химический элемент. Учёному удалось в 1886 году выделить этот элемент, также химиком была отмечена схожесть германия с сурьмой.

Первоначально Винклер хотел назвать новый элемент «нептунием», но это название было дано одному из предполагаемых элементов, поэтому элемент получил название в честь родины учёного — Германии.

Также Винклером путём анализа тетрахлорида германия GeCl_4 определил атомный вес германия, а также им было открыто несколько новых соединений германия.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

☞ **Существование элемента эксилиция – аналога кремния предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. А в 1886 г. один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра – аргиродит. При химическом анализе нового минерала немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил новый химический элемент. Первоначально Винклер хотел назвать новый элемент «нептунием», но это название было дано одному из предполагаемых элементов, поэтому элемент получил название в честь родины учёного —Германии.**



До конца 1930-х годов германий не использовался в промышленности. Во время Второй мировой войны германий использовался в некоторых электронных устройствах, главным образом в диодах.

Нахождение в природе

Общее содержание германия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, то есть больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Германий вследствие незначительного содержания в земной коре и геохимического сродства с некоторыми широко распространёнными элементами обнаруживает ограниченную способность к образованию собственных минералов, внедряясь в кристаллические решётки других минералов.

Поэтому собственные минералы германия встречаются исключительно редко. Почти все они представляют собой сульфосоли: германит $\text{Cu}_2(\text{Cu, Fe, Ge, Zn})_2 (\text{S, As})_4$ (6 — 10 % Ge), аргиродит Ag_8GeS_6 (3,6 — 7 % Ge), конфильдит $\text{Ag}_8(\text{Sn, Ge}) \text{S}_6$ (до 2 % Ge) и др. редкие минералы (ультрабазит, ранерит, франкеит).

Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов.

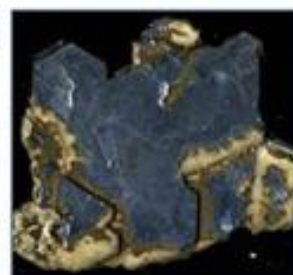
Так, например, в некоторых сфалеритах содержание германия достигает нескольких килограммов на тонну, в энаргитах до 5 кг/т, в пираргирите до 10 кг/т, в сульваните и франкеите 1 кг/т, в других сульфидах и силикатах — сотни и десятки г/т. Германий концентрируется в месторождениях многих металлов — в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутиле и др.), в гранитах, диабазах и базальтах.



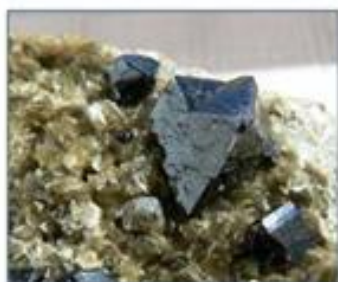
Германий, олово и свинец



Касситерит SnO_2



Галенит PbS



Германит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Ge}_2)\text{S}_8$

Аргиродит $(\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})\text{S}_6$



Распространение в природе элементов подгруппы углерода

Химический символ	В свободном состоянии	В соединениях
C	Графит, алмаз, карбин, фуллерен — твердые вещества с атомной	Карбонаты, нефть, природный газ, каменный и бурый уголь, торф
Si	Кристаллический кремний (атомная кристаллическая решетка), аморфный	Оксид кремния (IV), силикаты, алюмосиликаты
Ge	Твердый германий (с атомной кристаллической решеткой)	Рассеян в земной коре, рудных месторождений не образует, входит в состав сульфидных минералов, содержащих железо
Sn	Твердые модификации: а) белое олово. б) серое олово	Касситерит (оловянный камень SnO ₂)
Pb	Мягкий пластичный серебристо белый металл	Галенит (свинцовый блеск PbS)

Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти. Концентрация германия в морской воде $6 \cdot 10^{-5}$ мг/л (табл. 4.1.1).

Изотопы германия

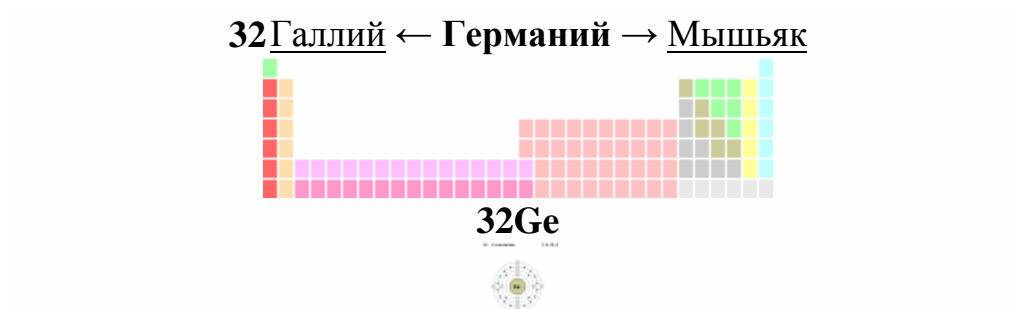
Природный германий состоит из смеси пяти изотопов: ⁷⁰Ge (20,55 % масс.), ⁷²Ge (27,37 %), ⁷³Ge (7,67 %), ⁷⁴Ge (36,74 %), ⁷⁶Ge (7,67 %).

Первые четыре изотопа стабильны, пятый (⁷⁶Ge) весьма слабо радиоактивен, испытывает двойной бета-распад с периодом полураспада $1,58 \cdot 10^{21}$ лет.

Искусственно получено 27 радиоизотопов с атомными массами от 58 до 89. Наиболее стабильным из радиоизотопов является ⁶⁸Ge, с периодом полураспада 270,95 суток. А наименее стабильным — ⁶⁰Ge, с периодом полураспада 30 мс.

Физические свойства

Германий - хрупкий, серебристо-белый полуметалл. Кристаллическая решетка устойчивой модификации, кубическая. Температурой кипения является 2850 °С, температурой плавления 938,25 °С, плотность германия составляет 5,33 кг/дм³.



Внешний вид простого вещества



Светло-серый полупроводник с металлическим блеском

Свойства атома

Имя, символ, номер	Гермáний / Germanium (Ge), 32
Атомная масса (молярная масса)	72,61 <u>а. е. м.</u> (<u>г/моль</u>)
Электронная конфигурация	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Радиус атома	137 <u>пм</u>

Химические свойства

Ковалентный радиус	122 <u>пм</u>
Радиус иона	(+4e) 53 (+2e) 73 <u>пм</u>
Электроотрицательность	2,01 (шкала Полинга)

Электродный потенциал	0
Степени окисления	4, 2
Энергия ионизации (первый электрон)	760,0 (7,88) <u>кДж/моль</u> (эВ)

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность (при н. у.)	5,323 г/см ³
Температура плавления	1210,6 <u>К</u>
Температура кипения	3103 <u>К</u>
Теплота плавления	36,8 кДж/моль
Теплота испарения	328 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	23,32 ^[1] Дж/(К·моль)
Молярный объём	13,6 <u>см³/моль</u>

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки	алмазная
Параметры решётки	5,660 <u>Å</u>
Температура Дебая	360 <u>К</u>

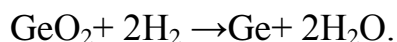
Прочие характеристики

Теплопроводность	(300 К) 60,2 Вт/(м·К)
------------------	-----------------------

- Германий - непрямозонный полупроводник
- Статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 16,0$
- Ширина запрещённой зоны (300 К) $E_g = 0,67$ эВ *и*
- Собственная концентрация $n_i = 2,33 \cdot 10^{13}$ см⁻³
- Эффективная масса:
 - электронов, продольная: $m_i = 1,58m_0$, $m_i = 1,64m_0$
 - электронов, поперечная: $m_i = 0,0815 m_0$, $m_i = 0,082 m_0$
 - дырок, тяжелых: $m_h = 0,379m_0$
 - дырок, легких: $m_h = 0,042m_0$
 - Электронное сродство: $\chi = 4,0$ эВ
 - Легированный галлием германий в тонкой пленке можно привести в сверхпроводящее состояние.

ПОЛУЧЕНИЕ

Германий встречается в виде примеси к полиметаллическим, никелевым, вольфрамовым рудам, а также в силикатах. В результате сложных и трудоёмких операций по обогащению руды и её концентрированию германий выделяют в виде оксида GeO_2 , который восстанавливают водородом при $600\text{ }^\circ\text{C}$ до простого вещества:



Путём метода зонной плавки происходит получение чистого германия, что делает одним из самых чистых материалов, когда-либо полученных.

Германий - непрямозонный полупроводник.

Статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 16,0$

Ширина запрещённой зоны (300 К) $E_g = 0,67\text{ эВ}$

Собственная концентрация $n_i = 2,33 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$

Эффективная масса:

электронов, продольная: $m_{\parallel} = 1,58m_0$, $m_{\parallel} = 1,64m_0$



электронов, поперечная: $m_{\perp} = 0,0815m_0$,

$m_{\perp} = 0,082m_0$

дырок, тяжелых: $m_{hh} = 0,379m_0$

дырок, легких: $m_{hl} = 0,042m_0$

Электронное сродство: $\chi = 4,0\text{ эВ}$

Легированный галлием германий в тонкой плёнке можно привести в сверхпроводящее состояние.

Ge	германий	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$
----	----------	--

Химические свойства

В химических соединениях германий обычно проявляет валентности 4 или 2. Соединения с валентностью 4 стабильнее. При нормальных условиях, устойчив к действию воздуха и воды, щелочей и кислот, растворим в царской водке и в щелочном растворе перекиси водорода. Применение находят сплавы германия и стекла на основе диоксида германия.

Гидроксид германия $\text{Ge}(\text{OH})_2$ осаждается щелочами из водных растворов, содержащих ионы Ge^{2+} в виде оранжево-желтого осадка.

Гидроксид германия амфотерен. При растворении в щелочах образуются германиты (например, NaHGeO_2).

Сульфиды германия. Германий образует два сульфида: GeS_2 (белого цвета) и GeS (коричневого цвета).

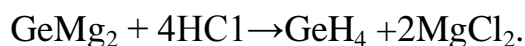
Дисульфид осаждается сероводородом из сильноокислых растворов. Выше 400°C GeS_2 частично диссоциирует с образованием GeS . При нагревании на воздухе окисляется. GeS_2 растворяется в сернистых щелочах с образованием сульфогерманатов.

Моносульфид германия GeS получается при восстановлении GeS_2 водородом или в результате его диссоциации. Отличается заметной летучестью. При 600°C давление пара GeS равно 5,5 кПа. Моносульфид растворяется в соляной кислоте и растворах щелочей.

Галогениды германия. Германий образует легко летучие галогениды. GeX_4 (где X-F, Cl, Br, I). Для технологии важное значение имеет тетра хлорид GeCl_4 . Тетрахлорид германия - бесцветная жидкость с точкой кипения 83°C . Растворимость GeCl_4 в соляной кислоте сильно зависит от концентрации кислоты. В 16 н. HCl растворимость составляет только 0,88 г GeCl_4 раствора. В растворах с концентрацией ниже 6 н. HCl тетрахлорид германия гидролизуется с выделением гидратированного диоксида германия.

Гидриды германия (германоводороды). Германий с водородом образует соединения, подобные соединениям кремния (силаны): GeH_4 , Ge_2H_6

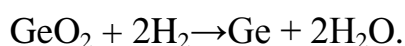
и Ge_3H_8 . Моногерман GeH_4 — бесцветный газ. Его можно получить разложением германида магния соляной кислотой:



GeH_4 диссоциирует на германий и водород при температуре выше 200 °С. Другие германоводороды - бесцветные жидкости.

Получение германия

Германий встречается в виде примеси к полиметаллическим, никелевым, вольфрамовым рудам, а также в силикатах. В результате сложных и трудоёмких операций по обогащению руды и её концентрированию германий выделяют в виде оксида GeO_2 , который восстанавливают водородом при 600 °С до простого вещества:



Путём метода зонной плавки происходит получение чистого германия, что делает одним из самых чистых материалов, когда-либо полученных.

В зависимости от состава исходного сырья применяют различные способы первичной обработки материала с целью получения более богатых по содержанию германия продуктов германиевых концентратов.

Германий принадлежит к редким рассеянным в природе элементам. Запасы его в земной коре составляют 7·10 %. Атомный вес германия 72,6, температура плавления 958,5 °С. производят его из отходов цинкового производства, пыли, получаемой при сжигании углей, германиевых концентратов, извлекаемых из медно-свинцово-цинковых сульфидных руд и содержащей германий пыли, улавливаемой при медной плавке. Технология получения германия осуществляется путём превращения двуокиси в тетрахлорид германия, очистки последнего и превращения тетрахлорида в двуокись с последующим восстановлением двуокиси.

Способы первичной обработки продуктов, содержащих германий

Выщелачивание серной кислотой. Если имеют дело с материалом, содержащим сульфиды, выщелачиванию предшествует окислительный обжиг. При выщелачивании материала 10-15 %-ной серной кислотой германий (вместе с кадмием, цинком, мышьяком, частью железа) извлекается в раствор. Основная масса свинца в виде сульфата остается в кеке. Из раствора выделяют германиевый концентрат одним из рассмотренных ниже способов.

Сульфатизирующий обжиг материала. Для перевода германия и других составляющих исходного сырья в сульфаты нагревают исходный материал с серной кислотой при 450-500 °С и затем выщелачивают продукт сульфатизации разбавленной серной кислотой (рис. 4.1.1).

В процесс сульфатизирующего обжига большая часть мышьяка удаляется с газами в составе As_2O_3 .

Сульфатизирующий обжиг можно проводить в кипящем слое, питая печь гранулированным материалом, полученным на чашевом грануляторе. Из сернокислого раствора выделяют германий.

Возгонка GeS в восстановительной среде. Этот способ, основанный на летучести GeS , можно применять для извлечения германия из рудных концентратов, пылей и других видов сырья. Материал нагревают в присутствии сульфидирующего агента (пирита или серы) при 800-900 °С в среде генераторного газа (смесь $CO + H_2$). Возгоны, содержащие сульфиды германия, мышьяка, свинца, улавливают в пылевых камерах и мешочных фильтрах. Возгоны подвергают окислительному обжигу при 550°С, отгоняя оксид мышьяка. Остаток представляет собой германиевый концентрат.

Восстановительная плавка. Для относительно богатого исходного материала эффективным способом концентрирования германия является восстановительная плавка в присутствии меди с получением сплава меди с германием. Плавку проводят в отражательной печи. В шихту, кроме кокса, вводят флюсующие компоненты - соду, кварцевый песок, глинозем, известь. Полученный сплав меди, содержащий 3-4 % германия, растворяют в соляной

кислоте (или растворе хлорного железа при пропускании хлора). Из раствора дистиллируют GeCl_4 .

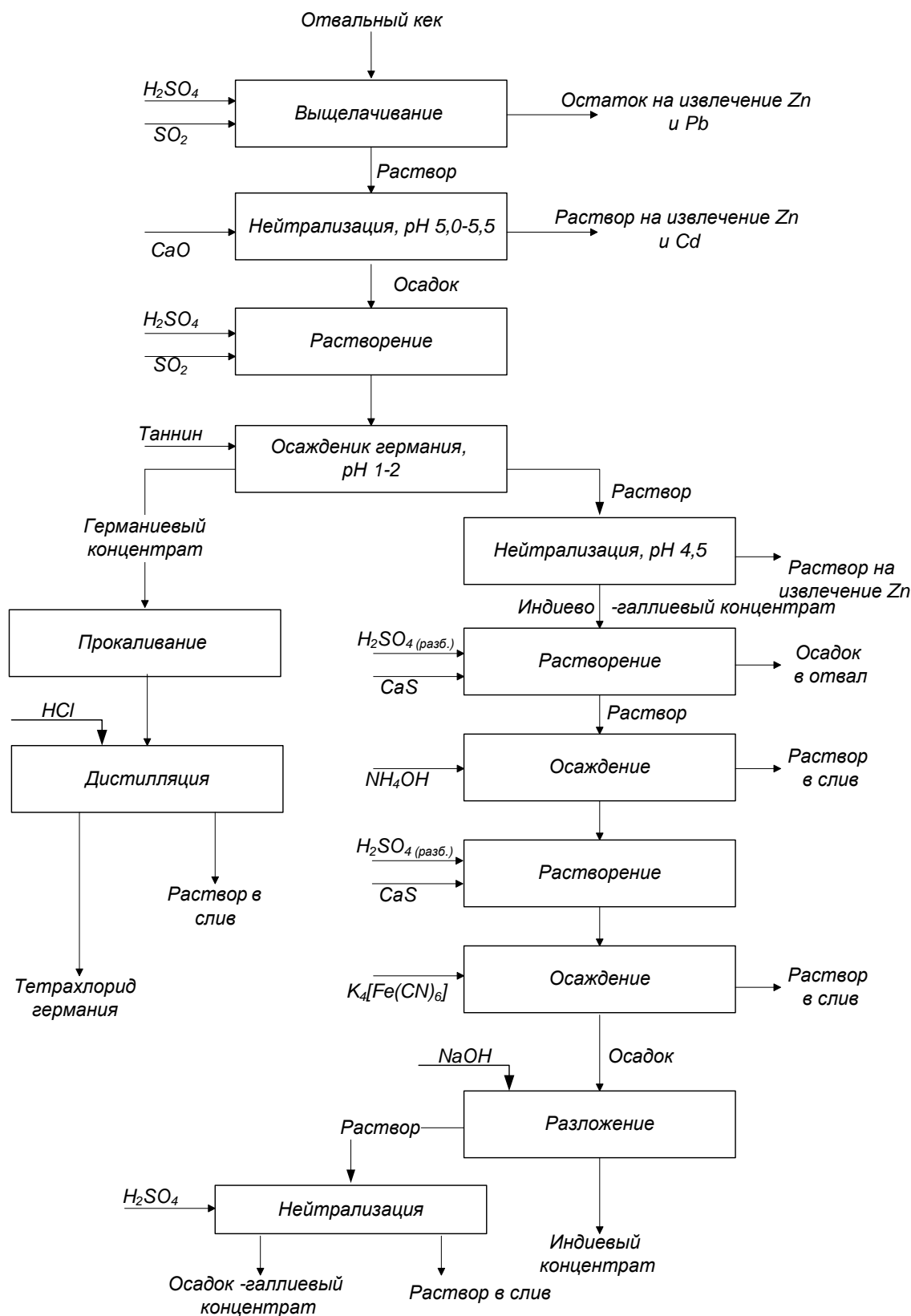


Рис. 4.1.1. Технологическая схема переработки отвальных кеков с извлечением германия серной кислотой на заводе в Порто-Маргеры

Извлечение германия методами экстракции и сорбции

Для извлечения германия из бедных растворов (0,01- 0,1 г/л Се) разработаны экстракционные и ионообменные способы его извлечения и концентрирования.

Экстракция. Из солянокислых растворов с высокой концентрацией соляной кислоты (9-11 н. HCl), в которых содержатся недиссоциированные молекулы GeCl_4 , германий избирательно экстрагируется смесями углеводородов, в частности керосином. Коэффициенты распределения в указанных пределах кислотности изменяются от 680 до 4900. Вместе с германием экстрагируется только хлорид мышьяка AsCl_3 . Из органической фазы германий реэкстрагируют водой, получая реэкстракты со степенью концентрирования в 100 и более раз (рис. 4.1.2).

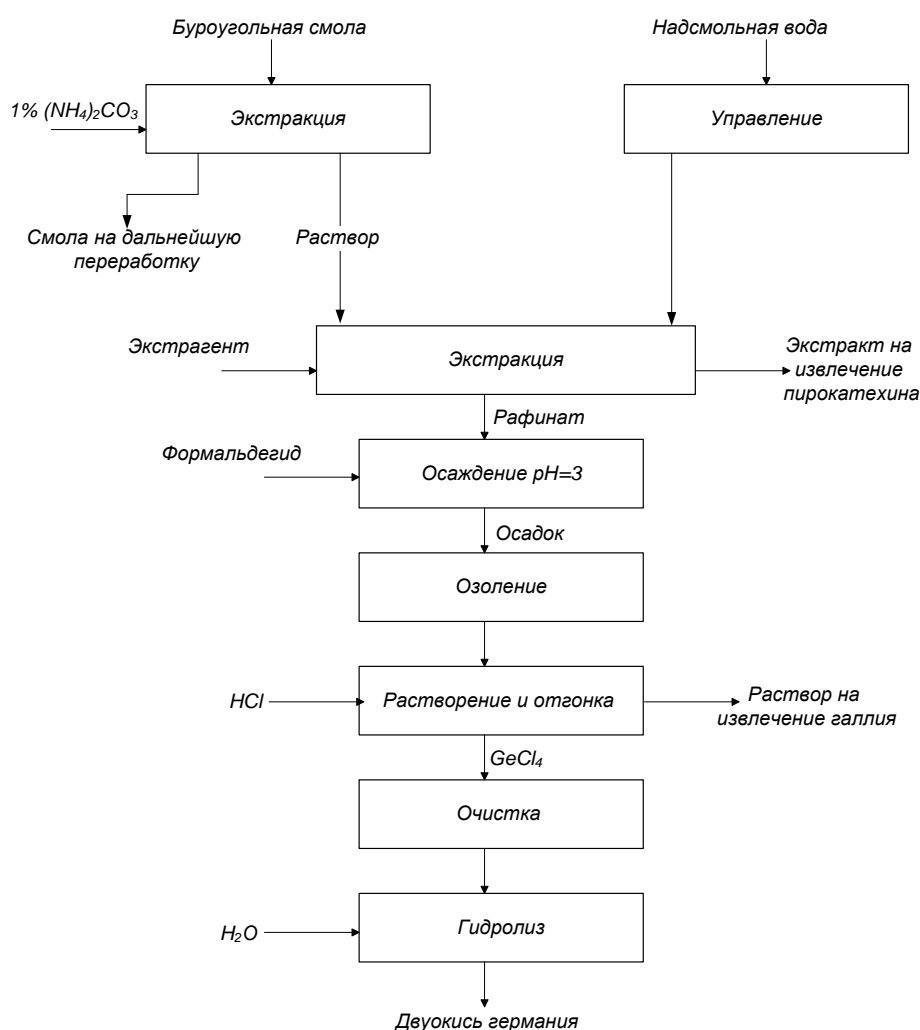


Рис. 4.1.1. Технологическая схема экстракционного извлечения германия из продуктов переработки бурого угля экстракционным способом

Экстракцию керосином можно использовать для извлечения и концентрирования германия при обработке соляной кислотой пыли металлургических переделов, золы топок теплоцентралей и других материалов. При обработке концентрированной кислотой и нагревании GeCl_4 отгоняется и поглощается из газовой фазы керосином, что существенно упрощает технологию.

Сорбционные методы. Германий сорбируется из слабощелочных растворов на анионитовых смолах, а из слабокислых растворов - на катионитах. Для десорбции используют соляную кислоту или 5-10 %-ный раствор гидроксида натрия. Ионообменная сорбция германия менее избирательна, чем экстракция, и мало используется в промышленной практике.

Интересен способ сорбции германия на сорбенте, насыщенном таннином или таннин содержащим дубовым экстрактом. В этом случае германий избирательно сорбируется, образуя комплексное соединение с таннином. По способу, разработанному в ГДР, в качестве носителя таннина применена смола (полимер), не являющаяся ионообменником, но обладающая слабым положительным зарядом вследствие имеющихс я амино-групп. Она сорбирует отрицательно заряженный коллоид - таннин. Сорбцию проводят из 0,1 и сернокислых растворов до насыщения. Емкость сорбента 20-25 мг Ge и на 1 г сорбента. После насыщения сорбент промывают водой и германий десорбируют 9-10 н. HCl.

Из полученных в результате экстракции или ионного обмена растворов с повышенной концентрацией германия осаждают германиевый концентрат.

Получение германиевых концентратов

Германиевые концентраты выделяют из сернокислых растворов, осажда я малорастворимые соединения или используя метод цементации.

Выделению концентрата иногда предшествует очистка растворов от мышьяка. С этой целью трехвалентный мышьяк, содержащийся в растворе (в

виде ионов AsO_3^-), окисляют до арсената AsO_4^- пиролюзитом MnO_2 и (для завершения окисления) KMnO_4 . При $\text{pH} = 2,2+2,5$ [нейтрализация раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$] мышьяк осаждается в составе арсената железа FeAsO_4 [если в растворе мало железа, его добавляют в виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]. В растворе остается не более 0,4 г/л As. С осадком теряется 3-5 % германия. Исходные растворы, из которых выделяют германиевый концентрат, могут содержать от ~0,01 до 1-2 г/л и более германия. В зависимости от состава растворов применяют различные методы выделения концентратов.

Осаждение таннинсодержащими веществами. Из бедных растворов (например, надсмольных вод) германий полно осаждается таннином (или содержащим таннин дубовым экстрактом), который образует с германатионами малорастворимое комплексное соединение состава $\text{H}_2[\text{GeO}_3\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}\text{WH}_2\text{O}]$. Это соединение полно осаждается из слабокислого раствора (0,3— 0,5 г/ л H_2SO_4). Добавление осадителя строго дозируется, так как в избытке таннина комплекс растворяется. Осадок после сушки озоляют при 500-500 °С. Зола - германиевый концентрат - содержит 20-45 % GeO_2 .

Осаждение германата магния. При содержании в растворах 1-2 г/л Ge можно из раствора добавлением оксида магния выделить германат магния Mg_2GeO_4 . Осаждение ведут при $\text{pH} = 4,9\sim 5,5$. Вместе с германатом магния осаждаются гидроксиды меди, цинка. Осадки содержат 8—10% Ge.

Соосаждение с гидроксидом железа. Из бедных растворов с концентрацией германия 0,01-0,02 г/ л германий может быть выделен соосаждением с гидроксидом железа (III) (после очистки раствора от мышьяка). В раствор добавляют сульфат железа и создают $\text{pH} = 8,5-9,0$ добавлением раствора аммиака. Содержание германия в высушенном гидратном кеке и его извлечение в осадок зависят от состава исходного раствора. При осаждении из бедных растворов извлечение не превышает 30%.

Цементация. Нормальный потенциал германия - 0,15 В. Это позволяет выделить германий из растворов цементацией на цинковой пыли. Регулируя

количество добавляемого цинка, выделяют германий вместе с медью и мышьяком, оставляя в растворе кадмий. Растворением цементного осадка и повторной цементацией на цинке можно получить германиевый концентрат, содержащий 4-7 % германия.

Германий, полученный восстановлением высокочистого диоксида водородом, непригоден для применения в полупроводниковой электронике. Об этом можно судить по его удельному сопротивлению, которое обычно не выше 40 Ом·см, тогда как для полупроводниковой электроники необходим германий с удельным сопротивлением 50-60 Ом·см. Таким удельным сопротивлением обладает германий с суммарным содержанием примесей $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} (по массе), что практически недостижимо при использовании только химических методов очистки.

Необходимая чистота достигается применением кристаллизационных методов. Из германия, очищенного этими методами, затем получают монокристаллы.

Применение монокристаллов позволяет обеспечить стандартность электрических свойств германия. Наличие границ зерен в поликристаллических слитках, а также дефекты в кристаллах и механические напряжения влияют на электрические характеристики полупроводников, нарушая направленный поток зарядов через материал.

В процессе приготовления монокристаллов в германий обычно вводят дозированное количество примеси с целью получения германия с электронной (л-тип) или дырочной (з-тип) проводимостью и определенными значениями удельного сопротивления.

Таким образом, получение германия с заданными электрическими свойствами состоит из двух стадий:

- 1) очистка германия методами фракционной кристаллизации;
- 2) получение монокристаллического германия с необходимыми электрическими характеристиками.

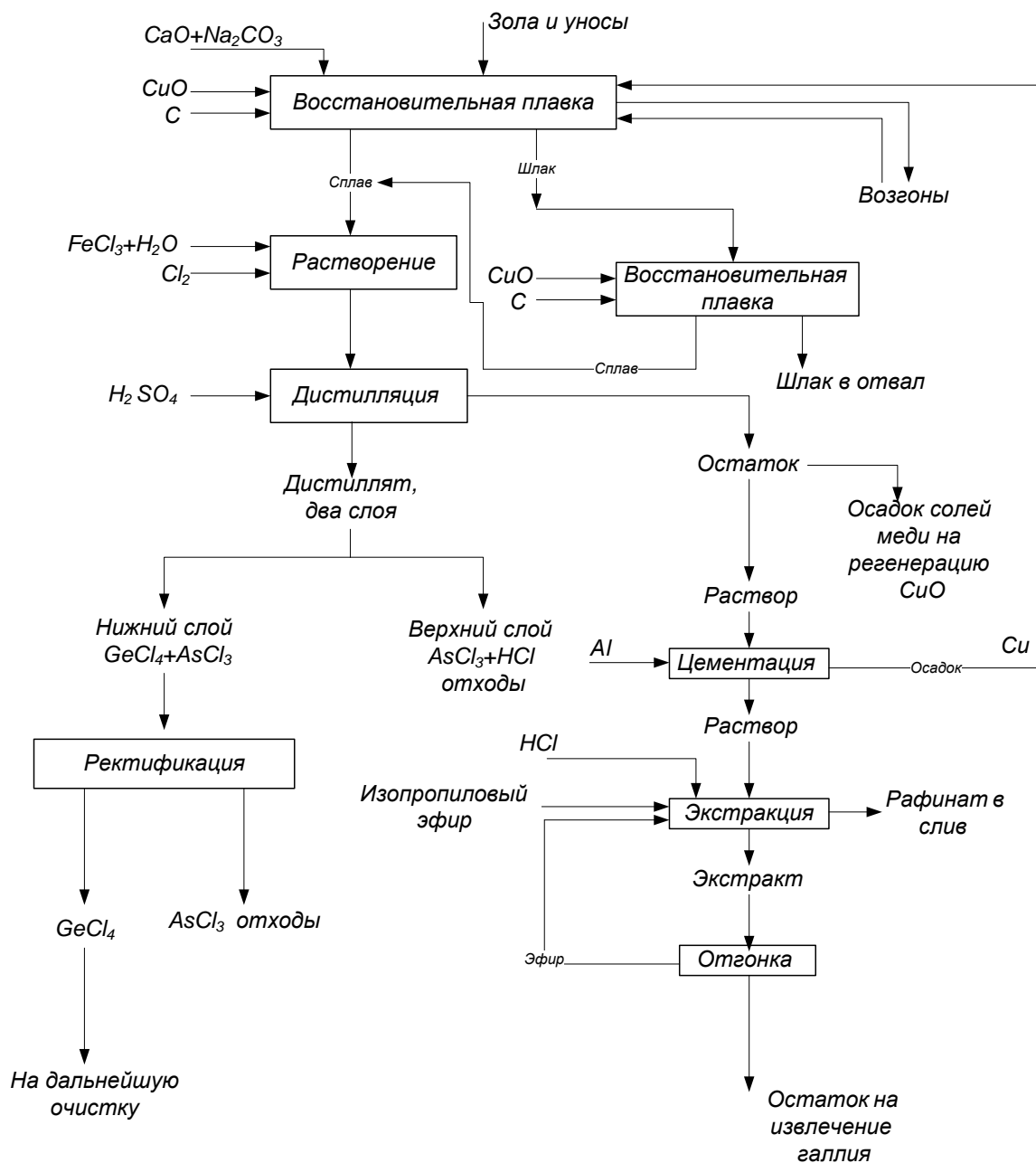


Рис. 4.1.3. Схема извлечения германия и галлия из золы и сажистых уносов методами экстракции и возгонки.

Применение

Оптика

Благодаря прозрачности в инфракрасной области спектра металлический германий сверхвысокой чистоты имеет стратегическое значение в производстве оптических элементов инфракрасной оптики: линз,

призм, оптических окон датчиков. Наиболее важная область применения — оптика тепловизионных камер, работающих в диапазоне длин волн от 8 до 14 микрон. Такие устройства используются в системах пассивного тепловидения, военных системах инфракрасного наведения, приборах ночного видения, противопожарных системах. Германий также используется в ИК-спектроскопии в оптических приборах, использующих высокочувствительные ИК-датчики. Оптические детали из Ge обладают очень высоким показателем преломления (4,0) и обязательно требуют использования просветляющих покрытий. В частности, используется покрытие из очень твердого алмазоподобного углерода, с показателем преломления 2,0.

Наиболее заметные физические характеристики оксида германия (GeO_2) — его высокий показатель преломления и низкая оптическая дисперсия. Эти свойства находят применение в изготовлении широкоугольных объективов камер, микроскопии, и производстве оптического волокна.

Тетрахлорид германия используется в производстве оптоволокна, так как образующийся в процессе разложения этого соединения диоксид германия удобен для данного применения благодаря своему высокому показателю преломления и низкому оптическому рассеиванию и поглощению.

Сплав GeSbTe используется при производстве перезаписываемых DVD. Сущность перезаписи заключается в изменении оптических свойств этого соединения при фазовом переходе под действием лазерного излучения.

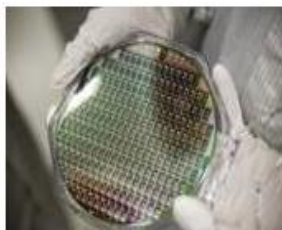
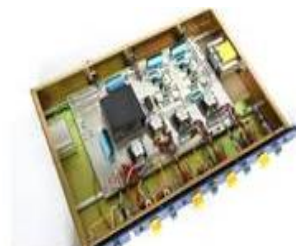
Радиоэлектроника

Германий используется в производстве полупроводниковых приборов: транзисторов и диодов. Германиевые транзисторы и детекторные диоды обладают характеристиками, отличными от кремниевых, ввиду меньшего напряжения отпираания p-n-перехода в германии — 0,35...0,4 В против 0,6...0,7 В у кремниевых приборов. Кроме того, обратные токи у

германиевых приборов на несколько порядков больше таких у кремниевых — скажем, в одинаковых условиях кремниевый диод будет иметь обратный ток 10 пА, а германиевый — 100 нА, что в 10000 раз больше, также у германиевых приборов значительно выше шум и ниже температура, при которой происходит разрушение pn-переходов.

ПРИМЕНЕНИЕ

- ⊙ Производство транзисторов и микросхем.
- ⊙ Тонкие пленки Ge, нанесенные на стекло, применяют в качестве сопротивлений в радарных установках.
- ⊙ Сплавы Ge с металлами используются в датчиках и детекторах.
- ⊙ Диоксид германия применяют в производстве стекол, пропускающих инфракрасное излучение.
- ⊙ Теллурид германия издавна применяется как стабильный термоэлектрический материал и компонент термоэлектрических сплавов (термо-э.д.с 50 мкВ/К).
- ⊙ Металлический германий сверхвысокой чистоты в производстве линз, и призм инфракрасной оптики.
- ⊙ Применяется также в оптоволоконных системах (добавки тетрафторида германия в стекловолокно) и в электронных полупроводниковых диодах.



По ГОСТ 10862-64 (1964 г.) и более поздним стандартам германиевые полупроводниковые приборы имеют обозначение, начинающиеся с буквы Г или цифры 1, например: ГТ313, 1Т308 — высокочастотные маломощные транзисторы, ГД507 — импульсный диод. До того транзисторы имели индексы, начинающиеся с букв С, Т или П (МП), а диоды — Д, и определить материал прибора по индексу было невозможно; впрочем, большинство из них были германиевые. До 1960-х гг. германиевые полупроводниковые приборы использовались повсеместно, в настоящее время германиевые

диоды и транзисторы практически полностью вытеснены кремниевыми, как имеющими значительно лучшие эксплуатационные характеристики.

Теллурид германия применяется как стабильный термоэлектрический материал и компонент термоэлектрических сплавов (термо-ЭДС 50 мкВ/К).

Прочие применения

Германий широко применяется в ядерной физике в качестве материала для детекторов гамма-излучения.

Биологическая роль

Германий обнаружен в животных и растительных организмах. Малые количества германия не оказывают физиологического действия на растения, но токсичны в больших количествах. Германий нетоксичен для плесневых грибов, для животных германий малотоксичен. У соединений германия не обнаружено фармакологическое действие. Допустимая концентрация германия и его оксида в воздухе — 2 мг/м^3 , то есть такая же, как и для асбестовой пыли. Соединения двухвалентного германия значительно более токсичны.

- Германий примерно также хрупок, как и стекло.
- Некоторые справочники утверждают, что элемент №32 серебристого цвета, но это не всегда верно: цвет германия зависит от обработки его поверхности. Иногда он кажется почти черным, иногда похож на сталь, но иногда бывает и серебристым. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах.

Интересные факты о германии

- Ни одно из полученных до сих пор элементоорганических соединений германия не ядовито, в то время как большинство других - свинец и оловоорганических соединений (эти элементы - аналоги германия) токсичны.

Вопросы:

В каком году и как был открыт элемент германий?

Опишите физико-химические свойства германия?

- Объясните технология извлечения германия из каменного угля?
- Опишите экстракционные способы извлечения германия из золы?
- Опишите способ получения германия из сажистых уносов?
- Опишите области применения германия в качестве полупроводников?

Из рубрики это интересно...

Характеристика золы Ангреного бурого угля, как возможного источника для получения редких и благородных металлов

В настоящее время разведанные запасы угля в Узбекистане составляют около 2 млрд тонн. Добыча каменного угля ведется на трех месторождениях: Ангреном бурогоугольном, Шаргунском и Байсунском. Ангреное месторождение является крупнейшим в Узбекистане - разведанные запасы угля составляют 1,9 млрд тонн. Здесь действуют разрезы Ангреноский и Апартак, где добыча идет открытым способом.

Ранее сообщалось, что Узбекистан планирует в 2017-2021 годах инвестировать в развитие угольной промышленности 690,5 млн долларов и увеличить добычу угля в 3 раза (*Интернет сайт: Угольная промышленность Узбекистана*).

В Узбекистане функционирует 17 ТЭЦ, которые электроэнергию вырабатывают на основе сжигания Ангреного бурого угля. Зольность этого угля достигает от 47 до 55 %. Нетрудно догадаться, какие отходы образуются вокруг этих ТЭЦ.

Минералогический состав: кварц (SiO_2), кальцит (CaCO_3), пироксен $((\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6)$, опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полевой шпат $(\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8])$, магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$).

В составе бурого Ангреного угля содержится целый ряд металлов обнаруженный методом масс-спектрометрическим (ICP – MS) анализом золы угля. Из таблицы следует, что уголь содержит в своем составе целый ряд

элементов, в том числе и редких, г/т – лития (127), бериллия (2,61), молибдена (1,46), и благородных – золота (0,175), серебра (1,05).

Имеется реальная возможность извлечения этих металлов, благо, такого добра в виде золы находится сотнями тысяч тонн в виде отходов. К тому же ее не надо измельчать.

Российские ученые научились извлекать до пяти полезных компонентов из отходов ТЭС

Производство германия в промышленных масштабах в России началось в 1959 году, когда на Медногорском медно-серном комбинате (ММСК) был введён в действие цех переработки пыли. Специалисты комбината под руководством А. А. Бурбы в сотрудничестве с проектным институтом «Унипромедь» разработали и внедрили в производство уникальную химико-металлургическую технологию получения германиевого концентрата путём комплексной переработки пылей шахтных металлургических печей медеплавильного производства и золы от сжигания энергетических углей, служивших топливом для электростанции. После этого СССР смог полностью отказаться от импорта германия. Впервые в мировой практике было выполнено извлечение германия из медноколчеданных руд. Между прочим, пуск промышленного цеха переработки пыли на ММСК относят к крупнейшим внедрениям в цветной металлургии XX века. Далее для переработки выпускавшегося на ММСК германиевого концентрата в конечные продукты (чистый германий и его соединения) в 1961-1962 гг. на Красноярском аффинажном заводе (с 1967 г. - Красноярский завод цветных металлов) был создан цех по производству германия.

Среди них материалы, которые можно использовать в строительстве, а также драгоценные металлы

ВЛАДИВОСТОК, /ТАСС/. Ученые в Дальневосточном федеральном университете (ДВФУ) научились извлекать до пяти полезных компонентов

из золошлаковых отходов, продуктов сгорания угля, которые образуются при работе ТЭС. В их числе материалы, которые можно использовать в строительстве, и драгоценные металлы, сообщил в среду ТАСС заместитель директора Инженерной школы ДВФУ по научно-исследовательской работе Валерий Петухов.

Считалось, что переработка золошлаковых отходов экономически нецелесообразна. В общей массе отходов хозяйственной деятельности человека 98,5% - это промышленные отходы, многие из которых не перерабатываются, и только 1,5% - отходы коммунальные.

"У нас сейчас очень интенсивно работает лаборатория технологий использования вторичных ресурсов, которая занимается в первую очередь переработкой золошлаковых отходов, эта работа выполняется совместно с Институтом химии. Они научились извлекать из них до пяти полезных компонентов, в том числе и инертные материалы, которые можно использовать в качестве сырья для строительной индустрии", - рассказал собеседник.

Петухов рассказал, что в перечень полезных компонентов входят несгоревший уголь, шлаковый песок и другие. В оставшейся смеси концентрируются редкоземельные, тяжелые, в том числе драгоценные, металлы, одновременно эта смесь может служить сырьем для строительной и дорожной отраслей. Достичь таких результатов удалось с помощью механических и химических методов обработки отходов.

Такие наработки, отметил он, могут применяться, например, при переработке отходов Ярославского горно-обогатительного комбината (ГОК), который извлекал флюорит - плавиковый шпат, служащий добавкой для металлургической промышленности. Стоимость запасов редкоземельных элементов в хвостохранилищах Ярославского ГОК, по словам Петухова, в разы больше стоимости флюорита, который они извлекали. Комбинат, который расположен в Хорольском районе Приморского края, сентябре 2013 года приостановил работу из-за нерентабельности производимой продукции

и отказа крупных потребителей сырья от продукции. Ранее компания "Русал" заявила о планах по модернизации предприятия.

Результаты работы ученых выставлялись на различных выставках в 2019 году, где ими заинтересовались предприниматели. Ведутся переговоры, и ученые рассчитывают, что совместно с бизнесом удастся создать пилотный участок, на котором будут реализованы их технологические решения, а в дальнейшем этот проект может быть тиражирован и масштабирован.

4.2. Химическая технология индия. Характеристика руд и минералов, в которых обнаружен индий. Основные способы попутного извлечения, обогащения и получения индия

План:

История и нахождение

Физико-химические свойства

Технология переработки

Извлечение и применение

In	49	Индий обнаружили немецкие химики Фердинанд Райх и Теодор Рихтер (Theodore Richter) в 1863 году при спектроскопическом исследовании цинковой обманки.
ИНДИЙ	3	Они искали таллий, однако вместо зелёной линии этого элемента нашли в спектрах яркую неизвестную
114,82	18	линию голубого цвета.
	18	
5s²5p¹	8	
	2	

Профессор Ф. Райх страдал дальтонизмом и не мог различать цвета спектральных линий, поэтому все наблюдения регистрировал его ассистент Рихтер. Впоследствии металл был выделен Рихтером в незначительном количестве, но на Всемирной выставке 1867 г. уже был представлен полукилограммовый слиток индия.

Нахождение в природе

Учитывая электронную структуру атома индия, он относится к халькофильным элементам (18 электронов в предпоследнем слое). В настоящее время известно менее 10 индиевых минералов: самородный индий, рокезит CuInS_2 , индит FeIn_2S_4 , кадмоиндит $(\text{CdIn}_2\text{S}_4)$, джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$, сакуранит $(\text{CuZnFe})_3\text{InS}_4$ и патрукит $(\text{Cu,Fe,Zn})_2(\text{Sn,In})\text{S}_4$. В основном индий находится в виде изоморфной примеси в раннем высокожелезистом сфалерите, где его содержание достигает десятых долей процента. В некоторых разновидностях халькопирита и станнина содержание индия составляет сотые-десятые процента, а в касситерите и пирротине — тысячные доли процента. В пирите, арсенопирите, вольфрамите и некоторых других минералах концентрация индия граммы на тонну. Промышленное значение для получения металла пока имеют сфалерит и другие минералы, содержащие не менее 0,1 % индия.

Индий самостоятельных месторождений не образует, а входит в состав руд месторождений других металлов.

Наиболее высокое содержание индия установлено в рудах касситеритоносных скарнов и сульфидно-касситеритовых месторождений различных типов. Содержание индия в земной коре (кларк) 0,25 г/т (он в три раза более распространён, чем серебро), в морской воде 0,018 мг/л.

Геохимия и минералогия индия

Учитывая электронную структуру атома индия, он относится к халькофильным элементам (18 электронов в предпоследнем слое). В настоящее время известно менее 10 индиевых минералов: самородный индий, рокезит CuInS_2 , индит FeIn_2S_4 , кадмоиндит CdIn_2S_4 , джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$, сакуранит $(\text{CuZnFe})_3\text{InS}_4$ и патрукит $(\text{Cu,Fe,Zn})_2(\text{Sn,In})\text{S}_4$.

В основном индий находится в виде изоморфной примеси в раннем высокожелезистом сфалерите, где его содержание достигает десятых долей

процента. В некоторых разновидностях халькопирита и станнина содержание индия составляет сотые-десятые процента, а в касситерите и пирротине — тысячные доли процента. В пирите, арсенопирите, вольфрамите и некоторых других минералах концентрация индия — граммы на тонну. Промышленное значение для получения металла пока имеютсфалерит и другие минералы, содержащие не менее 0,1 % индия. Индий самостоятельных месторождений не образует, а входит в состав руд месторождений других металлов. Наиболее высокое содержание индия установлено в рудах касситеритоносных скарнов и сульфидно-касситеритовых месторождений различных типов. Содержание индия в земной коре (кларк) 0,25 г/т (он в три раза более распространён, чем серебро), в морской воде 0,018 мг/л.

Изотопы индия

Природный индий состоит из двух изотопов — стабильного ^{113}In (изотопная распространённость 4,29 %) и бета-радиоактивного ^{115}In (95,71 %; период полураспада $4,41 \cdot 10^{14}$ лет).

Физические свойства

Критическая температура сверхпроводимости (атмосферное давление, массивные образцы) 3,405 К.

Плотность:

7,362 (20 °С, г/см³)

7,023 (157 °С, г/см³)

5,763 (2109 °С, г/см³)

Давление паров (в мм рт. ст.):

0,1 (1042 °С)

1 (1205 °С)

10 (1414 °С)

100 (1688 °С)

Удельная теплоемкость при постоянном давлении (0-150 °С): 0,238 Дж/г·К.

Термодинамические параметры:

Стандартная энтальпия образования ΔH (298 К): 0 кДж/моль (т)

Стандартная энергия Гиббса образования ΔG (298 К): 0 кДж/моль (т)

Стандартная энтропия образования S (298 К): 57,82 Дж/моль·К (т)

Стандартная молярная теплоемкость C_p (298 К): 26,74 Дж/моль·К (т)

Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$: 3,26 кДж/моль

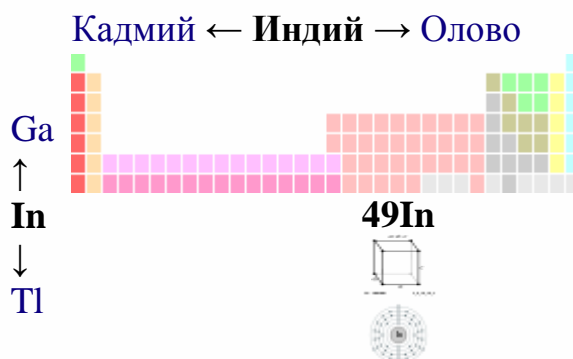
Энтальпия кипения $\Delta H_{кип}$: 227,6 кДж/моль

Дополнительная информация:

Сплав с 40 % платины имеет золотисто-жёлтый цвет. Известно «зеленое золото» — сплав 75 % золота с 20 % серебра и 5 % индия.

Твёрдость по Бринеллю 9 МПа, по Моосу 1,2.

Водород малорастворим в металлическом индии — менее 1 мл на 100 г индия.



Внешний вид простого вещества



Очень мягкий серебристо-белый металл

Свойства атома

Название, символ, номер

Индий / Indium (In), 49

Атомная масса (молярная масса)	114,818(1) а. е. м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Радиус атома	166 пм
Химические свойства	
Ковалентный радиус	144 пм
Радиус иона	(+3e) 81 пм
Электроотрицательность	1,78 (шкала Полинга)
Электродный потенциал	-0,34 В
Степени окисления	+1, +3
Энергия ионизации (первый электрон)	558,0 (5,78) кДж/моль (эВ)
Термодинамические свойства простого вещества	
Плотность (при н. у.)	7,31 г/см ³
Температура плавления	429,32 К
Температура кипения	2353 К
Уд.теплота плавления	3,24 кДж/моль
Уд.теплота испарения	225,1 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	26,7 Дж/(К·моль)
Молярный объём	15,7 см ³ /моль
Кристаллическая решётка простого вещества	
Структура решётки	Тетрагональная
Параметры решётки	a=3,252 c=4,946
Отношение c/a	1,52
Температура Дебая	129 К
Прочие характеристики	
Теплопроводность	(300 К) 81,8 Вт/(м·К)
Номер CAS	7440-74-6

Химические свойства

Устойчив и не тускнеет в сухом воздухе при комнатной температуре, но выше 800 °С горит фиолетово-синим пламенем с образованием оксида.

Растворяется в серной и соляной кислотах, быстрее — в азотной и хлорной, с плавиковой кислотой медленно реагирует при нагревании, органические кислоты (муравьиная, уксусная, щавелевая, лимонная) постепенно растворяют индий (табл. 4.2.1).

Таблица 4.2.1

Свойства некоторых халькогенидов индия

Соединение	Цвет	Плотность, г/см ³	Тпл., °С	$\Delta H^{\circ}_{обр}$, кДж/моль	Ширина запрещенной зоны, эВ
In₂S₃	Красно-коричневый	4.9	1090	-351	1.1
InS	Красный	5,18	692	-121	
In₂Se₃	Темно-фиолетовый	5,67	890	-344	1.2
InSe	Темно-коричневый	5.7	660	-118	1.1
In₂Te₃	Черный	5,78	667	-192	1.0
InTe	Сине-стальной	6.29	696	-71	

С растворами щелочей, даже кипящими, заметно не реагирует.

Реагирует с хлором и бромом (табл. 4.2.2).

Таблица 4.2.2

Свойства некоторых галогенидов индия

Соединение	Цвет	Плотн., г/см ³	Тпл., °С	Ткип., °С	$\Delta H^{\circ}_{обр}$, кДж/моль
InF₃	Бесцветный	4.51	>1300	1377	-1047
InCl₃	Бесцветный	3.46	586	546**	-537
In₂Cl₃	Светло-желтый	3,86	325	640	-549
InCl	Желтый*	4.18	224	591	-186
InB₃	Светло-желтый	4,74	420	409••	-411
InI₃	Желтый*	4.72	207	447	-235

InI	Темно-красный	5.39	365	743	-116
------------	---------------	------	-----	-----	------

При нагревании реагирует с йодом, серой (выше 620 °С), селеном, теллуrom, диоксидом серы (выше 600 °С), парами фосфора. Степень окисления от +1 до +3, наиболее устойчивы 3-валентные соединения.

Получение индия

Получают из отходов и промежуточных продуктов производства цинка, и в меньшей степени, свинца и олова. Это сырьё содержит от 0,001 % до 0,1 % индия. Из исходного сырья производят концентрат индия, из концентрата — черновой металл, который затем рафинируют.

Индий — элемент 13-й группы периодической таблицы химических элементов, пятого периода. Получают из отходов и производства цинка, и в меньшей степени, свинца и олова.

Исходное сырьё обрабатывают серной кислотой и переводят индий в раствор, из которого гидролитическим осаждением выделяют концентрат. Из концентрата черновой металл извлекают цементацией на цинке и алюминии. Для рафинирования используются различные методы, например зонная плавка.

Основным производителем индия является Китай (390 тонн в 2012 году), также производится Канадой, Японией и Южной Кореей (примерно по 70 тонн). В последние годы мировое потребление индия быстро растёт и в 2005 достигло 850 тонн.

Количество используемого индия сильно зависит от мирового производства ЖК экранов. В 2007 году в мире было добыто 475 тонн и еще 650 тонн было получено путем переработки. На производство ЖК экранов для компьютерных дисплеев и телевизоров уходило 50-70% доступного индия. Стоимость индия в 2002 году составила около 100\$ за кг, но рост

потребности в металле привел к повышению и флуктуациям цен. В 2006-2009 годах они колебались в пределах 400-900 долларов за кг.

По современным оценкам, запасы индия будут исчерпаны в ближайшие 20 лет, если не будет повышена степень вторичного использования металла.

Поведение индия в производстве цинка. При окислительном обжиге цинковых концентратов, проводимом при 850 - 930 °С, подавляющая часть индия остается в цинковых огарках.

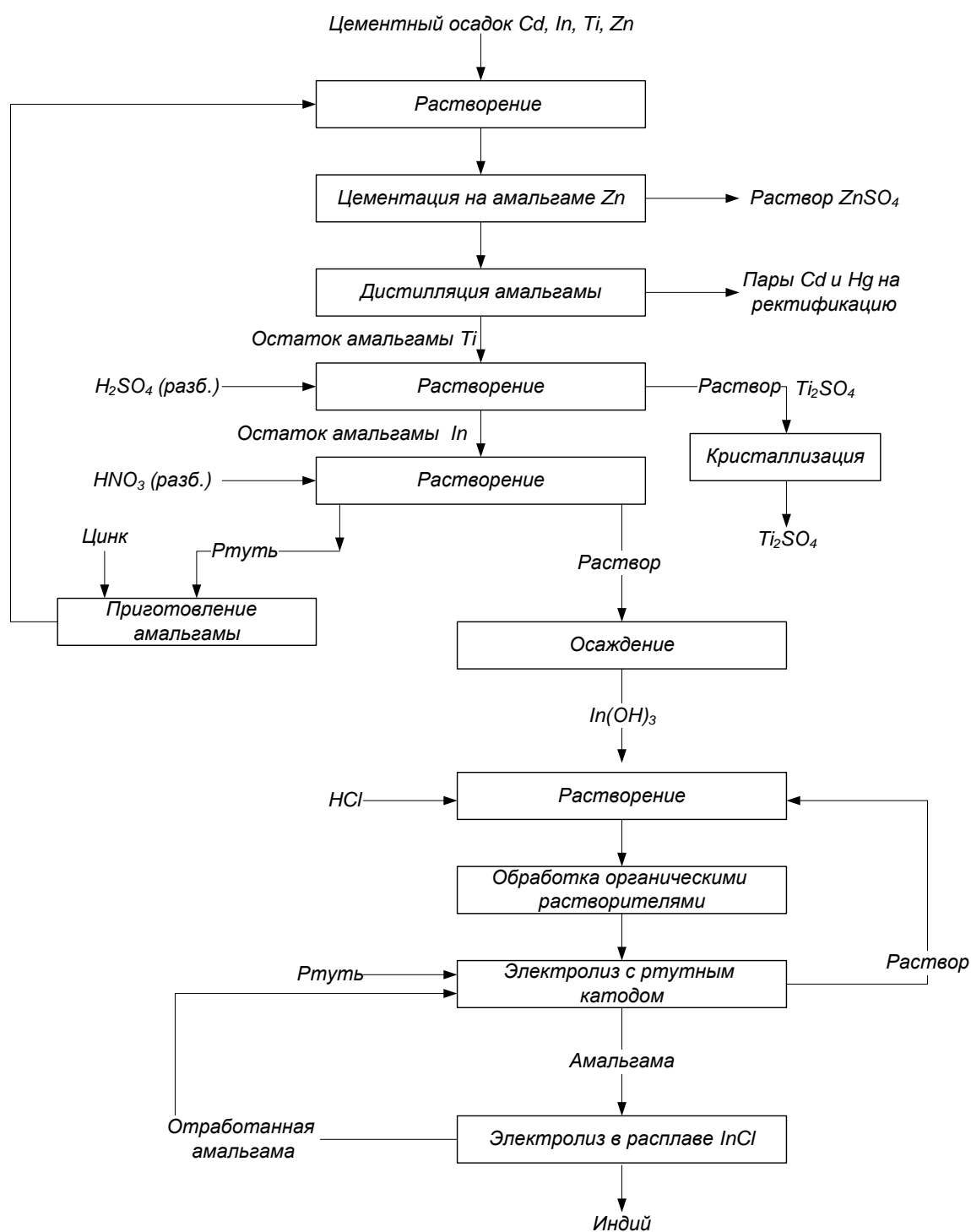


Рис. 4.2.1. Технологическая схема извлечения индия на Дунсбургском заводе.

В дальнейшем из огарков цинк получают пирометаллургическим или гидрометаллургическим (наиболее распространенным) способом (рис. 4.2.1).

Пирометаллургическое производство цинка. При агломерационном обжиге огарков на спекательных машинах (при 1100-1200 °С) индий улетучивается в незначительной степени. Если вместо агломерации применяют брикетирование смеси огарка с углем с последующим коксованием (при 900 - 1000 °С), то при коксовании часть индия (~20 %) возгоняется в форме In_2O и InO и концентрируется в пыли (рис. 4.2.2).

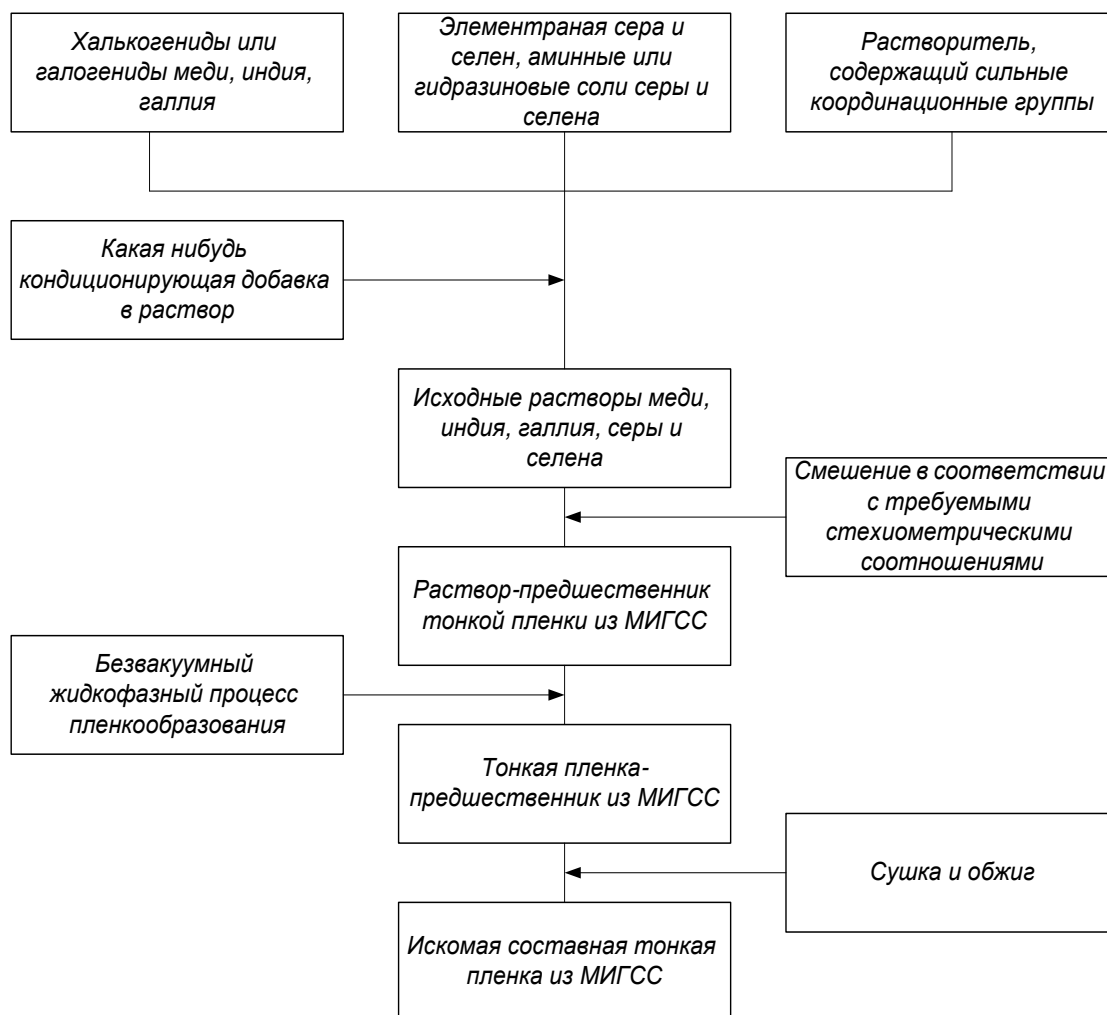


Рис. 4.2.2. Технологическая схема извлечения индия

При восстановлении агломерата или брикетов в ретортных печах примерно 60 - 70 % индия дистиллируется с цинком (при 1200 - 1300 °С

давление пара индия значительно - 106,5 -133,3 Па). В черновом цинке содержится 0,002 - 0,007 % индия (в зависимости от его содержания в концентрате).

При рафинировании черного цинка в ректификационных колоннах индий как высококипящий металл концентрируется в свинцовой фракции (в "свинцовой" колонке) и может быть затем извлечен из отходов рафинирования свинца.

Таким образом, в пирометаллургическом производстве цинка источником извлечения индия могут служить пыли печей коксования и свинец, получаемый в результате ректификационной очистки черного индия.

Гидрометаллургическое производство цинка. При выщелачивании цинковых огарков серной кислотой подавляющая часть (80 % и выше) индия остается в цинковых кеках (вместе с сульфатом свинца, ферритом цинка, гидроксидами ряда элементов). Некоторая часть индия (~20 %) остается в серноокислом растворе нейтрального выщелачивания, что обуславливает присутствие индия в медно-кадмиевых кеках, получаемых в результате очистки растворов от меди и кадмия цементацией на цинковой пыли.

Большой частью цинковые кеки перерабатывают возгонкой оксидов из твердой шихты (вельц-процесс) или из жидкого шлака (фьюминг-процесс).

ВЕЛЬЦЕВАНИЕ, извлечение металлов (Zn, Pb, Cd и др.) отгонкой при нагреве во вращающейся печи полиметаллических отходов свинцового, медного и оловянного производств

ФЬЮМИНГОВАНИЕ (от англ. fume - дымить, испаряться), извлечение летучих компонентов (главным образом Zn и Pb, а также Sn, In, Cd и др.) из расплавленных шлаков продувкой углевоздушной смесью при 1200-1250 °С. Проводится в т. н. фьюминг-печах

Улавливаемые возгоны (оксиды цинка, свинца, кадмия и других элементов) обычно содержат, %: Zn 40-65, Pb 4-8, Cd 0,3-0,4. Содержание индия в возгонах (оксидах) колеблется от десятых до тысячных долей

процента (возгоны могут содержать также германий и галлий). Примерно такое же содержание индия в медно-кадмиевых кеках, из которых индий можно извлекать попутно при получении кадмия.

Из изложенного следует, что источниками индия в гидрометаллургии цинка могут служить возгоны вельц- или фьюминг-процессов и медно-кадмиевые кеки.

Поведение индия в производстве свинца. При агломерационном обжиге свинцовых концентратов индий остается в агломерате. В процессе шахтной плавки агломерата индий распределяется примерно в равных количествах между черновым свинцом и шлаком. Часть индия (~20 - 25 %) попадет в пыль.

Шлаки свинцовой плавки частично возвращаются на агломерацию. Избыточное количество обычно направляют на вельц-пресс (или фьюмингование), где наряду с цинком и свинцом в возгоны извлекается индий.

В процессе огневого рафинирования черного свинца большая часть индия (80 - 90 %) переходит в медистые съемы и оксиды (дроссы), удаляемые с поверхности жидкого свинца. Содержание индия в них варьируется от сотых до десятых процента.

Медистые съемы обычно плавят в отражательных печах, получая черновой свинец, штейн (в основном сульфиды меди), шлаки и пыль. Индий распределяется между всеми продуктами плавки, причем наиболее высокое содержание отмечается в пылях (0,1 - 0,4 %) и шлаках отражательной плавки.

Таким образом, в производстве свинца источниками индия могут служить продукты рафинирования свинца (медистые съемы, оксиды) и различные продукты и переработки (например, пыли и шлаки отражательной плавки медистых съемов).

Поведение индия в производстве олова. При восстановительной плавке оловянных концентратов индий распределяется между пылью (~75 %) и черновым оловом (~20 %). В черновом олове иногда содержится до 0,1 %

индия. Пыль обычно подвергают вторичной переработке (проводят плавку или восстановительный обжиг). Большая часть индия при этом концентрируется во вторичных пылях, которые служат основными источниками индия в производстве олова.

Извлечение индия из обогащенных им продуктов. Содержание индия в обогащенных им продуктах колеблется в широких пределах: от тысячных до десятых долей процента. Они отличаются также и по рациональному составу. Так, возгоны (вельц- и фьюминг-процессов) и съемы рафинирования свинца содержат в основном оксиды свинца, цинка и других элементов; медно-кадмиевые кеки содержат компоненты преимущественно в виде металлов.

Технология извлечения индия обычно состоит из двух стадий:

- 1) получения индиевого концентрата с содержанием индия более 1-2 %,
- 2) получения черного индия.

Получение индиевых концентратов. Для перевода индия в раствор исходное сырье выщелачивают серной кислотой. При этом основная часть свинца остается в твердой фазе в составе $PbSO_4$.

Более полное извлечение индия в раствор достигается предварительной сульфатизацией сырья. С этой целью материалы смешивают с концентрированной серной кислотой, массу гранулируют на чашевом грануляторе и гранулы нагревают в печи кипящего слоя при 300 - 400 °С. В процессе сульфатизации удаляется большая часть мышьяка в виде As_2O_3 . Продукт сульфатизации выщелачивают водой, извлекая в раствор индий вместе с сульфатами других металлов.

Для выделения из сернокислых растворов индиевого концентрата используют различные методы: осаждение малорастворимых соединений, экстракцию органическими реагентами, цементацию.

Гидролитические способы осаждения. Эти способы получения индиевых концентратов основаны на различии рН выделения гидроксидов индия и других элементов.

При нейтрализации сернокислого раствора до $\text{pH} = 4,8$ из нагретого раствора в результате гидролиза выделяется гидроксид индия, растворимость которого в воде очень мала — $0,006$ г/л. В этих условиях от индия отделяется основная масса меди, кадмия, частично цинка. Гидроксид индия осаждается вместе с гидроксидами алюминия и железа (III). Нейтрализацию растворов ведут оксидом цинка.

Повторяя операции растворения и нейтрализации, получают осадки, обогащенные индием. Дополнительное обогащение достигается обработкой гидратного осадка $15\text{—}20\%$ -ным раствором гидроксида натрия при нагревании, в результате которой в раствор извлекаются Al, Zn, Pb (в виде алюмината, цинката, плюмбата). В результате из вельц-оксидов, содержащих $0,01\text{--}0,05\%$ индия, получают концентрат с содержанием индия до нескольких процентов. Недостаток способа — низкое извлечение индия ($40\text{—}50\%$), особенно при малой концентрации индия в исходных растворах ($0,03\text{—}0,05$ г/л).

Осаждение индия в составе арсената или фосфата. В случае нейтрализации растворов, содержащих большие количества мышьяка (например, растворы, полученные из пылей свинцовой плавки), индий можно выделить при низких значениях pH ($2\text{--}3,4$) в составе основного арсената $5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Большая часть цинка, кадмия, свинца и двухвалентного железа (трехвалентное железо должно быть предварительно восстановлено) остается в растворе, так как арсенаты этих элементов выделяются при более высоких значениях pH . Вместе с арсенатом индия осаждаются частично и арсенаты цинка. Осадок арсенатов разлагают щелочью, получая смесь гидроксидов, обогащенную индием.

Для получения более богатого индием осадка из сернокислого раствора (после предварительного осаждения сульфида мышьяка дитионатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) осаждают фосфат индия при $\text{pH} = 3,2$ добавлением фосфата натрия. Осадок фосфатов растворяют в серной кислоте, повторяя осаждение фосфата два-три раза. Осадок фосфатов разлагают раствором щелочи, получая

богатый индием осадок гидроксидов (индиевый концентрат). Извлечение в концентрат при осаждении арсената или фосфата выше, чем при осаждении гидроксидов, однако недостатком является введение в цинковые растворы ионов натрия (растворы нейтрализуют карбонатом натрия или щелочью).

Экстракционное извлечение индия. Жидкостная экстракция — эффективный способ извлечения индия из сернокислых растворов, используемый на некоторых предприятиях России.

Избирательным экстрагентом, извлекающим индий в широком интервале кислотности, является ди-2-этиленгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК).

Получение черного индия. Черновой индий выделяют из предварительно очищенных растворов цементацией на цинковых или алюминиевых листах.

Как видно из приведенных значений потенциалов, индий и ряд других металлов можно осадить цементацией на цинке и алюминии. Перед цементацией индия раствор очищают от примесей более благородных металлов - меди, мышьяка, сурьмы.

Медь можно выделить из раствора избирательной цементацией на цинковой пыли или железе. В последнем случае одновременно выделяется мышьяк в форме арсенида Cu_3As_2 .

Примеси мышьяка, сурьмы, а также меди можно выделить в виде сульфидов. При осаждении из сернокислых цинкосодержащих растворов целесообразно в качестве осадителя использовать сульфид цинка, так как при этом исключается введение в раствор посторонних ионов.

При избытке ионов SO_4^- степень осаждения индия на цинке неполная. Это объясняется связыванием индия в комплексные ионы $[In(SO_4)_2]^-$, что приводит к сближению потенциалов индия и цинка. Поэтому из сернокислых растворов индий цементуют на алюминиевых листах. Цементации на алюминии благоприятствует присутствие ионов хлора (в раствор добавляют 10 -

20 см³ HCl на 1 л раствора). Вероятно, HCl растворяет пассивирующую пленку оксида с поверхности алюминия.

Для начала цементации на алюминии раствор нагревают до 60 °С, после чего нагрев прекращают, так как процесс протекает с выделением тепла. Губка индия легко отделяется от листов алюминия.

Из солянокислых растворов (например, солянокислых реэкстрактов) черновой индий выделяют цементацией на цинковых листах. Полученный цементацией на листах алюминия или цинка губчатый индий промывают водой, прессуют в брикеты и плавят под защитным слоем гидроксида натрия. В зависимости от содержания примесей в исходном растворе черновой металл содержит 96-99 % индия.

Рафинирование черного индия. Черновой индий содержит примеси ряда металлов (Cd, Pb, Al, Zn, Sn, Cu, Fe, Tl и др.). В связи с использованием индия в полупроводниковой электронике предъявляются высокие требования к чистоте металла. Для очистки индия применяют следующие способы рафинирования: химические, электрохимические, вакуумную дистилляцию, зонную плавку и вытягивание слитка из расплава. В реальных схемах обычно сочетают различные способы для обеспечения очистки от всех примесей.

Химические методы. Плавка под слоем щелочи. Полученный губчатый (черновой) индий обычно плавят под слоем гидроксида натрия при 320 - 350 °С. Этим достигается очистка от большей части цинка, алюминия, свинца, олова, переходящих в расплав щелочи.

Плавка под слоем глицерина, содержащего NH₄Cl. Плавка индия под слоем раствора NH₄Cl (15-17 %) в глицерине при 160 - 170 °С приводит к извлечению в глицерин ряда элементов, обладающих большим сродством к хлору, чем индий (Tl, Cd, Zn, Fe). После плавки содержание этих примесей снижается от сотых долей процента до $(1 + 6) \cdot 10^{-4}$ %. Потери индия с глицерином равны 1,8 - 2,2 %.

Плавка под слоем глицерина, содержащего KI и йод. Этот способ используют для очистки индия от таллия и кадмия. Примеси этих элементов,

имеющие в сравнении с индием большее сродство к йоду, переходят в раствор глицерина (таллий в форме ТІІ, а кадмий в составе комплекса K_2CdI_4).

Очистка от свинца соосаждением с $BaSO_4$. Глубокая очистка индия от свинца не достигается при использовании зонной плавки и электрохимических методов. Достаточно полно можно отделить примесь свинца соосаждением с $BaSO_4$ (произведение растворимости $1,1 \cdot 10^{-10}$). Содержание свинца в индии, очищенной этим способом, не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ %. Частично удаляется также примесь олова.

Электролитическое рафинирование. Рафинирование с индиевым анодом. Рафинирование проводят в слабокислых электролитах ($pH = 2 + 3$), приготовленных растворением индиевой стружки в соляной кислоте с добавлением в раствор для повышения электропроводности хлорида аммония. Примерный состав электролита, г/л: In 40-60, NH_4Cl 30-80. Анодные пластины, отлитые из черногого индия, завертывают в фильтровальную бумагу и заключают в хлопчатобумажные мешки для собирания анодного шлама. Катодами служат листы из чистого индия, алюминия или титана. Электролиз проводят при анодной плотности тока $\sim 0,02$, катодной $\sim 0,01$ А/см².

Металлы более благородные, чем индий (медь, висмут, свинец, олово) в большей части остаются в анодном шламе, менее благородные (цинк, алюминий, марганец и др.) - в растворе. Кадмий, потенциал которого несколько ниже потенциала индия, также накапливается в растворе и лишь в малой степени соосаждается с индием на катоде. Периодически аноды извлекают, смывают анодный шлак и снова помещают в ванну. Аноды вырабатывают примерно до толщины 1 мм.

При двукратном проведении рафинирования можно получить индий с содержанием каждой примеси ниже 10^{-4} % (после плавки под слоем раствора NH_4Cl в глицерине).

Амальгамное рафинирование. Процесс состоит в электролитическом выделении индия на ртутном катоде с образованием амальгамы с осаждением очищенного индия на катоде. На каждой из этих стадий индий очищается от примесей. Так, при электролизе из кислых растворов на ртутном катоде не выделяются бериллий, бор, алюминий, ванадий, титан, кремний, фосфор, щелочно-земельные и редкоземельные металлы.

Высокая растворимость индия в ртути (до 57,5 %) благоприятствует выделению индия на ртутном катоде, причем амальгама еще остается жидкой при содержании в ней 35 % индия [~ 50 % (ат.)].

При анодном разложении амальгамы индий очищается от следующих элементов: Mn, Zn, Ga, Fe, Ni, Co, Cu, Bi, Pb, Sn, As, Sb, Ge. Таким образом, сочетая катодный и анодный процессы, можно очистить индий от большого числа микропримесей.

Исключение составляют кадмий и таллий вследствие близости потенциалов амальгам этих металлов (-0,44 и -0,37 В соответственно) и индия (-0,43 В). Разницу в потенциалах кадмия и таллия относительно потенциала индия можно увеличить до 0,2 - 0,23 В введением в электролит иодида калия, что приводит к образованию комплекса $[\text{CdI}_4]^-$ и мало-растворимого ТИ.

В качестве электролита используют разбавленную серную или соляную кислоту. Получение амальгамы и ее разложение обычно совмещают в одном электролизере, используя биполярный ртутный электрод. Перегородка, не доходящая до дна (опущенная в ртуть), разделяет электролит на две секции. Ртуть (амальгама) служит катодом в одной секции и одновременно анодом - в другой. В первой секции образуется амальгама индия и происходит очистка от перечисленных выше примесей, во второй секции - анодное разложение амальгамы и выделение очищенного индия на катоде. В электролит первой секции вводят йодистый калий. При применении многосекционных электролизеров степень очистки возрастает.

Амальгамный метод обеспечивает более глубокую очистку индия по сравнению с достигаемой при обычном рафинировании (металл содержит 99,9995 % индия). После амальгамного рафинирования индий содержит примесь ртути, которую удаляют плавкой металла в вакууме.

Вакуумная дистилляция. Плавка индия в вакууме 0,13 Па при 600 - 950 °С позволяет удалить примеси низкокипящих металлов - ртути, кадмия, цинка, мышьяка. Плавку ведут в индукционной печи в тиглях из высокочистого графита. Если требуется очистка от таллия, температуру повышают до 1050 – 1100 °С. Содержание примесей кадмия, ртути и таллия после вакуумной плавки $\cdot 10^{-4}$ %. Потери индия в возгоны составляют 5-10%.

Зонная плавка и вытягивание слитка из расплава. Эти методы глубокой очистки применяют для индия, используемого в полупроводниковой электронике. Индий плавят в лодочках (зонная плавка) или тиглях (метод вытягивания), изготовленных из чистого кварца или высокочистого плотного графита в вакууме или атмосфере аргона или водорода.

Фракционной кристаллизацией можно осуществить глубокую очистку индия только от примесей меди, никеля и серебра, у которых коэффициенты распределения меньше 0,1. Очистка от примесей Hg, Sn, Pb, Cd, Zn, Ga, Tl, Bi кристаллизационными методами малоэффективна вследствие близости значений коэффициентов распределения к единице. Эти примеси следует удалять другими, рассмотренными выше методами.

Применение

- Широко применяется в производстве жидкокристаллических экранов для нанесения прозрачных плёночных электродов из оксида индия-олова.
- Используется в микроэлектронике как акцепторная примесь к германию и кремнию.

➤ Компонент ряда легкоплавких припоев и сплавов (так, жидкий при комнатной температуре галинстан содержит 21,5 % индия). Обладает высокой адгезией ко многим материалам, позволяя спаивать, например, металл со стеклом.

➤ Иногда применяется (чистый или в сплаве с серебром) для покрытия зеркал, в частности, автомобильных фар, при этом отражающая способность зеркал не хуже, чем у серебряных, а стойкость к воздействию атмосферы (особенно сероводорода) — больше. В покрытии астрономических зеркал используется постоянство коэффициента отражения индия в видимой части спектра.

➤ Материал для фотоэлементов.

➤ Соединения используются как люминофоры.

➤ Покрытие юбок алюминиевых поршней дизельных двигателей для снижения износа.

➤ Арсенид индия применяется как высокотемпературный термоэлектрический материал с очень высокой эффективностью, для увеличения эффективности обычно легируется 10 % фосфида индия.

➤ Изотопы индия ^{111}In и $^{113\text{m}}\text{In}$ используются в качестве радиофармацевтических препаратов.

➤ Точка плавления индия (429,7485 К или 156,5985 °С) — одна из определяющих точек международной температурной шкалы ITS-90.

➤ Индий входит в состав «голубого золота».

➤ Электрохимическая система индий-оксид ртути служит для создания чрезвычайно стабильных во времени источников тока (аккумуляторов) высокой удельной энергоёмкости для специальных целей.

➤ Ортофосфат индия используется в качестве добавки к зубным цементам.

➤ В технике высокого вакуума индий используется в качестве уплотнителя (прокладки, покрытия); в частности, при герметизации космических аппаратов и мощных ускорителей элементарных частиц.

➤ Индий имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов и может быть использован для управления атомным реактором, хотя более удобно применение его соединений в комбинации с другими элементами, хорошо захватывающими нейтроны. Так, оксид индия находит применение в атомной технике для изготовления стекла, применяемого для поглощения тепловых нейтронов. Наиболее широко распространённый состав такого стекла — оксид бора (33 %), оксид кадмия (55 %), оксид индия (12 %).

➤ Изотоп индия ^{115}In предложен для детектирования низкоэнергетических электронных нейтрино: $^{115}\text{In} + \nu_e \rightarrow ^{115}\text{Sn} + e^- + 2\gamma$

Вопросы:

Объясните физико-химические свойства индия?

Каким образом получают индиевые концентраты?

В каких минералах обнаружен индий?

Какими технологиями извлекается индий?

В каких отраслях промышленности применяется индий?

Опишите схему получения индия методом цементации?

Опишите электролизный способ получения индия?

Как извлекают индий из медно-цинковых концентратов?

Каким образом получают чистый индий?

Из рубрики это интересно...

Индий-защитник

Износостойкость материала обычно увеличивают, нанося на его поверхность какой-нибудь твердый сплав. Это понятно: при трении твердый покров мало истирается и защищает от износа основной материал. Однако можно повышать износостойкость и другим способом – нанесением мягкого индия. Дело в том, что индий значительно уменьшает коэффициент трения. Например, стальные фильеры для волочения алюминия после покрытия индием изнашиваются почти в полтора раза медленнее, чем обычные. Индий

применяют также для защиты острий контактов и графитовых щеток в электроприборах.

На железо и сталь нельзя непосредственно наносить индий. Поэтому железные и стальные изделия сначала покрывают тонким слоем (до 0,025 мм) цинка или кадмия, затем наносят индий и нагревают до температуры чуть большей, чем температура плавления индия. За несколько часов выдержки при такой температуре индий и материал подслоя взаимно диффундируют. Образуется прочное, устойчивое к коррозии и истиранию покрытие.

Гори, гори ясно...

Издавна считается, что лучше всего прожекторные зеркала делать из серебра. Однако, обладая высокой отражательной способностью, серебро довольно быстро тускнеет на воздухе. На помощь светотехникам пришел индий. Серебряные зеркала с индиевым покрытием не теряют отражательной способности намного дольше серебряных.

Соли индия применяют в качестве добавок к некоторым люминесцентным составам. Они уничтожают фосфоресценцию состава, после того как возбуждение снято. Если обычная люминесцентная лампа после выключения еще некоторое время продолжает светить, то лампа с составом, содержащим соли индия, гаснет сразу после выключения.

Металлический «мыльный пузырь»

Тонкостенный полый шар или оболочку иной формы проще всего сделать так. Из легкоплавкого индиевого сплава отливают изделие нужной формы и электролитически покрывают его нужным металлом. После этого изделие нагревают, индиевый сплав плавится и выливается, а в руках мастера остается тонкая оболочка.

Индий и стекло

Соединить металл со стеклом можно при помощи простой пайки, если припоем служит известный сплав Вуда с добавкой 18% индия. Такой припой плавится при 46,5°C. А чтобы сделать стекло проводящим электричество, его покрывают окисью индия. При этом прозрачность стекла практически не

уменьшается. Индиевые нити применяют также для нанесения сеток на объективы телескопов.

4.3. Химия и технология рения. Основные свойства. Нахождение в рудах и минералах и попутное извлечение из медно-молибденовых руд. Основные способы извлечения, получения и применения рения и его соединений

План:

История открытия рения

Физические и химические свойства

Технология обогащения и получения

Применение

Re	75	История открытия рения. Д.И. Менделеев в 1869 г. предсказал существование и свойства двух элементов VII группы - аналогов марганца, которые предварительно назвал "эка-марганец" и "двиганец". Они соответствуют известным в настоящее время элементам - технецию (порядковый номер 43) и рению (порядковый номер 75).
РЕНИЙ	13	
186,207	32	
5d⁵6s²	18	
	8	
	2	

В последующие 53 года многие исследователи сообщали об открытии аналогов марганца, но без убедительных оснований. Теперь мы знаем, что поиски элемента №43 в природных соединениях не могли увенчаться успехом, так как он неустойчив. Лишь в 1937 г. этот элемент был получен искусственно Э.Сегре и К.Перье путем бомбардировки ядер молибдена дейтронами и назван технецием (от греческого "техно" - искусственный).

В 1922 г. немецкие химики Вальтер и Ида Ноддаки начали систематические поиски аналогов марганца в различных минералах. Из 1 кг колумбита они выделили 0,2 г продукта, обогащенного молибденом,

вольфрамом, рутением и осмием. В этом продукте по характеристическим рентгеновским спектрам был обнаружен элемент с порядковым номером 75. О своем открытии Вальтер и Ноддаки сообщили в 1925 г. и назвали элемент рением. Позже, в 1927 г., Ноддаки установили, что в значительных концентрациях (до сотых долей процента) рений содержится в молибдените, из которого элемент был выделен в количествах, позволивших изучить химические свойства его соединений и получить металл.

Производство рения и его соединений в небольших количествах впервые возникло в Германии в 1930 г. на Мансфельдском заводе, где рений извлекали из печных настывлей, образующихся при плавке медистых сланцев, содержащих примесь молибденита. В России производство рения возникло в 1948 г.

Нахождение в природе

Мировая добыча рения в 2006 г. составила около 40 тонн. Крупнейшим производителем является чилийская компания Molymet. Производство рения стабильно растет и в 2008 г. составило уже 57 тонн.

Крупнейшие в мире природные запасы рения (т.)	
Всего	2500
Чили	1300
США	390
Россия	310
Казахстан	190
Армения	95
Перу	45
Канада	32
Прочие страны	91

Сырьевые источники и запасы

По природным запасам рения на первом месте в мире стоит Чили, на втором месте — США, а на третьем — Россия.

Общие мировые запасы рения составляют около 13 000 тонн, в том числе 3500 тонн в молибденовом сырье и 9500 т — в медном. При перспективном уровне потребления рения в количестве 40—50 тонн в год человечеству этого металла может хватить ещё на 250—300 лет. Приведённое число носит оценочный характер без учёта степени повторного использования металла.

Запасы рения в виде рениита на острове Итуруп оцениваются в 10—15 тонн, в виде вулканических газов — до 20 тонн в год (табл. 4.3.1).

Таблица 4.3.1

Потенциальные запасы рения в медно - молибденовых рудах

Страна	В молибденовых концентратах, т	В медных концентратах,
США	1200	3000
Чили	1000	2300
Канада	650	2000
Мексика	200	500
Узбекистан	200	300
Перу	60	200
Другие зарубежные страны	360	1300
Всего	3860	9800

В практическом отношении важнейшими сырьевыми источниками получения первичного рения в промышленном масштабе являются молибденовые и медные сульфидные концентраты (табл. 4.3.2).

Таблица 4.3.2.

Основные мировые производители рения

Страна	Предприятие	Исходное сырьё	Продукция
США	Завод «Сиерига» фирмы «Сайтерс» штат Аризона	Молибденовые концентраты фирмы «Сайтерс»	Перренат аммония
Узбекистан	Навоийский ГМК УзКТМЖ(г.Чирчи к)	Растворы Подземного Выщелачивания Молибденовые концентраты с АГМК	Перренат аммония
Финляндия	Нет сведений	Твердые отходы медеплавильного производства Максфельдского комбината (Германия	Перренат аммония
ФРГ	«Герман Штарк» (г.Госпар)	(Германия) , а также концентраты с Перу, Китая и Мексики. Молибденовые концентраты Максфельдского комбината	Соли и порошки рения
Чили	«Молимет С.А» г. Сантьяго	Молибденовые концентраты фирмы «Коделко», а также концентраты с Перу, Китая и Канады.	Перренат аммония
Швеция	«Металз энд Пакудерз»	Молибденовые концентраты	Порошки рения
Япония	«Сумитомо металл майнинг» (г. Тойо) Молибденовые концентраты	Газы медеплавильного производства	Порошки рения

Содержание рения в них может достигать до 0,002—0,005 % по массе. В общем балансе производства рения в мире на них приходится более 80 %. Остальное в основном приходится на вторичное сырьё.

Геохимия рения

Рений — один из редчайших элементов земной коры. Его содержание в земной коре оценивается в $7 \cdot 10^{-8}$ по массе. По геохимическим свойствам он схож со своими гораздо более распространёнными соседями по периодической системе — молибденом и вольфрамом. Поэтому в виде малых примесей он входит в минералы этих элементов. Основным источником рения служат молибденовые руды некоторых месторождений, где его извлекают как попутный компонент.

Рений встречается в виде редкого минерала джезказганита (CuReS_4), найденного вблизи казахстанского города Джезказган (каз. Жезқазған). Кроме того, в качестве примеси рений входит в колумбит, колчедан, а также в циркон и минералы редкоземельных элементов.

О чрезвычайной рассеянности рения говорит тот факт, что в мире известно только одно экономически выгодное месторождение рения. Оно находится в России: запасы в нём составляют около 10-15 тонн. Это месторождение было открыто в 1992 году на вулкане Кудрявый, остров Итуруп, Курильские острова. Рений находится здесь в форме минерала рениит ReS_2 , со структурой, аналогичной молибдениту. Месторождение в кальдере на вершине вулкана представлено фумарольным полем размерами $\sim 50 \times 20$ м с постоянно действующими источниками высокотемпературных глубинных флюидов — фумаролами. Это означает, что месторождение активно формируется по сегодняшний день: по разным оценкам, с газами в атмосферу уходит от 10 до 37 тонн рения в год.

Ещё один минерал, содержащий рений, — таркианит $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$ (53,61 % Re) — был обнаружен в концентрате из месторождения Хитура в Финляндии.

Изотопы рения

Природный рений состоит из двух изотопов: ^{185}Re (37,07 %) и ^{187}Re (62,93 %). Первый из них стабилен, а второй испытывает бета-распад с

периодом полураспада 43,5 млрд лет. Этот распад используется для датировки древних руд и метеоритов (рений-осмиевый метод) по накоплению в минералах, содержащих рений, стабильного изотопа ^{187}Os . Распад ^{187}Re интересен также тем, что его энергия является наименьшей (всего 2,6 кэВ) среди всех изотопов, испытывающих бета-распад.

Физические свойства

Уступая лишь вольфраму, а по плотности - четвертое (после осмия, иридия и платины). Удельное электросопротивление рения почти в 4 раза выше, чем вольфрама и молибдена.

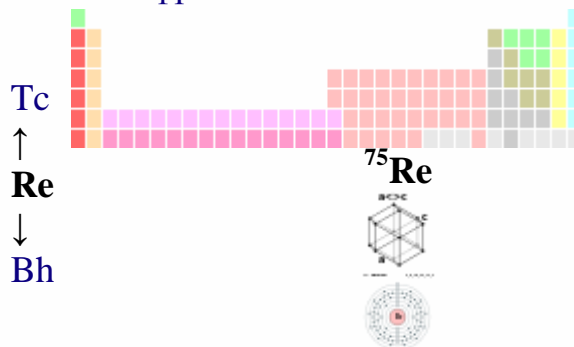
В отличие от вольфрама рений пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии и может быть деформирован на холоду. Вследствие высокого модуля упругости после небольшой деформации твердость рения сильно возрастает - проявляется сильный наклеп. Однако после отжига в защитной среде или в вакууме металл вновь приобретает пластичность.

Изделия из рения (в отличие от изделий из вольфрама) выдерживают многократные нагревы и охлаждения без потери прочности. Сварные швы нехрупкие. Прочность рения до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем вольфрама, и значительно превосходит прочность молибдена. Рений устойчив на воздухе при обычной температуре. Заметное окисление металла начинается при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивно протекает выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием высшего оксида Re_2O_7 .

С водородом и азотом рений не реагирует вплоть до температуры плавления и не образует карбидов. Эвтектика в системе рений - углерод плавится при $2480\text{ }^{\circ}\text{C}$.

С фтором и хлором рений реагирует при нагревании, с бромом и иодом практически не взаимодействует. Рений устойчив в соляной и плавиковой кислотах на холоду и при нагревании. В азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и перекиси водорода металл растворяется.

75 Вольфрам ← Рений → Осмий



Внешний вид простого вещества



Плотный, серебристо-белый твердый металл

Свойства атома

Название, символ, номер	Рений / Rhenium (Re), 75
Атомная масса (молярная масса)	186,207(1) а. е. м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Радиус атома	137 пм

Химические свойства

Ковалентный радиус	128 пм
Радиус иона	(+7e) 53 (+4e) 72 пм
Электроотрицательность	1,9 (шкала Полинга)
Электродный потенциал	Re←Re ³⁺ −0,30 В
Степени окисления	+7, +6, +5, +4, +3, +2, −1
Энергия ионизации (первый электрон)	759,1 (7,87) кДж/моль (эВ)

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность (при н. у.)	21,02 г/см ³
Температура плавления	3459 К (3186 °С, 5767 °F)

Температура кипения	5869 К (5596 °С, 10105 °F)
Уд.теплота плавления	34 кДж/моль
Уд.теплота испарения	704 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	28,43 Дж/(К·моль)
Молярный объём	8,85 см ³ /моль

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки	Гексагональная (плотноупакованная)
Параметры решётки	a=2,761 c=4,456
Отношение c/a	1,614
Температура Дебая	416,00 К

Прочие характеристики

Теплопроводность	(300 К) 48,0 Вт/(м·К)
-------------------------	-----------------------

Рений стоек против действия расплавленных олова, цинка, серебра и меди, слегка разъедается алюминием и легко растворяется в жидких железе и никеле.

С тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, танталом и ниобием) рений образует твердые растворы с предельным содержанием рения 30-50 % (по массе).

Рений - тугоплавкий тяжелый металл, по внешнему виду похож на сталь. Некоторые физические свойства рения приведены ниже.

Химические свойства

Наиболее характерны и устойчивы соединения рения высшей степени +7. Кроме того, известны соединения, отвечающие степеням окисления 6;5;4;3;2;1; а также -1.

Оксиды. Рений образует три устойчивых оксида: рениевый ангидрид, триоксид и диоксид.

Рениевый ангидрид Re_2O_7 образуется при окислении рения кислородом. Цвет — светло-желтый, плавится при 297 °С, точка кипения 363 °С.

Растворяется в воде с образованием рениевой кислоты HReO_4 .

Триоксид рения ReO_3 - твердое вещество оранжево-красного цвета, образуется при неполном окислении порошка рения. В воде и разбавленных соляной и серной кислотах малорастворим. При температурах выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ обладает заметной летучестью.

Диоксид рения ReO_2 темно-бурое твердое вещество, получается восстановлением Re_2O_7 водородом при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Диоксид нерастворим в воде, разбавленных соляной и серной кислотах. При нагревании в вакууме (выше $750\text{ }^\circ\text{C}$) диспропорционирует с образованием Re_2O_7 и рения.

Рениевая кислота и ее соли - перренаты. Рениевая кислота - сильная одноосновная кислота. В отличие от марганцевой кислоты, HReO_4 — слабый окислитель. При взаимодействии с оксидами, карбонатами, щелочами она образует перренаты. К малорастворимым в воде относятся перренаты калия, таллия и рубидия, умеренно растворимы перренаты аммония и меди, хорошо растворимы в воде перренаты натрия, магния, кальция.

Хлориды рения. Наиболее изучены хлориды ReCl_5 и ReCl_3 . Пентахлорид рения образуется при действии хлора на металлический рений при температуре выше $400\text{ }^\circ\text{C}$. Вещество темно-коричневого цвета. Плавится при $260\text{ }^\circ\text{C}$, точка кипения $330\text{ }^\circ\text{C}$. В воде разлагается с образованием HReO_4 и $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Трихлорид ReCl_3 - красно-черное вещество, получается в результате термической диссоциации ReCl_5 при температуре выше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Температура плавления $730\text{ }^\circ\text{C}$, возгоняется при $500\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$.

Известны два оксихлорида: ReOCl_4 (температура плавления $30\text{ }^\circ\text{C}$, кипения $228\text{ }^\circ\text{C}$) и ReO_3Cl (жидкость, кипит при $130\text{ }^\circ\text{C}$).

Сульфиды рения. Известны два сульфида - Re_2S_7 и ReS_2 . Высший сульфид - темно-бурое вещество, осаждается сероводородом из кислых и щелочных растворов. Дисульфид рения ReS_2 получается термическим разложением Re_2S_7 (выше $300\text{ }^\circ\text{C}$) или прямым взаимодействием рения с серой при $850\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$. ReS_2 кристаллизуется в слоистой решетке,

идентичной с решеткой молибденита. На воздухе при температуре выше 300 °С окисляется с образованием Re₂O₇.

Минералы, содержащие в своем составе рений чрезвычайно разнообразны и представлены в таблице 4.3.3.

Таблица 4.3.3

Состав минералов рения по данным микрозондового анализа

Элемент, %	Сульфид рения		Сульфид железа, меди и рения									Джезказганит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Re	77,4	7,16	23,3	36,4	25,7	22,9	22,1	21,8	21,4	21,8	30,39	36,4	40-7	25
Mo	1,3	0-11,5	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,36	-	9-12	13
Fe	-	0-0,78	22,0	18,9	20,4	22,2	22,0	22,0	22,0	26,6	-	18,9	-	-
Cu	-	-	24,4	18,3	22,4	24,1	24,0	24,1	24,2	37,1	31,15	18,4	8-26	-
Zn	-	0-0,99	-	-	-	-	-	-	-	-	32,33	-	-	-
Pb	-	0,026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-10	37
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	0,118	-	-	-
S	23,8	13,01	30,4	31,5	31,1	31,6	31,8	31,8	31,8	31,6	34,34	31,6	13	23

Примечание: сульфиды рения: 1 – медно-порфировое месторождение Кальмакыр; 2-газовые струи вулкана Кудрявый (Курильские острова); 3-4 – джезказганит медно-порфировые месторождения Кальмакыр; 5-17 – джезказганит полиметаллического месторождения Джезказган (Казахстан)

Технология получения рения

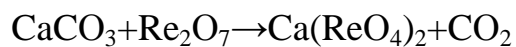
Поведение рения при переработке молибденитовых концентратов. При окислительном обжиге молибденитовых концентратов, проводимом при 560-600 °С, содержащийся в концентрате рений образует оксид Re₂O₇, который уносится с газовым потоком (точка кипения Re₂O₇ 363 °С).

Степень возгонки рения зависит от условий обжига и минералогического состава концентрата. Так, при обжиге концентратов в многоподовых печах степень возгонки рения не выше 50-60 %.

Это объясняется тем, что в присутствии MoS₂ образуется малолетучий диоксид рения по реакции:



Кроме того, неполный возгон рения может быть обусловлен частичным взаимодействием Re_2O_7 с кальцитом, а также оксидами железа и меди с образованием перренатов. Например, с кальцитом возможна реакция:



Российскими исследователями установлено, что наиболее полно рений возгоняется при обжиге молибденитовых концентратов в кипящем слое. Степень возгонки составляет 92-96 %. (рис. 4.3.1).

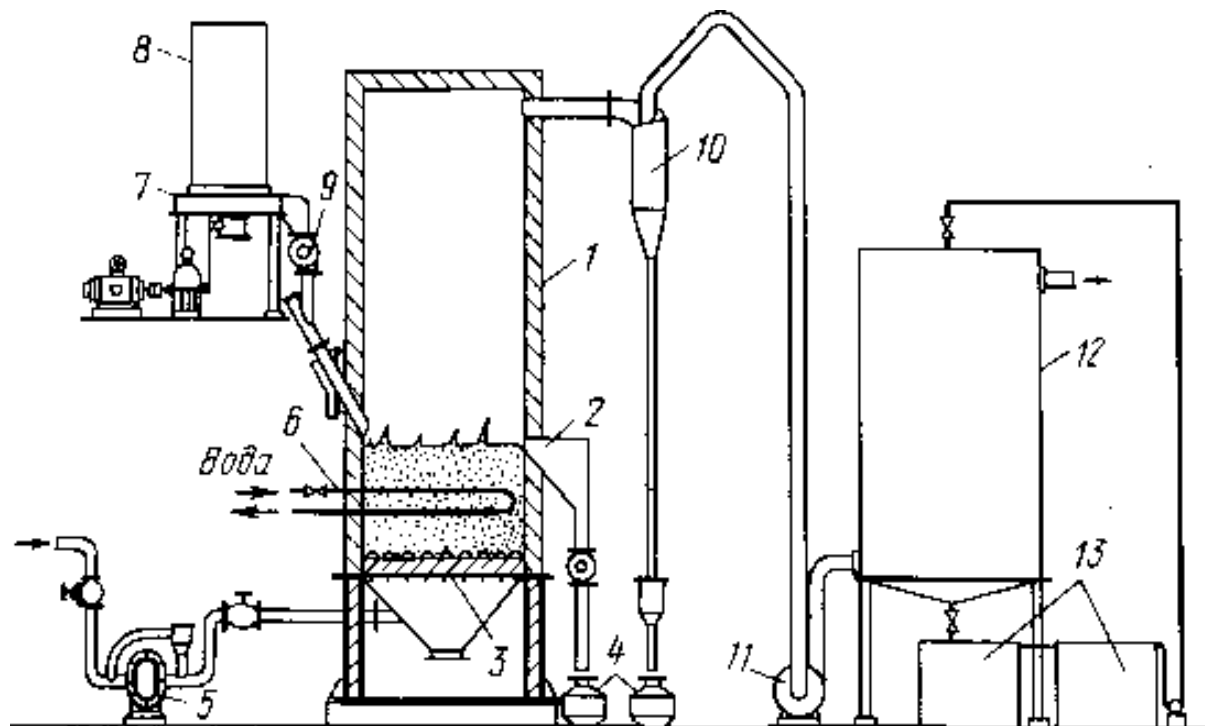


Рис. 4.3.1. Схема установки для обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое: 1-шахта печи; 2-порог выгрузки; 3-подина; 4-сборники огарка и пыли; 5- воздуходувка; 6-система водяного охлаждения; 7-тарельчатый питатель; 8 -бункер; 9-шлюзовый питатель; 10-циклон; 11-вентилятор; 12-мокрый электрофильтр; 13-сборники пульпы.

Это объясняется отсутствием при обжиге в печах КС условий для образования низших оксидов рения и перренатов (рис. 4.3.2).

Эффективное улавливание рения из газовой фазы достигается в системах мокрого пылеулавливания, состоящих из скрубберов и мокрых электрофильтров. Рений в этом случае содержится в серноокислых растворах.

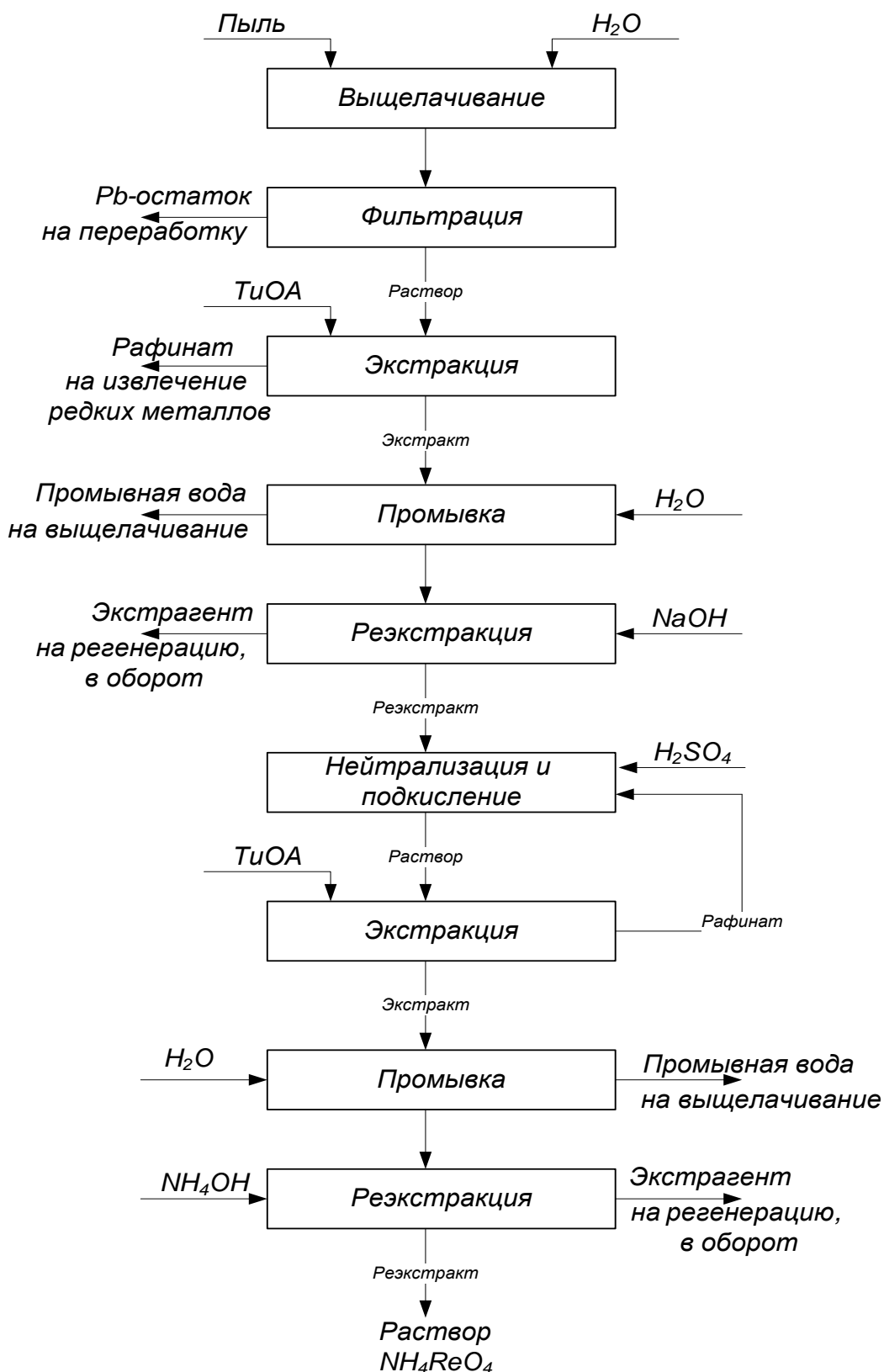


Рис. 4.3.2. Принципиальная схема гидрометаллургической технологии переработки конвертерных пылей с извлечением рения (медно-никелевое производство)

Чтобы увеличить концентрацию рения, растворы многократно

циркулируют. Из системы мокрого улавливания выводят растворы, содержащие, г/л: Re 0,2-0,8; Mo 5-12 и H₂SO₄ 80-150. Небольшая часть рения содержится в шламах.

В случае неполного возгона рения при обжиге концентрата рений, оставшийся в огарке, переходит в аммиачные или содовые растворы выщелачивания огарков и остается в маточных растворах после осаждения соединений молибдена.

При использовании вместо окислительного обжига разложения молибденита азотной кислотой рений переходит в азотно-сернокислые маточные растворы, которые содержат в зависимости от принятых режимов, г/л: H₂SO₄ 150-200; HNO₃ 50-100; Mo 10-20; Re 0,02-0,1 (в зависимости от содержания в сырье).

Таким образом, источником получения рения при переработке молибденитовых концентратов могут служить сернокислые растворы мокрых систем пылеулавливания и маточные (сбросные) растворы после гидрометаллургической переработки огарков, а также азотно-сернокислые маточные растворы от разложения молибденита азотной кислотой.

Поведение рения в производстве меди

При плавке медных концентратов в отражательных или руднотермических электропечах с газами летит до 75 % рения, при продувке штейна в конвертерах весь содержащийся в них рений удаляется с газами. Если печные и конвертерные газы, содержащие SO₂, направляются в производство серной кислоты, то рений концентрируется в промывной циркулирующей серной кислоте электрофильтров. В промывную кислоту переходит 45-80% рения, содержащегося в медных концентратах. Промывная кислота содержит 0,1-0,5 г/л рения и ~500г/л H₂SO₄, а также примеси меди, цинка, железа, мышьяка и др. и служит основным источником получения рения при переработке медных концентратов.

Технология извлечения рения из растворов и получения перрената аммония

Основным источником рения служат сернокислые (или азотно-сернокислые) растворы, получаемые в процессе переработки молибденитовых концентратов, и промывная кислота электрофильтров сернокислотных цехов медеплавильных предприятий. Состав этих растворов приведен выше. Кроме того, рений извлекают из маточных растворов после осаждения молибдата кальция (при переработке молибденовых промпродуктов) и из маточных растворов после осаждения тетрамолибдата аммония. Растворы содержат 0,01-0,04 г/л рения и 0,2-2 г/л молибдена.

Для извлечения рения из производственных растворов различного состава применяют следующие способы:

- 1) сорбцию на активированных углях;
- 2) сорбцию на ионообменных смолах;
- 3) жидкостную экстракцию;
- 4) осаждение малорастворимых соединений ($KReO_4$ или Re_2S_7).

Способы осаждения в настоящее время имеют ограниченное применение. Основными стали сорбционные и экстракционные способы, они рассмотрены ниже. Конечным продуктом переработки растворов является перренат аммония NH_4ReO_4 , из которого получают металлический рений.

Сорбция на активированном угле.

Из сернокислотных растворов рениевая кислота сорбируется на активированном угле в широком интервале кислотности (от $pH=2-3$ до концентрации кислоты 30-40%). Емкость углей низкая - 2-4% (при концентрации рения 0,03-0,06 г/л). Вместе с рениевой кислотой сорбируются молибдат-ионы. Это требует предварительной очистки растворов от молибдена до концентраций, соизмеримых с концентрацией рения. С этой целью либо осаждают молибдат кальция, либо избирательно поглощают

молибден слабоосновной смолой, например типа АН-1 в сернокислой форме при $\text{pH} = 2,5-3$. В этих условиях ионы ReO_4^- почти не сорбируются на смоле.

Десорбцию с поверхности угля можно проводить избирательно: вначале десорбируют молибден холодным 1 %-ным раствором соды, а затем рений - нагретым до $90\text{ }^\circ\text{C}$ 1-3 %-ным раствором соды. Сорбцию на углях обычно применяют для извлечения рения из бедных растворов (0,01-0,05 г/л рения). В этом случае получаемые после десорбции растворы содержат 0,2-1 г/л рения. Чтобы получить более концентрированные растворы, повторяют операцию сорбции на угле или используют более эффективное ионообменное концентрирование. Преимущества угля как сорбента - высокая избирательность в отношении рения; недостаток - малая емкость и потеря активности после 4—6 циклов сорбции - десорбции.

Сорбция на ионообменных смолах.

Ионообменную сорбцию используют в различных вариантах для селективного извлечения рения из растворов и его концентрирования. Наиболее высокой емкостью по рению обладают сильноосновные смолы (советские смолы АВ-17, АВ-27, АМ и др). При $\text{pH} = 6,5-8$ их емкость по рению достигает 50-60 % (рис. 4.3.3).

Сродство анионов ReO_4^- к сильноосновным смолам столь велико, что рений не элюируется со смолы даже растворами гидроксида натрия. Элюирование приходится проводить кислотами высокой концентрации: 7 н. HCl , 4-5 н. HNO_3 или 1 н. HClO_4 .

Если на сильноосновной смоле вместе сорбированы рений и молибден, можно элюировать вначале молибдат-ионы раствором щелочи, а затем кислотой - рений. Вместо кислот можно в качестве элюента рения использовать раствор роданистого аммония (ионы SCN^- - имеют высокое сродство к иониту).

У слабоосновных анионитов (советские марки АН-2Ф, АН- 21, АН-82 и др.) емкость по рению значительно ниже, чем у сильноосновных, но элюация

легко осуществляется растворами аммиака, что существенно упрощает технологию получения перрената аммония.

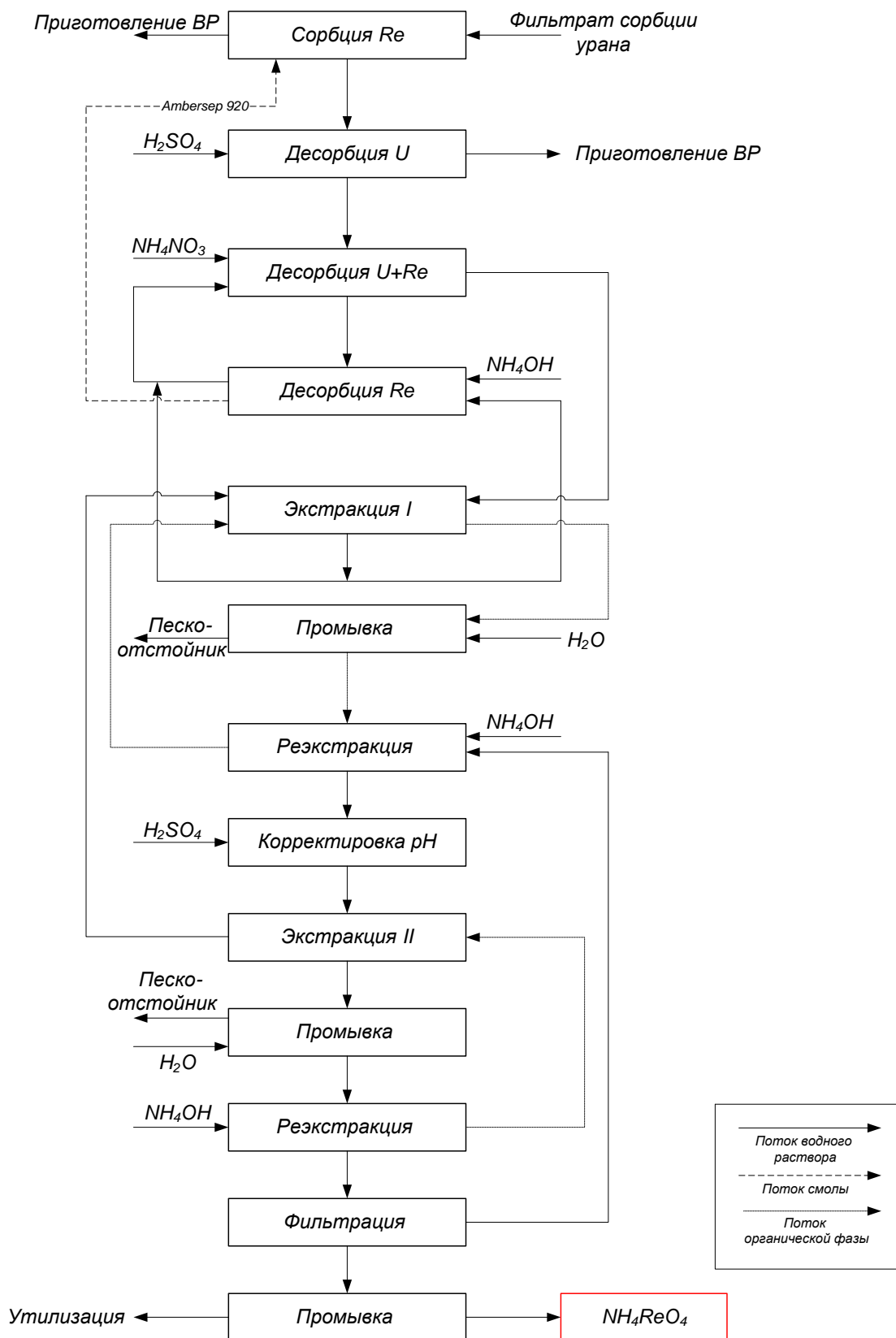


Рис. 4.3.3. Принципиальная технологическая схема извлечения рения

смолой Ambersep 920

Ниже в качестве примера приведены варианты технологии извлечения рения и получения перрената аммония из растворов мокрых систем улавливания, содержащих, г/л: Re 0,5-0,7; Mo 7-12; H₂SO₄ 120-150.

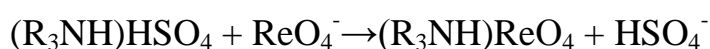
Вариант 1. Используется слабоосновная смола АН- 21х16 в SO²⁻- или Cl⁻- форме. Смола из кислого раствора избирательно сорбирует рений (молибден практически не сорбируется). Процесс проводится в двух последовательно соединенных колонках с переключением на третью колонку после насыщения смолы в первой. Обменная емкость смолы по рению 20-30 %. Рений элюируют со смолы 5-6 %-ным раствором аммиака. Полученный раствор (15-20 г/л Re) выпаривают до плотности 1,13-1,14 г/см³. После охлаждения выпадают кристаллы NH₄ReO₄. В результате одной перекристаллизации получают соль высокой чистоты. Общее извлечение составляет 97-99 %. Та же технология применима для промывной кислоты электрофильтров сернокислотного производства. Однако исходный раствор должен быть разбавлен до концентрации кислоты 100-150 г/л.

Вариант 2. Используется сильноосновная смола типа АМ в NO₂- форме. При сорбции из растворов приведенного выше состава емкость по рению равна 10-15 %, по молибдену - 10 %. Рений и молибден сорбируются совместно. Молибден затем избирательно элюируется 10 %-ным раствором щелочи, затем рений элюируется 4 н. HNO₃. Из элюата (~ 10 г/л Re) после выпаривания до концентрации 100-120 г/л кристаллизуется NH₄ReO₄ (при добавлении NH₄NO₃).

Вариантом этой технологии является сорбция на высокоосновной смоле в роданидной форме (емкость по рению 20-23 %, молибден сорбируется в малой степени). Рений элюируют 3 %-ным раствором NH₄SCN. При этом получают раствор NH₄ReO₄, и регенерируется смола. Из раствора кристаллизуют перренат аммония.

Экстракционные способы.

Рений можно экстрагировать из водных растворов различными экстрагентами: спиртами, трибутилфосфатом, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. Высокоэффективный экстрагент при экстракции из сернокислых растворов - соль триоктиламина (ТОА), который извлекает рений с высокими коэффициентами распределения из растворов с концентрацией H_2SO_4 от долей процента до 50 %. Экстракция протекает по механизму межфазного анионного обмена:



Растворителем амина служит керосин. Чтобы предотвратить выпадение солей аминов, сравнительно малорастворимых в керосине, в органическую фазу добавляют многоатомные спирты (фракции $\text{C}_7 - \text{C}_9$) или трибутилфосфат. Реэкстракцию рения проводят 5-10 %-ным раствором аммиака. Из аммиачного раствора выделяют перренат аммония. Молибден, если он присутствует в растворах, экстрагируется солью ТОА вместе с рением. В связи с этим разработаны технологические варианты, в которых первоначально селективно экстрагируют молибден катионообменным экстрагентом - ди-2-этилгексилфосфорной кислотой при pH-2 (экстрагируются катионы MoO^{2+} в составе соединения $\text{MoO}_2(\text{R}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{HR}_2\text{PO}_4$). Затем экстрагируют рений солью триоктиламина.

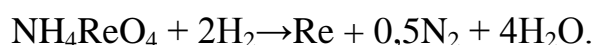
Рационально применение экстракции солью ТОА для промывной кислоты электрофильтров сернокислотного производства, содержащей, г/л: H_2SO_4 500; Re 0,1-0,5; примеси Cu, Zn, Fe, As и др.

Экстракцию рения можно проводить без разбавления кислоты, что представляет существенные преимущества, так как кислота может быть возвращена на орошение электрофильтра.

Экстракцию ведут 0,3-0,4 М раствором соли технического ТОА в керосине с добавкой 10% октилового спирта. После промывки органической фазы разбавленной серной кислотой проводят реэкстракцию 8-10 %-ным

раствором NH_3 при отношении объемов органической и водной фаз, обеспечивающем получение аммиачных режстрактов с концентрацией рения 10-15 г/л. Из них выделяют перренат аммония. Общее извлечение рения в перренат аммония 98,5 %.

Для получения рениевого порошка перренат аммония восстанавливают водородом:



Перренат аммония перед восстановлением измельчают в покрытых резиной мельничных барабанах с измельчающими телами из обломков рениевых штабиков. Измельченный перренат аммония восстанавливают водородом в трубчатых печах с непрерывной продвижкой лодочек из молибдена. Соль засыпается тонким слоем (6-8 мм). Восстановление ведут в две стадии: при 350-370 °С (до образования ReO_2), затем при 950-970 °С. Время пребывания лодочек в горячей зоне печи 1-2 ч.

Получение компактного рения

Компактный рений получают преимущественно методом порошковой металлургии. Порошки рения имеют средний размер 1-3 мкм (основная величина зерен меньше 2-мкм), их насыпная масса 1,5-1,9 г/см³. Порошки прессуют в стальных пресс-формах под давлением 500-600 МПа в прямоугольные штабики (12x12x100 мм), плотность которых около 9,5г/см³ (~ 45 % от теоретической плотности). С целью некоторого упрочнения и удаления летучих примесей штабики предварительно спекают при 1200 °С в вакуумной печи (давление 0,065-0,13 Па) или в водороде в течение 1 ч. Высокотемпературное спекание ведут в водороде в аппаратах, применяемых для спекания ("сварки") вольфрамовых штабиков. Максимальная температура спекания 2800-2850 °С. Степень усадки при спекании зависит от содержания летучих (в условиях спекания) примесей. К ним прежде всего относятся щелочные металлы.

Вредная примесь - медь испаряется в условиях спекания. Спеченные штабики, плотность которых должна быть не ниже $19,0 \text{ г/см}^3$ (~ 90% теоретической плотности), затем уплотняют ковкой или прокаткой на холоду с промежуточными отжигами. Горячую обработку рения не применяют из-за его красноломкости, которая обусловлена образованием легкоплавкого оксида Re_2O_7 по границам зерен.

Сложность механической обработки рения состоит в том, что он отличается высоким сопротивлением деформации. Даже при малой степени деформации (5-10 %) его твердость по Виккерсу возрастает от 2500-3000 до 8000 МПа. Поэтому после холодной деформации ведут отжиг при 1700-1800 °С в течение 30-60 мин и далее продолжают механическую обработку на холоду.

Рений относительно легко поддается прокатке. Возможно получение фольги толщиной до 25 мкм. Протяжка металла трудней. Проволоку протягивают до диаметра 75 мкм.

Кроме способа порошковой металлургии для получения компактного рения применяют вакуумную плавку в дуговых и электронно-лучевых печах. Обычно на плавку поступают спеченные штабики.

Области применения рения

В настоящее время определились следующие эффективные области применения рения.

Катализаторы. Рений и его соединения входят в состав катализаторов для ряда процессов в химической и нефтяной промышленности. Это наиболее масштабная область применения рения. Наибольшее значение приобрели рений-содержащие катализаторы в крекинге нефти. Применение рениевых катализаторов позволило увеличить производительность установок, повысить выход легких фракций бензина, снизить затраты на катализаторы путем замены большей части платины рением.

Электроосветительная и электровакуумная техника. В ряде

ответственных случаев, когда необходимо обеспечить долговечность работы электроламп и электронных приборов (особенно в условиях динамической нагрузки), в этой области вместо вольфрама применяют рений или сплавы рения с вольфрамом и молибденом. Преимущества рения и его сплавов перед вольфрамом состоят в лучших прочностных характеристиках и сохранении пластичности в рекристаллизованном состоянии, меньшей склонности к испарению в вакууме в присутствии следов влаги (сопротивление водородно-водяному циклу), более высоком электросопротивлении. Из рения и сплавов вольфрама с рением (до 30 % Re) изготавливают нити накала, керны катодов и подогревателей, сетки радиоламп. В электронных приборах используют также сплав Mo-50 % Re, сочетающий высокую прочность с пластичностью.

Жаропрочные сплавы — одно из важных направлений использования рения. Сплавы рения с другими тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом и танталом) наряду с жаропрочностью и тугоплавкостью отличаются пластичностью. Их используют в авиа- и космической технике (детали термоионных двигателей, носовые насадки ракет, части ракетных сопел, лопатки газовых турбин и др.).

Сплавы для термонар. Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом обладают высокой и стабильной термоэлектродвижущей силой (т.э.д.с.). В России широко используют термонары из сплавов (W—5 % Re) - (W- 20% Re). Преимущество термонары — сохранение пластичности после длительного нагревания при высокой температуре.

Электроконтакты. Рений и его сплавы с вольфрамом отличаются высокими износостойкостью и сопротивлением электрокоррозии в условиях образования электрической дуги. Они более стойки, чем вольфрам, при эксплуатации в тропических условиях. Испытания контактов из сплавов W - 15-%Re в регуляторах напряжения и приборах зажигания двигателей показали их преимущества перед вольфрамом.

Приборостроение. Рений и его сплавы, отличающиеся высокой

твердостью и износостойкостью, используют для изготовления деталей различных приборов, например опор для весов, осей геодезической аппаратуры, шарнирных опор, пружин. Испытания работы плоских пружин из рения при температуре 800 °С и многократных циклах нагрева показали отсутствие остаточной деформации и сохранение начальной твердости.

Масштабы производства рения в зарубежных странах в 1986 г. находились на уровне 8 т/год. Основные производители - США и Чили, в 1986 г. в США использовано 6,4 т рения.

Вопросы:

В каком году впервые был открыт элемент рений?

Опишите основные физико-химические свойства рения?

В каких отраслях промышленности применяется рений?

Каким образом извлекают рений при переработке молибденитовых концентратов?

Каким образом извлекают рений при переработке медных концентратов?

Описать способы извлечения рения.

Описать технологию получения компактного рения.

4.4. Технология получения соединений рения в Узбекистане из отходов медно-молибденового производства

Рений - один из редких элементов с атомным номером 75, является гомологом технеция. Расположен в периодической таблице Д.И. Менделеева между вольфрамом и осмием, близок к молибдену (атомный вес 186, 207; радиус 0,137 нм). В природе рений представлен только стабильным изотопом Re185 и долгоживущим Re187 распространенность которых (%) 37,07 и 62,93, соответственно. Естественную радиоактивность Re187 установили в 1947 г. С. Налдретт и В. Либий. Они показали, что этот изотоп, содержание

которого в природной смеси составляет 36,602%, превращается в стабильный изотоп Os187 путем излучения с периодом полураспада (4,3+0,5) 1010 лет:

Строение внешней достраивающей электронной оболочки $5s^25p^65d^56s^2$. В ионизированном состоянии рений имеет -электронную конфигурацию, что сближает его с молибденом. Лантаноидное сжатие и близкие значения ионизации также обуславливают химическую близость рения и молибдена. По размерам атомных, ионных и орбитальных радиусов рений опять таки ближе к молибдену и далее к вольфраму и металлам группы платины, проявляя при этом сидерофильные свойства.

В химических соединениях рений проявляет валентность от +7 до +1. Теоретически он может существовать в природе и в самородном состоянии.

Наиболее стабильное состояние семивалентного рения - легкорастворимые рениевый ангидрит Re_2O_7 и многочисленные соли рениевой кислоты состава $MeReO_4$.

Наиболее устойчивым соединением рения в природе являются халькогениды, причем двусернистый рений по физическим свойствам и параметрам кристаллической решетки аналогичен дисульфиду молибдена и вольфрама.

По физико-химическим свойствам рений обнаруживает наибольшую близость к молибдену, затем идут металлы группы платины, а также W, Cu, V, Co, Ni и т.д.

В настоящее время имеется значительное количество опубликованных работ по геохимии рения его количественного содержания в рудах и минералах различных типов месторождений.

Повышенные концентрации рения, которые могут представлять промышленный интерес для его получения, выявлены во многих геологических образованиях: медно-молибденовые, медные стратиформные (медистые песчаники и сланцы), уран-молибденовые месторождения, горючие сланцы, нефть, битум и т.д.

Таблица 4.4.1

Содержание рения в различных типах руд Алмалыкского
рудного региона

Традиционные источники	Геолого-промышленные типы месторождений	Содержание рения в рудах, г/т	Запасы, %	Добыча, %	Производство рения, %
	Разрабатываемые месторождения: медистые песчаники	1,33	51	83	70
	Медно-молибденово-порфиновые	0,07-0,18	13	16	30
	Молибденовые других типов	0,04-	1	1	-
	Итого				100
	Резервные, разведанные месторождения медистые песчаники	1,7	8	-	-
	Медно-молибденовые-порфиновые	0,05-0,24	22	-	-
	Молибденовые других типов	0,019-0,14	5	-	-
	Итого		100		

Однако, несмотря на разнообразие проявлений концентраций рения в разных геологических средах, к числу основных промышленных относятся медно-молибденовые и медные стратиформные (медистые песчаники) месторождения (табл. 4.4.1).

По данным Кураминская подзона является рениевой провинцией, в которой молибдениты содержат высокие концентрации рения. По содержанию рения и его запасам (табл. 4.4.2) медно-молибденовое месторождение Большой Кальмакыр (участки Дальнее, С-3 Балыкты и др.) является одним из крупнейших и богатейших месторождений в мире.

Таблица 4.4.2

Состав промышленных типов руд медно-порфировых месторождения
Алмалыкского рудного региона

Типы месторождений	Содержание, %		Отношение Cu/Mo в руде	Содержание рения в молибдените	Полимеры молибденита г/т
	меди	молибдена			
Молибден-порфировые (Шаугаз, Ургаз)	0.035	0.02	1:1,7	120	2H>>3R
Золотоносные молибден-медно-порфировые					
1.Сары-Чеку	0.49	0.075	1:60	600	2H>>3R
2.Кыз-ата	0.70	0.0080	1:87	715	2H>>3R
3.Кальмакыр	0.50	0.0051	1:98	1311	2H+3R
4.Дальнее	0.37	0.0040	1:92	1433	2H+3R
Примечание: преимущественное развитие 2H полимера молибденита ; преобладает 2H; + значительное развитие 3R полимера					

В рудах медно-молибденовых месторождений Алмалыка основным концентратом рения является молибденит с широким изоморфизмом Mo<Re. Пределы содержаний рения в молибдените широки (от 0,001 до 4,1%) (табл. 4.4.3).

Таблица 4.4.3

Сводный геохимический баланс распределения рения в рудах месторождения Калмакыр

Минерал	Количество проб	Содержание минерала, %	Содержание рения, г т	Долевое распределение
Молибденит	10	0,014	1311	83,2
Халькопирит	5	0,9	0,4	6,3
Пирит	15	5,16	0,8	11,2
Галенит	10	0,04	3,4	0,3

Распределение рения в молибденитах объясняется присутствием того или иного количества политипных модификаций (2Н и 3R). Политип 3R относительно 2Н значительно обогащен рением (рис. 4.4.1).

Растровые картины распределения элементов в молибдените, находящиеся в тесной ассоциации с минералом рения, $CuFeReS_4$ в кварц-халькопирит-борнит-молибденитовой ассоциации. Медно-молибденовое месторождение Кальмакыр. Обр. Более низкие концентрации рения присущи другим сульфидам (г/т): пирит - 1,2; халькопирит - 2,6; галенит - 3,4 (месторождение Кальмакыр); содержание рения в этих же сульфидах месторождения Дальнее значительно ниже, а для месторождения Сары-Чеку значительно выше (табл. 3).

Рениеносность сульфидов объясняется присутствием в этих минералах микровключений молибденита и рениевых минералов (ReS_2 и др.).

Кроме сульфидов рений содержится в магнетите и окисленных минералах: халькозине, лимоните, вульфените и др. (табл. 3).

Данные Mo/Re отношений в сульфидах: пирит - 50, халькопирит - 60, молибденит (максимальное) - 455 указывает на высокую концентрацию рения в молибденитах Алмалыка (табл. 4.4.4).

Таблица 4.4.4

Состав минералов рения по данным микрозондового анализа

Элемент, %	Сульфид рения		Сульфид железа, меди и рения								Джезказганит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Re	77,4	7,16-77,16	23,3	36,4	25,7	18,4	22,9	22,1	17,9	30,3	36,4	40-77	25
Mo	1,3	0-11,5	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-	9-12	13
Fe	-	0-0,78	22,0	18,9	20,4	22,8	22,2	22,0	23,8	-	18,9	-	-
Cu	-	-	24,4	18,3	22,4	25,1	24,1	24,0	25,5	31,15	18,4	8-26	-
Zn	-	0-0,99	-	-	-	-	-	-	-	32,33	-	-	-
Pb	-	0,02-0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-10	37

Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,118	-	-	-
S	23,8	13,1- 26,3	30,4	31,5	31,1	31,7	31,6	31,8	31,6	34,34	31,6	13-20	23

Примечание: сульфиды рения: 1-медно-порфировое месторождение Кальмакыр; 2-газовые струи вулкана (Курильские острова); 3-4-джезказганит медно – порфированные месторождения Кальмакыр; 5-17 – джезказганит полиметаллического месторождения Джезказган (Казахстан)

Степень высокой рениеносности медно-молибденовых месторождений Алмалыка объясняется высоким Cu/Mo отношением в рудах: Кальмакыр (98), Дальнее (92) и т.д.

Ретроспективная оценка распределения рения в региональном плане показывает, что различные рудные провинции СНГ и зарубежных стран отличаются по его содержанию в молибдените.

Отличительной чертой Центрально-Азиатского региона (Узбекистан, Казахстан, Монголия) является повышенная рениеносность молибденита относительно других стран мира.

По данным кроме молибденита, часть рения связана с другими сульфидными минералами (пиритом), на долю которого приходится около 80% рения и лишь 17% на молибденит. Многие исследователи ранее считали, что рений в молибдените и др. сульфидах изоморфно входит в их кристаллическую решетку, некоторые допускали, что значительная часть его заключена в медных минералах, в которых он с долей вероятности присутствует в виде какого-то самостоятельного соединения.

В настоящее время впервые для руд медно-молибденовых месторождений Узбекистана по данным микрозондовых исследований установлены новые минералы рения: сульфид рения ReS_2 , дисульфиды рения: CuFeReS_4 , CuZnReS_4 .

Информация по геохимии рения была бы неполной без анализа его поведения и распределения в продуктах обогащения медно-молибденовых

руд. В результате технологических испытаний медно-молибденовых руд в лабораторных полупромышленных и промышленных условиях (Туресебеков, Колтунова, Игнатиков, 1987, Квашенко, Глазунов, Кузькин, 1990-1995), установлено, что, рений по существующей технологии извлекается в основном в молибденовый концентрат на 18-20%), в медный концентрат ~ 24%, причем порядка 60% его теряется в хвостах обогащения и более 20% в медном концентрате.

В результате этих исследований при обогащении медно-молибденовых руд были получены пиритный и магнетитовый концентраты, в которых рений присутствует в пределе 0,34-0,65%).

Отсюда следует, что пиритовые и магнетитовые концентраты могут быть дополнительным источником получения рения на АГМК (табл. 6).

Кроме этих промпродуктов, дополнительным источником рения могут быть отходы переработки обогащения и металлургического передела руд, в которых рений присутствует в пределах 0,088-0,8 г/т. В отходах забалансовых руд рения больше, чем в балансовых перерабатываемых рудах. Самые высокие концентрации рения (0,8 г/т) находятся в кеках цинкового производства.

Следует особо отметить, что потери рения происходят в медных концентратах, так как их масса значительно больше по сравнению с молибденом. Существенная часть рения теряется во время флотации за счет окисления неустойчивого, нестехиометричного халькопирита $Cu^{1+}_x Fe^{1+}_x S^{2+}_x$, в котором присутствует не только молибденит, но и рениевый минерал ReS_2 с переходом в раствор.

Поэтому, как считают (Киндяков, Плющев и др. 1969), сбросовые растворы обогатительных фабрик, также как рудничные, карьерные техногенно отходные воды могут содержать рений (до 50 мг/м).

Для медно-молибденовых месторождений Алмалыкского рудного района отмечается прямая корреляционная связь между содержанием рения в молибденитах и с масштабностью медно-молибденовых месторождений.

Молибдениты крупного месторождения Кальмакыр содержат от 700 до 1500 г/т рения; средние месторождения Сары-Чеку и Кыз-ата содержат от 300 до 600 г/т, а мелкие молибденовые месторождения Умбеты, Шаугаз - 200 г/т.

Для выяснения концентратора и носителя рения в рудах медно-молибденовых месторождений был проведен баланс его распределения.

По данным сводного баланса в распределении рения установлены его значительные концентрации в этих рудах. Для руд медно-молибденового месторождения Кальмакыр молибденит является основным концентратором рения - 83,2%, на долю пирита приходится 6,7%, халькопирита всего 3,7% (табл. 4), для месторождения Дальнее на долю молибденита приходится 81%, а на относительные сульфидные минералы - 19%. Доразведка флангов и глубоких горизонтов медно-молибденовых месторождений позволила увеличить запасы рения в 5,7 раз (АГМК) (табл. 4.4.5).

Таблица 4.4.5

Содержание молибдена, меди и рения в горючих сланцах Центральной Азии

Объект	Зольность, %	Содержание, г/т			
		Рений	Молибден	Свинец	Медь
Уртабулак (26 ан)	57,3	-	1400	-	-
Карадарья (17 ан)	63,2	-	1660	-	-
Байсун (22 ан)	72,0	1,3	1800	-	-
Учкыр (8 ан)	68,5	-	470	-	-
Сангрунтау (17 ан)	74,23	0,3-0,8	30	26	300-400
Актау (7 ан)	72,9	-	570	-	-

Медно-порфировые месторождения Узбекистана (Алмалыкский район) содержат 4640,8 млн. т. руды. В этой руде по авторским подсчетам находится 371,268 т молибденита, при содержании молибдена в рудах около 60 г/т.

Содержание рения в молибдените в среднем составляет 1350 г/т. Таким образом, запасы рения в молибдените в недрах составляют 495 т. При цене за

1 кг рения - 1500 долл., ценность его в недрах составит 742500 тыс. долл. США.

Из подсчета запасов видно, что медно-молибденовые месторождения Узбекистана по состоянию на 2006 г. не уступают по запасам рения многим аналогичным месторождениям (США, Канада, Чили, Перу). В Канадских месторождениях общие запасы составляют 320 т, в США - 900 т и т.д..

Ресурсы рения в медно-порфировых рудах развитых стран, по данным Б.И. Когана и В.Л. Покровского (1983) оцениваются в 10-120 тыс. т, в том числе 4,5 тыс. в США, запасы рения в этом типе месторождений составляют 0,9 тыс. т.

Отношение рения к молибдену: 2Н - гексагональная модификация; 3R – ромбическая. Степень сырьевой самообеспеченности рением различных стран весьма разнообразна. В США она очень высокая и, по меньшей мере, равна 100 годам, даже с учетом больших потерь при его извлечении из руд в концентраты с последующей металлургической переработкой. Европейские страны, Япония, Корея и др. лишены значительных ресурсов этого металла и целиком зависят от его импорта.

Производство рения является побочным продуктом при комплексной переработке руд других месторождений. Промышленное получение рения в СНГ и в развитых странах налажено при производстве меди и молибдена.

Главное значение приобрели извлекаемые из медно-порфировых руд молибденовые концентраты обогащенные рением. Кларк рения в этих концентратах составляет 660 г/т. По данным А.М. Сечевицы (1981) минимальное содержание рения в молибденовых концентратах, экономически допустимых для переработки месторождений - 32 г/т. В табл. 8 представлены основные мировые производители рения.

На комбинате (УзКТЖМ) рений извлекается из растворов азотнокислотного разложения сульфидного молибденового концентрата, а из маточных растворов получают азотные удобрения.

По последним данным годовой баланс спроса - предложения на рений составляет 40 т, а годовой оборот его оценивается в 60 млн. долл. США.

Кроме выше перечисленных минерально-сырьевых источников рения (медистые песчаники и медно-молибденовые руды) в Республике Узбекистан имеются и нетрадиционные его источники.

Рений в промышленных концентрациях установлен в золоторудных месторождениях Мурунтауского рудного поля. Содержание рения в рудах составляет 67,1 г/т, концентратом его является молибденит (табл. 9, рис. 2).

В результате сравнения руд золоторудных месторождений Мурунтауского рудного поля и руд медно-молибденовых месторождений Алмалыка установлена общность в поведении и концентрации молибдена и рения.

Учитывая, что рениеносные молибдениты являются основными источниками осмия-187, не исключено что молибдениты Мурунтауского рудного поля могут также содержать и осмий-187.

Возможно, в ближайшем будущем резервы минерально-сырьевых ресурсов рения будут восполнены эоценовыми горючими сланцами.

В горючих сланцах Узбекистана установлены высокие кларковые содержания рения, молибдена, теллура, селена, свинца, цинка, таллия, платиноидов и др.

Высокие концентрации рения в горючих сланцах (от 0,2 до 21 г/т), относительная простота его обогащения и извлечения, необычно аномальный коэффициент концентрации по отношению к Кларку (от 4000-5000) выдвигают его в ряд перспективных металлов в горючих сланцах Узбекистана. В литературных источниках эти сланцы считаются как «рениеносные сланцы».

Содержание рения в горючих сланцах не выдержаны, тем не менее, между ними слабая положительная связь с коэффициентом корреляции +0,11. Сложная зависимость имеется у рения с сульфидной серой пирита (мельниковита). Избыток рения по отношению к молибдену в подобном типа

образованиях свидетельствуют о его тяготении к меди. Такая тенденция наблюдается и для руд медно-молибденовых месторождений, где установлен минерал рения CuFeReS_4 .

В Республике Узбекистан горючие сланцы присутствуют в Сурхандарьинском и Кашкадарьинском областях в отложениях палеогена, в Бухаро-Хивинском регионе и Центральных Кызылкумах (нижний эоцен), в Северном Приаралье и Северных Кызылкумах (средний эоцен).

По петрографическому составу металлоносные горючие сланцы отнесены к известково-глинистому витренито-коллоальголитовому типу с гидрослюдистым веществом; бесструктурной гелефицированной массой состоящей из коллоальгинита (80-85%) и витренита (15-20%) с V тонкорассеянными сульфидами (пирит, пиритомарказит), каждый из которых является концентратором определенных металлических элементов. Наиболее высокие и устойчивые концентрации рения и молибдена отмечаются в горючих сланцах. Наблюдается корреляционная зависимость содержания металлов от содержания Сорг. Форма нахождения металлов в сланцах предполагается металлоорганическая.

С. М. Баситова и др. обнаружили высокие концентрации этого элемента в горючих сланцах Узбекистана. Сланцы содержат до 30% органических веществ. Зольность составляет 50-70%. Содержание в них рения достигает 10-20 г/т, а молибдена - 1000-2500 г/т. Отношение рения к молибдену колеблется от 1/30 до 1/460. С увеличением молибдена увеличивается содержание рения и отношение между ними.

Для месторождения Уртабулак было изучено распределение по нескольким вертикальным разрезам.

Распределение рения и молибдена в толще равномерное. Отмечается прямая зависимость концентрации рения от количества органического вещества.

Распределение рения и других элементов в эоценовых горючих сланцах Юго-Восточных Кызылкумов и Бухара-Каршинского вилоятов изучали ряд учёных.

По результатам анализа 39 проб они установили среднее содержание рения в горючих сланцах -1,5 г/т, кроме этого, в них присутствуют V, W, Mo. Все они распределены по пласту равномерно. Однако для рения выделяются и аномальные концентрации. В частности, в одной пробе взятой на участке Учкыр, установлено 70 г/т рения, а в четырех образцах из шурфа на участке Уртабулак - 22 г/т (при содержании Mo - 0,15% и Си - 0,2-0,3%).

На гистограмме (рис. 4.4.3) выделяются два максимума частот содержания рения в области 1-5 и 10-50 г/т. Мощность пластов колеблется от 0,5 до 1,4 м.

Огромные запасы горючих сланцев позволяют рассматривать их как комплексное сырье не только на рений, молибден и др., но и как энергетическое и технологическое сырье.

Кроме рениеносных формаций эоцена рений, молибден и другие элементы установлены в результате разведки урановых месторождений, ГПП «Кизилтепагеология». На ряде урановых месторождений установлены повышенные содержания рения и молибдена. В балансовых рудах Кендыктюбе установлено содержание рения - 0,2 г/т, молибдена -0,2%, на месторождениях Аланды - рения -0,65 г/т, Джантуар (Ауминзатау) - рения - 0,29 г/т, Рудное (Коспактау) молибдена-107-141 г/т.

В крайне малых масштабах получение рения из растворов подземного выщелачивания урановых руд реализуется на ряде месторождений в Западном Узбекистане. Содержание рения в урановых рудах достигает от 0,2 до 1-3 г/т. Данный тип месторождений республики весьма перспективный на рений. Для этих руд в Навоийском ГМК разработана уникальная технология попутного его извлечения при подземном выщелачивании. Как считают авторы, подобной технологии в мире не существует.

Подводя итоги можно констатировать, что сырьевая база рения Республики Узбекистан не исчерпывается только медно-порфировыми месторождениями Алмалыкского рудного района, он также имеет промышленные концентрации в нетрадиционных типах месторождений: золоторудные, урановые и горючие сланцы.

С появлением приемлемой технологии извлечения металлов из горючих сланцев их потенциальные возможности могут быть реализованы практически. Горючие сланцы представляют крупную комплексную сырьевую базу: на рений и сопутствующие элементы (Mo, V и др.), энергетическую, а также для стройиндустрии.

Тенденция на расширение областей применения рения, наличие сырьевой базы и разработка современных технологий его извлечения позволит Узбекистану расширить производство этого ценного, дорогостоящего металла.

4.5. Разработка комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания уран

(из автореферата Курбанова М.А.)

Начало 70-х годов прошлого века связано с освоением промышленностью прогрессивного способа эксплуатации пластово-инфильтрационных месторождений – подземного выщелачивания (ПВ). Высокая эффективность процесса привела к возможности извлечения ряда полезных компонентов, являющихся спутниками урана в пластово-инфильтрационном процессе. Было обосновано положение о том, что при реализации способа ПВ, когда геотехнологическим раствором обрабатывается большой объем горнорудной массы, чем это необходимо для выщелачивания урана, в процесс вовлекаются полезные компоненты, содержащие не только уран, но и другие редкие элементы.

Установлено, что происходит накопление в профиле пластовой окислительно-эпигенетической зональности помимо урана – селена, молибдена, рения, ванадия, скандия, иттрия и лантаноидов.

В пластовых инфильтрационных и других типах месторождений урана можно выделить три группы химических элементов, сопутствующих основному оруденению:

- первая группа - **геохимически сопутствующие элементы**, образующиеся в породах концентрации, сформированные единым рудообразующим процессом. На пластовых инфильтрационных месторождениях урана к ней относятся селен, молибден, рений и ванадий. Но есть элементы переменной валентности, подверженные окислительному выщелачиванию и образующие нерастворимые соединения в низковалентном состоянии;

- вторая группа – **геотехнологически сопутствующие элементы**, к которым относятся селективно выщелачиваемые из породы элементы, концентрации которых в откачиваемых растворах достигают уровня, необходимого для рентабельной эксплуатации. На участках сернокислотного выщелачивания к этой группе можно отнести скандий, иттрий и лантаноиды, т.е. редкие и рассеянные элементы, не изменяющие валентного состояния в природном интервале окислительно-восстановительного потенциала.

- третью, **промежуточную группу**, образуют химические элементы, которые вблизи фронта пластового окисления образуют минеральные соединения, которые легче вскрываются сернокислым раствором. К ним можно отнести скандий, иттрий, лантаноиды и другие элементы в минералах-концентраторах редких и рассеянных элементов, пока недостаточно изученных в этом отношении.

Цель исследования: Разработка оптимальной технологии извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана методом селективной сорбции и экстракции для увелечения производства готового продукта в виде перрената аммония высокой чистоты марки AP-0.

Задачи исследования:

- определение физико-химических факторов при сорбции рения анионитами различной структуры;
- лабораторные исследования по определению концентрации рения в насыщенных ионитах;
- исследование десорбции насыщенного рением ионита с получением азотнокислых десорбатов и определение оптимальных параметров десорбции;
- исследование экстракции азотнокислых десорбатов с последующей переработкой полупродуктов до готового продукта - перрената аммония марки AP-0;
- разработка комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

Научная новизна исследований:

1. Установлены оптимальные параметры процесса сорбции-десорбции насыщенного рением ионита с получением азотнокислых десорбатов;
2. Разработан метод экстракции азотнокислых десорбатов на существующей технологической схеме с последующей переработкой полупродуктов до готового продукта - перрената аммония марки AP-0;
3. Разработаны теоретические основы комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана;
4. Лабораторными исследованиями установлены качественные параметры готового продукта перената аммония марки AP-0;

Практические результаты исследований:

1. На основе исследований сорбционных свойств различных ионитов выбрана оптимальная марка анионита для селективного извлечения рения из технологических растворов ПВ.
2. Разработан и проверен опытными работами на полупромышленной установке процесс сорбционного извлечения рения из маточников сорбции

уранового производства и образованные десорбаты переработаны методом жидкофазной экстракции с получением конечного продукта – перрената аммония.

3. Разработанная комбинированная технология позволяет увеличить производство перрената аммония переработкой технологических растворов ПВ урана до получения готовой продукции.

Научно-практическая значимость результатов исследований:

1. Научная значимость исследования определяется использованием результатов, полученных на основе теоретического обобщения, разработки научных основ и методики экстракции азотнокислых десорбатов с последующей переработкой полупродуктов до готового продукта - перрената аммония марки AP-0.

2. Практическая значимость результатов исследования характеризуется разработкой комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана.

Геологические исследования особенностей распределения рения в урановых месторождениях Центральных Кызылкумов

Рений широко распространен в пластово-инфильтрационных урановых месторождениях. Его концентрации выделяются в роллообразные тела, совмещенные с урановорудным роллом, иногда смещенные в передовую часть профиля рудоконтролируемой эпигенетической зональности (рис. 4.5.1-4.5.2).

Минеральная форма рения в этих рудах на данный момент не выявлена. Универсальной формой миграции в кислородных подземных водах является перренат-ион ReO_4^- , содержания которого могут достигать долей микрограмма и нескольких микрограммов на литр (табл. 4.5.1).

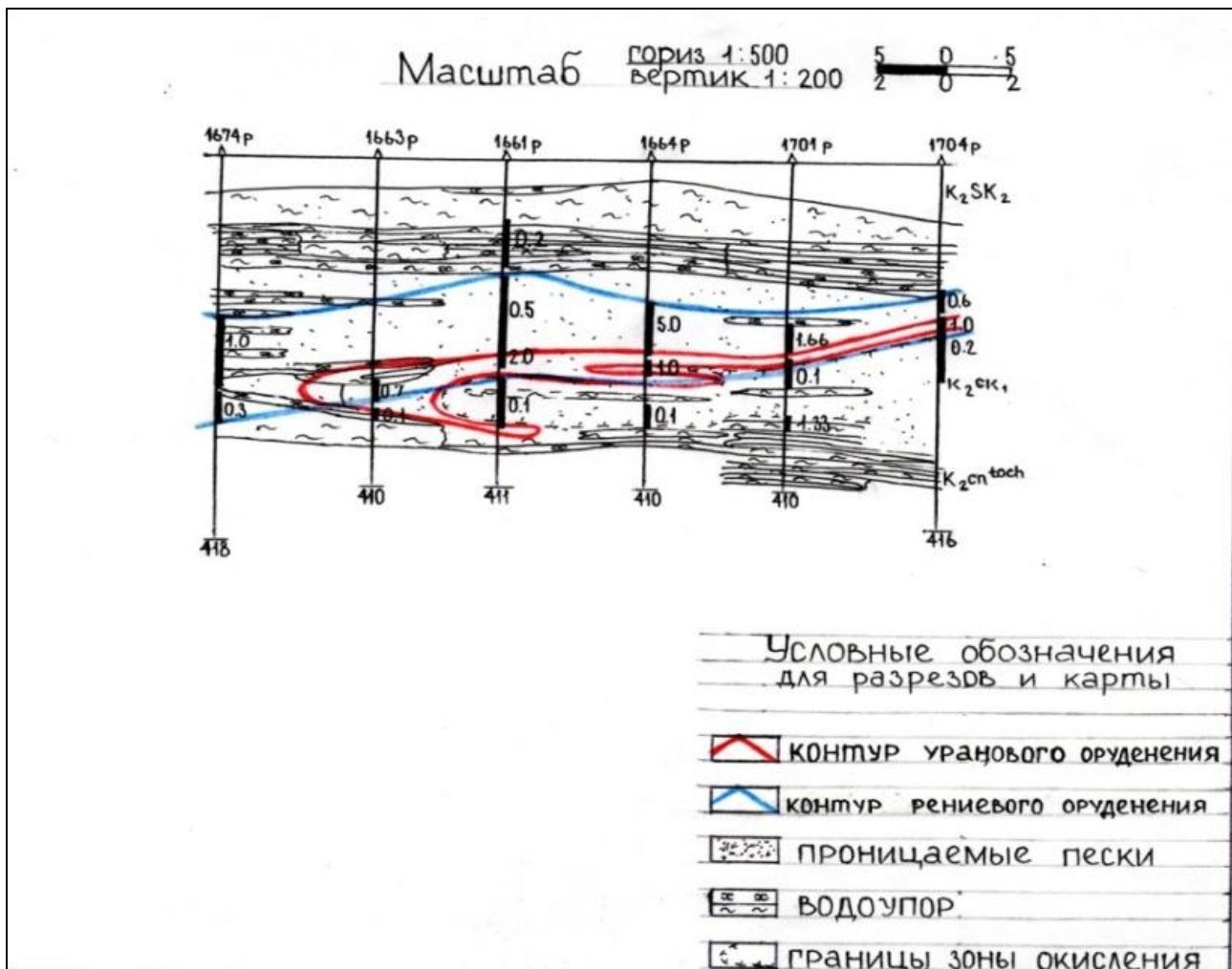


Рис. 4.5.1. Геологический разрез по профилю 80-5-1

Таблица 4.5.1

Распределение содержания рения по геохимическим зонам
урановых залежей Букиная и Канимеха ($n \times 10^{-4}\%$)

Геохимическая зона	Урановая руда	Ореол рассеяния урана	Зона окисления	Неизмененные породы
Северный Букинай	0,26	0,23	0,16	0,16
Южный Букинай	0,55	0,26	0,18	0,16
Северный Канимех	0,24	0,20	0,14	0,16

При разведке месторождений Северный Канимех и Центральные Кызылкумы выявлена важная особенность – отчетливая корреляция по мощности рения с ураном.

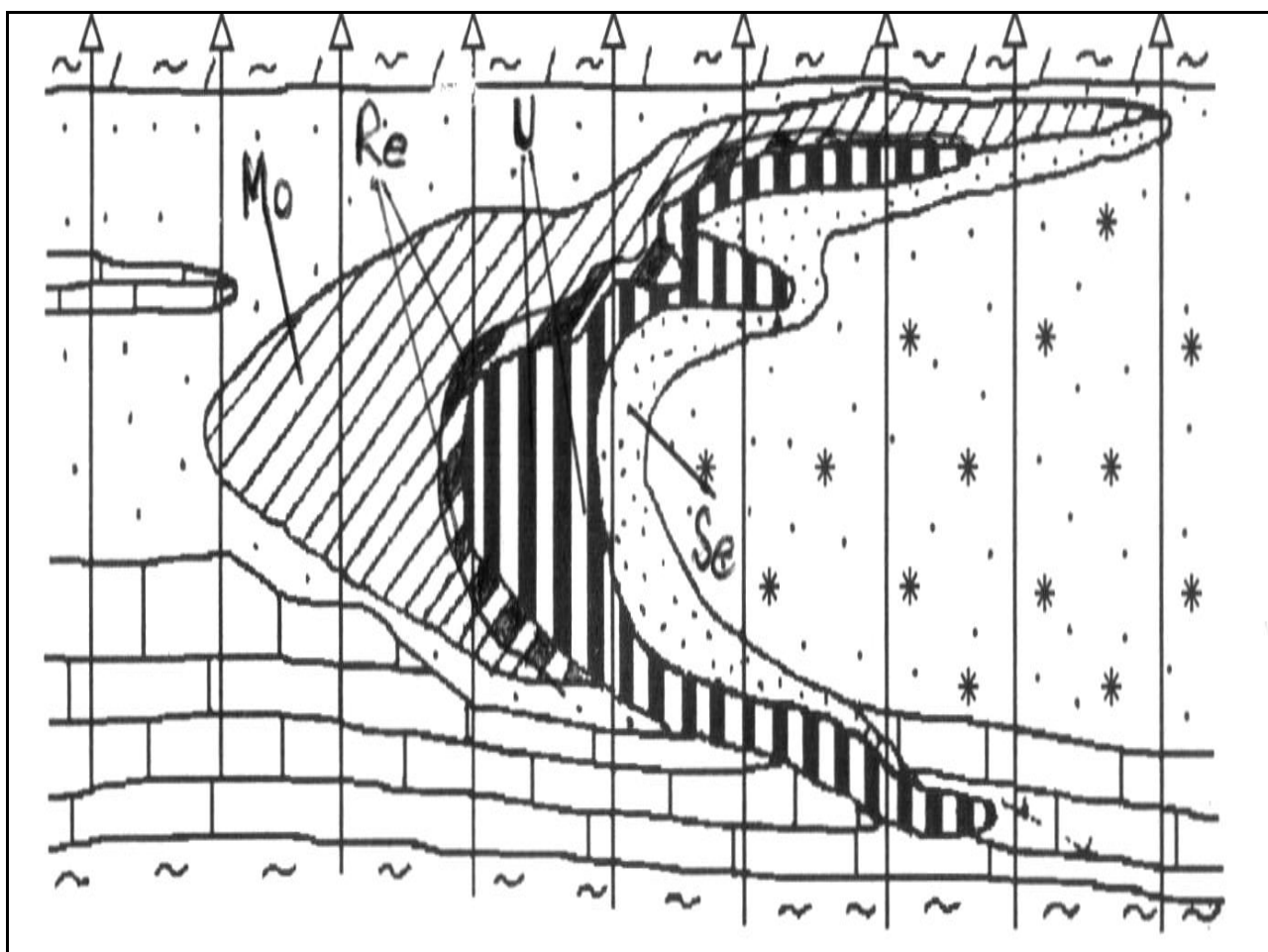


Рис. 4.5.2. Положение молибденового, рениевого, уранового и селенового оруденений в продуктивном горизонте одного из месторождений

В ряду нескольких поливалентных элементов в эпигенетической окислительной зональности рений занимает место между ураном и молибденом: Se-U-Re-Mo. По мощности он часто превышает урановые рудные интервалы (табл.4.5.2).

Таблица 4.5.2

Формы нахождения металлов в растворах ПВ

Металл	Сернокислотное выщелачивание (pH= 1,2-2,0)	Бикарбонатное выщелачивание (pH= 4,5-5,5)
--------	--	---

	Концентрация, мг/л	Формы нахождения	Концентрация, мг/л	Формы нахождения
Уран		$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$		$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$
Рений	0,3-0,6	ReO_4^-	0,3-0,6	ReO_4^-
Молибден	0,2-0,5	MoO_2^{2+} MoO_4^{2-}	0,2-0,4	MoO_4^{2-}
Иттрий	1-5	Y^{3+}	менее 0,1	-
Лантаноиды	2-25	Ln^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+}	менее 0,1	-
Ванадий	1-3	VO^{2+} , VO_2^+	менее 1,0	VO_3^-
Железо	200-500	Fe^{2+} , Fe^{3+}	-	-
Алюминий	100-300	Al^{3+}	-	-
Кальций	200-400	Ca^{2+}	400-500	Ca^{2+}
Магний	100-300	Mg^{2+}	300-500	Mg^{2+}

Эпигенетические накопления *скандия* в урановорудной зоне в настоящее время достоверно установлены в коньяк-сантонских отложениях на месторождениях Северный Канимех в Центральных Кызылкумах, месторождениях Северный, Южный Карамурун и Северный Харасан в Сырдарьинской депрессии и ряде других объектов. Во всех случаях они связаны с породами богатыми пиритом, но бедными карбонатным веществом, или практически не содержащими карбонатов.

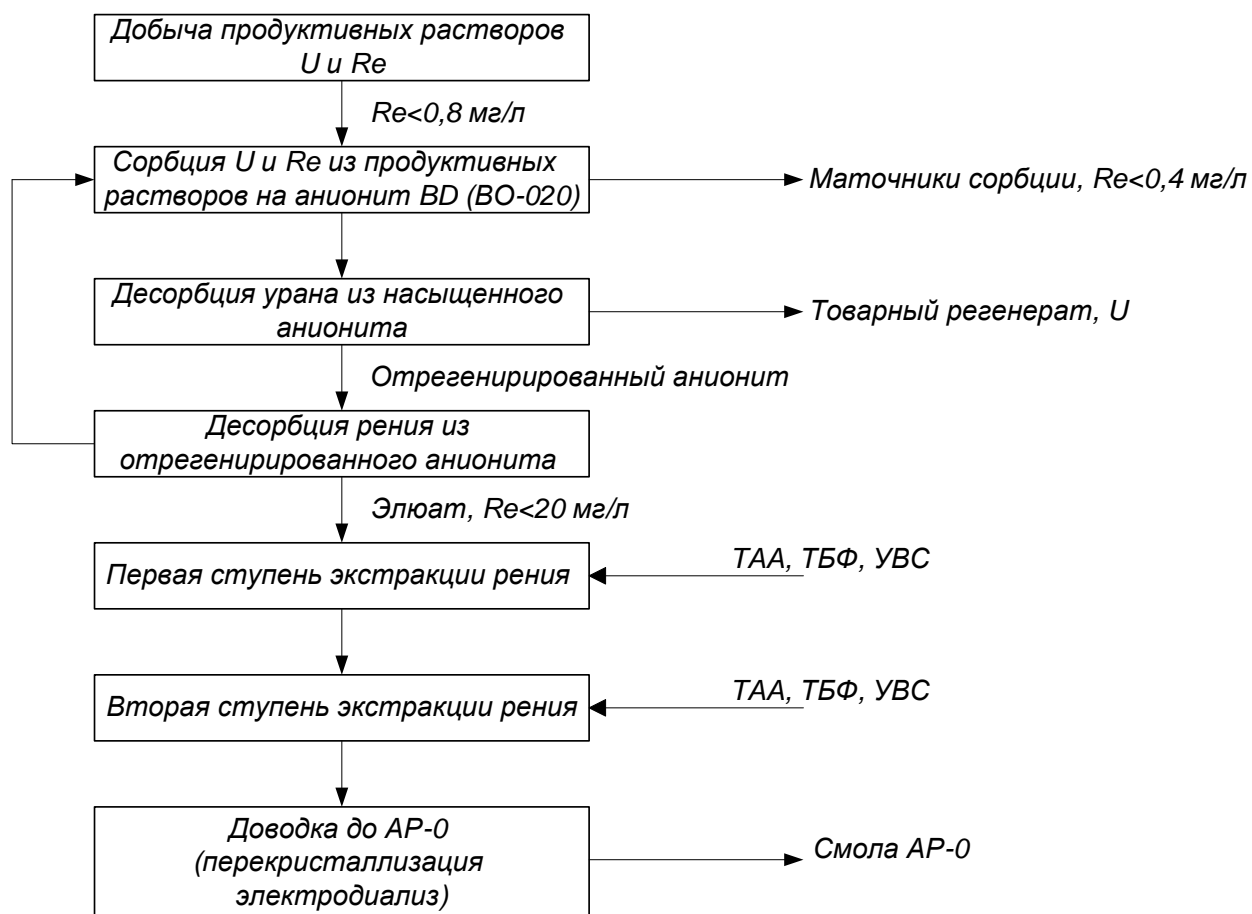


Рис. 4.5.3. Существующая технологическая схема попутного извлечения рения из технологических растворов уранового производства методом экстракции

Таблица 4.5.3

Совместная сорбция урана и рения анионитами из модельных растворов

Аниониты	Статическая обменная ёмкость (СОЕ), мг/г		Коэффициенты разделения	
	уран	рений	Re/U	U/Re
Сильноосновные аниониты				
Lewatit K6367	18,4	11,7	0,6	1,6
Россион - 62	21,5	11,2	0,5	1,9
Purolite A-600	18,4	13,5	0,7	1,4
Purolite A-560	33,7	11,9	0,4	2,8

В0-020	41,2	16,5	0,4	2,5
BD - 760	32,6	12,4	0,4	2,6
Слабоосновные аниониты				
LewatitMP -62	23,8	12,7	0,5	1,9
Purolite A-170	7,5	12,2	1,6	0,6
АД-1	6,4	9,6	1,5	0,7
АМЭ-1	5,6	10,4	1,8	0,5
АН-18-8	16,2	11,3	0,7	1,4
КЭП -100	12,9	13,2	1,0	1,0
КЭП -200	2,1	14,5	6,9	0,1
РА-174	3,5	14,2	4,0	0,2

Сравнение динамики выщелачивания рения и урана показывает, что рений начинает извлекаться раньше урана и соответственно быстрее завершается процесс его извлечения, т.к. при сернокислотном способе ПВ рений начинает активно переходить в раствор.

Таблица 4.5.4

Химический состав производственных растворов

Растворы	рН	ОВП, мВ	Концентрация, мг/л						
			U	Re	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe ³⁺	SiO ₂	Ca ²⁺
Сернокислый	1,54	365	35,8	0,56	29600	н.о.	312,8	110	450
Бикарбонатный	7,1	264	23,4	0,48	8800	560	-	14,8	620

Уран интенсивно поступает в жидкую фазу при уменьшении рН значений менее 5-4,5, т.е. после перехода термодинамической характеристики реагента из поля резерфордина в поле уранилсульфатных комплексов.

Таблица 4.5.5

Лабораторные результаты по совместной сорбции урана и рения анионитами из производственных растворов

Растворы	насыщение анионита ВО-020, мг/г		насыщение анионита ВО-706, мг/г	
	U	Re	U	Re
Сернокислый	25,8	1,9	10,7	1,2
Бикарбонатный	21,5	1,7	10,3	1,1

При бикарбонатном способе указанное различие в выщелачивании двух сопоставляемых полезных компонентов обусловлено более низкими значениями Eh равновесия твердых фаз Re с перренат-ионом относительно равновесия оксидов урана (IV) с трикарбонатуранилом в слабощелочной среде.

В данное время в РУ-5 НГМК функционирует установка сорбционной технологии на основе КЭП-200 (селективный ионит по рению). Данная технология характеризуется высокой избирательностью и высокой насыщаемостью по рению, не наблюдается накопления примесей.

Внедрение сорбционной технологии на основе КЭП-200 позволило получать аммиачные десорбаты, переработка которых дает высокие показатели извлечения рения на всех последующих стадиях переработки (97-99%).

Таблица 4.5.6
Физико-химические характеристики исследуемых селективных по рению анионитов

№	Марка ионита	Удельный объем, мг/г	Полная обменная емкость по Cl^- - иону, мг-экв/г
1	АМ-3	2,0-2,5	7,8-8,5
2	АМ-2Б	2,5-3,0	5,0-6,5
3	КЭП-200	3,5	5,5

4	RA-174	2,0-2,5	4,5
---	--------	---------	-----

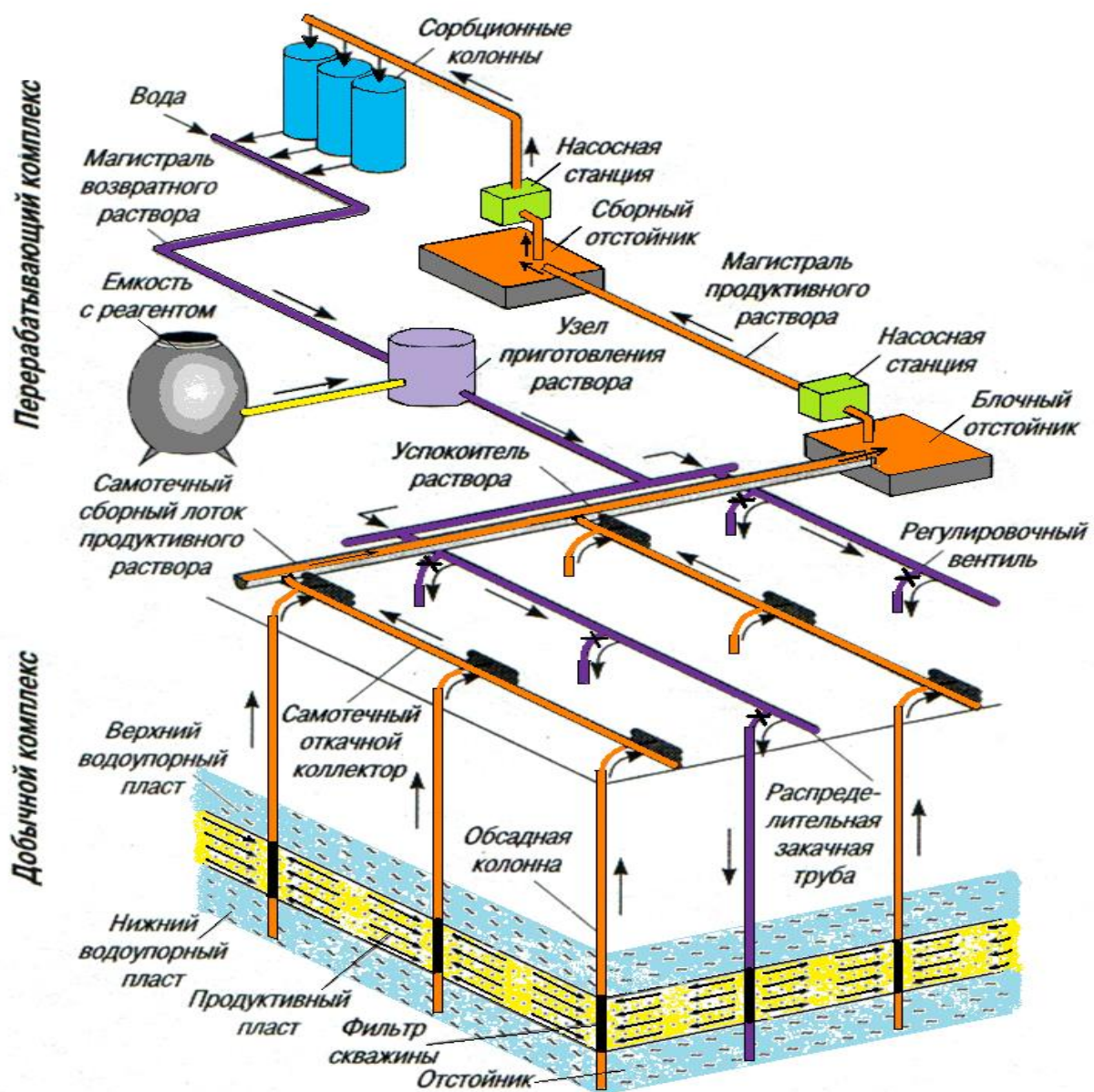


Рис. 4.5.4. Технологическая схема добычного и перерабатывающего комплексов для одной ячейки

Экстракционное извлечение рения осуществляется в две ступени. На первой стадии производится элюирование рения из сильноосновного анионита – сорбента уранового производства, прошедшего процесс регенерации. Для процесса элюирования используется зотно-нитратный раствор ($35,0-45,0 \text{ г/дм}^3$ азотной кислоты, $60-70 \text{ г/дм}^3$ нитратов).

В результате обработки сорбента данным раствором получают элюаты с содержанием $20-30 \text{ мг/дм}^3$ рения. Данный элюат подается на

центробежные экстракторы первой ступени, где противоточно к ним в определенном соотношении движется экстрагент, органическая смесь, приготовленная на основе УВС (керосин), ТАА (триалкиламин) и децилового спирта.

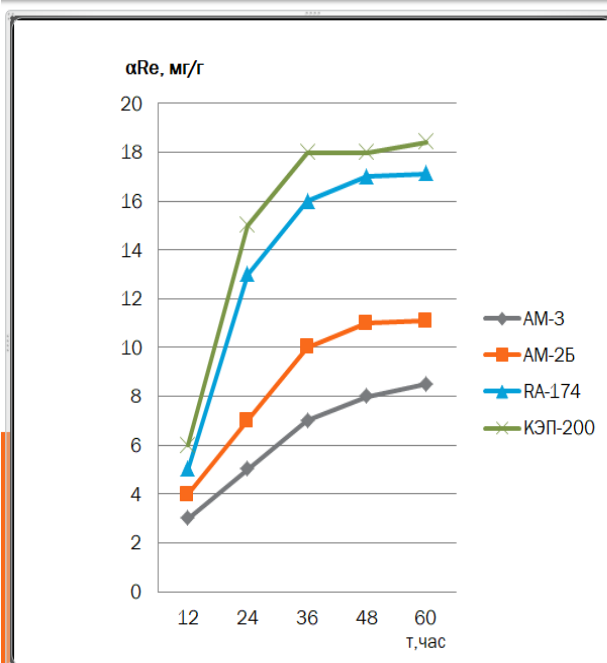
Таблица 4.5.7

Состав маточных растворов ПВ

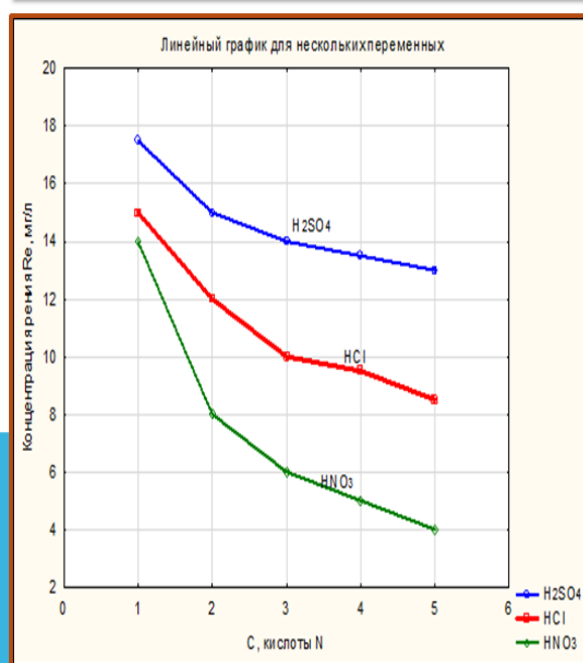
Содержание компонентов, мг/л						
Re	U	Ca	Mg	Fe_{общ}	SO₄²⁻	pH
0,52	0,9	380	960	917	9800	1,8

Экстрагент насыщается полезным компонентом и поступает в реэкстрактор первой ступени, где происходит сьем рения. В качестве реэкстрагента используется раствор аммиачной воды. Получается реэкстракт с содержанием 1,5-2,0 г/дм³ полезного компонента, который после подкисления направляется на вторую ступень.

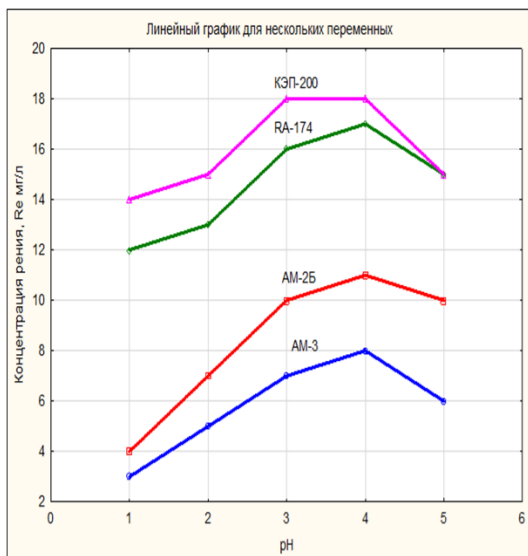
Изотерма сорбции рения из растворов ПВ на исследуемых ионитах



Зависимость емкости ионита по рению от природы и концентрации кислоты



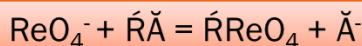
ЗАВИСИМОСТЬ ЕМКОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИОНИТОВ ПО РЕНИЮ ОТ pH СРЕДЫ



ЗАВИСИМОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ ИОНИТОВ ПО РЕНИЮ (МГ/Г) ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Марка сорбента	Маточник сорбции, NO ₃ ⁻ - 0,6 г/л		Товарный регенерат U, NO ₃ ⁻ - 32 г/л		Десорбирующий раствор U, NO ₃ ⁻ - 64 г/л	
	Re-0,5 мг/л	U-0,4 мг/л	Re-2,9 мг/л	U - 12 г/л	Re-1,5 мг/л	U - 55 мг/л
AM-3	8,5	15,1	5,8	16,9	4,3	11,6
AM-25	11,1	18,3	6,5	19,4	4,8	12,5
КЭП-200	18,4	8,6	12,1	14,2	10,4	6,3
RA-174	17,6	7,9	11,9	13,8	9,6	5,7

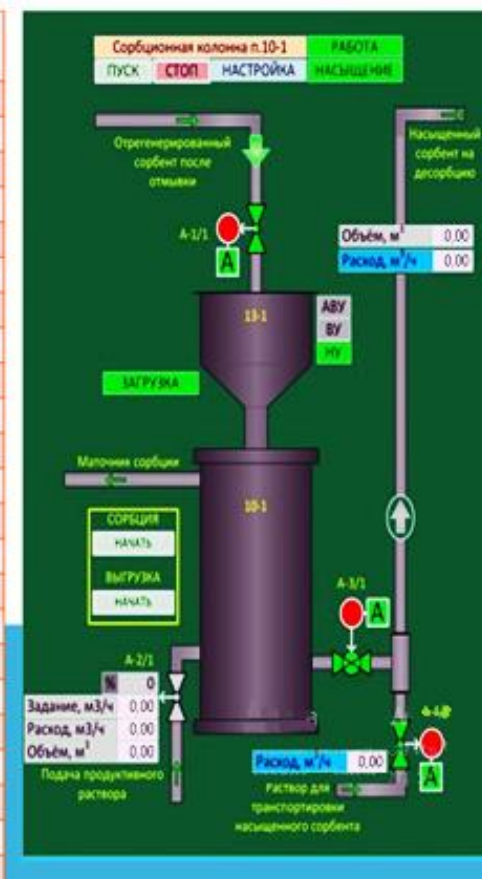
Ионный механизм сорбции перенат-иона на анионит



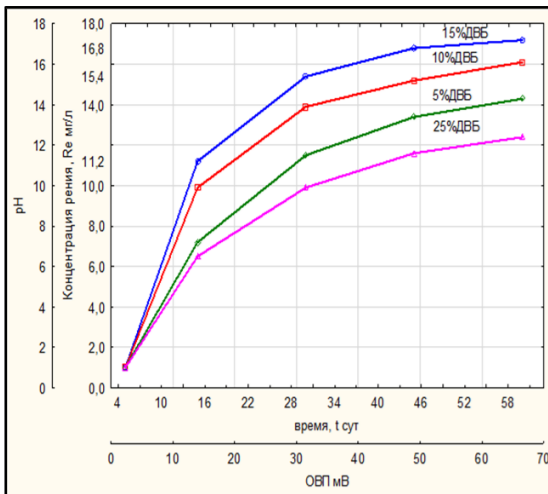
Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в меню "Параметры".

КИНЕТИКА СОРБЦИИ РЕНИА ИОНИТОМ RA-174 РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

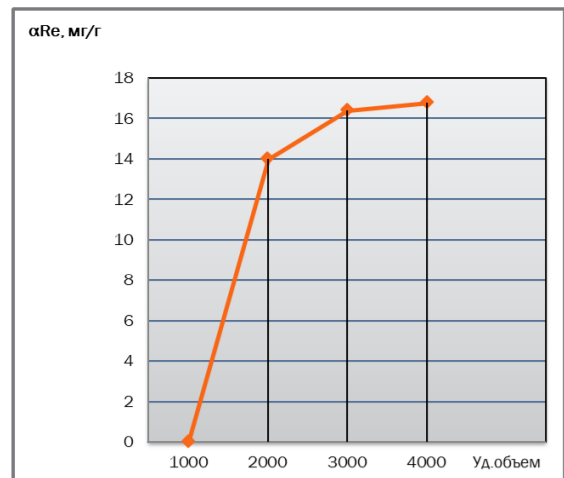
Время сорбции, сут	Содержание рення, мг/л	Сорбционная емкость, мг/г
Содержание ДВБ 5%		
5	0,50	1,86
15	0,51	7,2
30	0,48	11,5
45	0,50	13,4
60	0,50	14,3
Содержание ДВБ 10%		
5	0,52	0,91
15	0,49	9,9
30	0,50	13,8
45	0,50	15,2
60	0,51	16,1
Содержание ДВБ 15%		
5	0,5	1,08
15	0,49	11,2
30	0,49	15,4
45	0,52	16,8
60	0,51	17,2
Содержание ДВБ 25%		
5	0,50	0,88
15	0,51	6,5
30	0,48	9,9
45	0,50	11,6



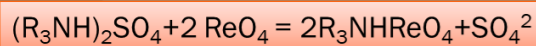
Кинетика сорбции рения слабоосновным ионитом RA-174 с различным содержанием ДВБ



Выходная кривая сорбции рения из сернокислого раствора ионитом RA-174 (объем ионита/объем р-ра)



Уравнение взаимодействия перренат-ионов с функциональными группами (третичные амины) анионитов происходит по следующей реакции:



Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в раздел "Параметры".

ЛАБОРАТОРНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕСОРБЦИИ НАСЫЩЕННОГО ИОНИТА RA-174 РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРАМИ.

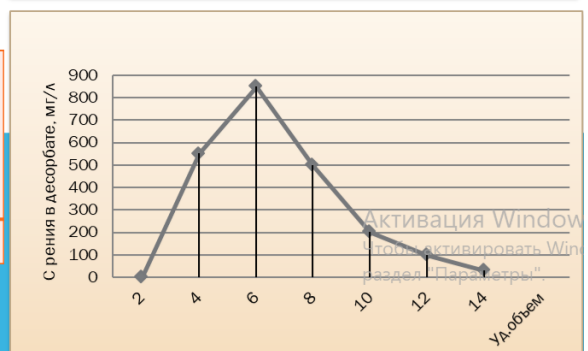
Десорбирующий раствор	Содержание Re в насыщенном ионите, мг/г	Содержание Re в десорбате, мг/л	Извлечение, %
NH ₄ OH (5-7%)	16,8	45	48,6
NH ₄ CNS (0.2N)	16,8	132	29,8
NH ₄ NO ₃ (2N) + HNO ₃ (2N)	16,8	520	67,5
HNO ₃ (4N)	16,8	570	77,6

Динамические характеристики десорбции рения из ионита RA-174

Условия: скорость подачи раствора – 1,1 м/ч; элемент – HNO₃ C = 15%

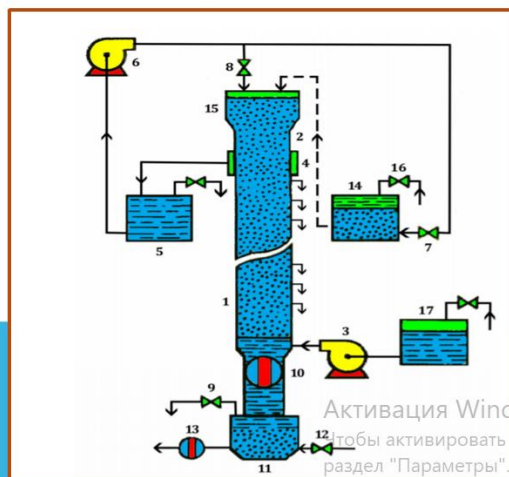
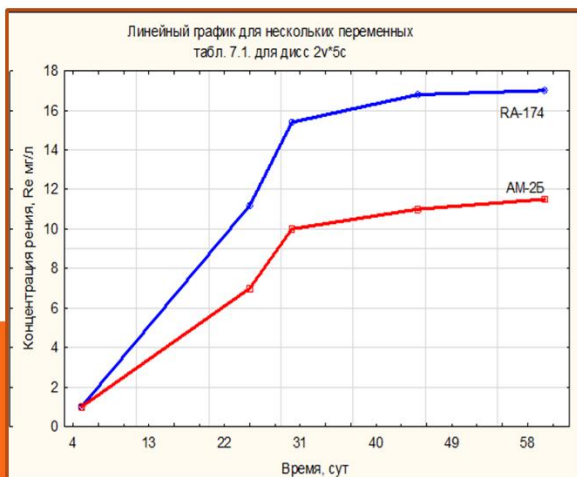
Максимальная концентрация рения в пике, мг/дм ³	Средняя концентрация рения в элюатах, мг/л	Степень концентрации, раз
850	500	1100

Выходная кривая десорбции рения из ионита RA-174



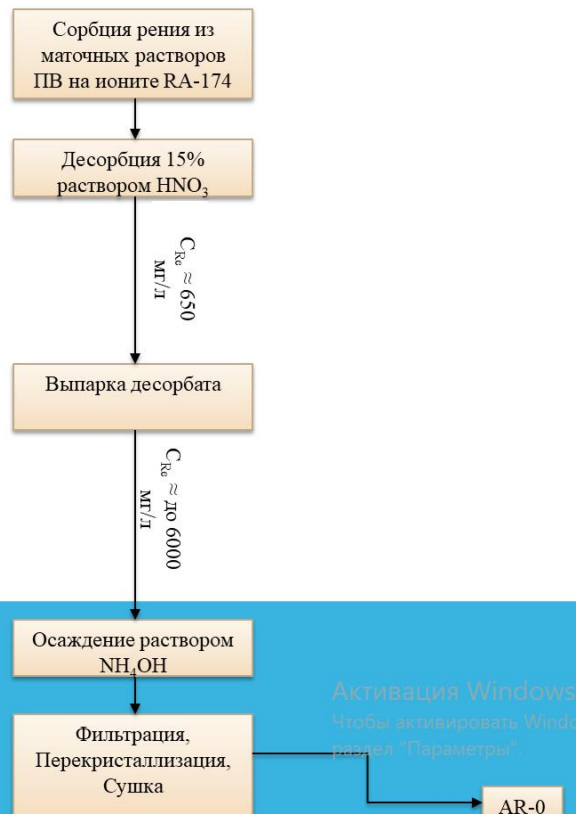
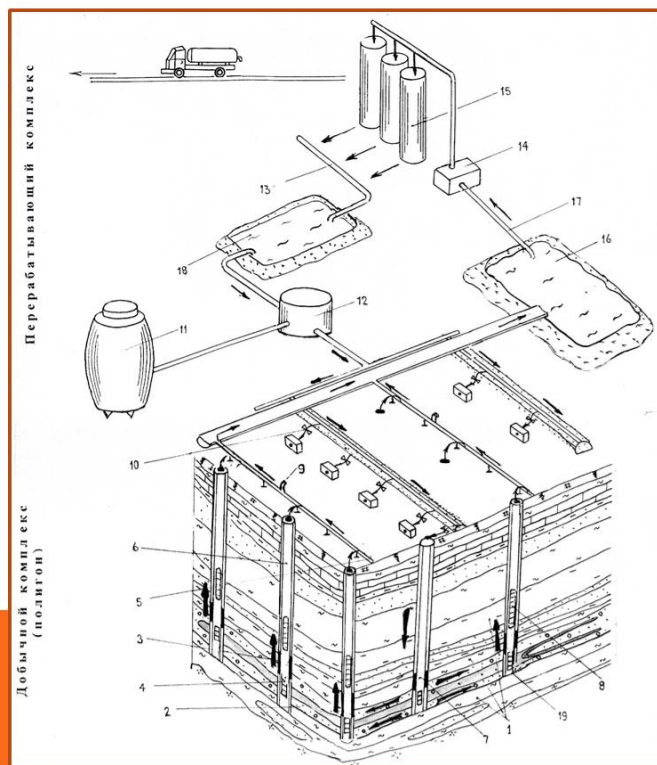
ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДЕСОРБЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Сорбент	Десорбция при T=25°C			Десорбция при T=55°C		
	Ж:Т	V десорбата, мл	Степень десорбции, %	Ж:Т	V десорбата, мл	Степень десорбции, %
РА-174	25:1	20 000	71,3	10:1	8 000	75
КЭП-200	25:1	20 000	74,1	10:1	8 000	79,6



Таким образом на данном этапе исследований установлены оптимальные параметры процесса сорбции-десорбции насыщенного рением ионита с получением азотнокислых десорбатов; доказано 1-научн. нов.

СУЩЕСТВУЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОМ СОРБЕНТЕ ИЗ МАТОЧНИКОВ СОРБЦИИ УРАНА.



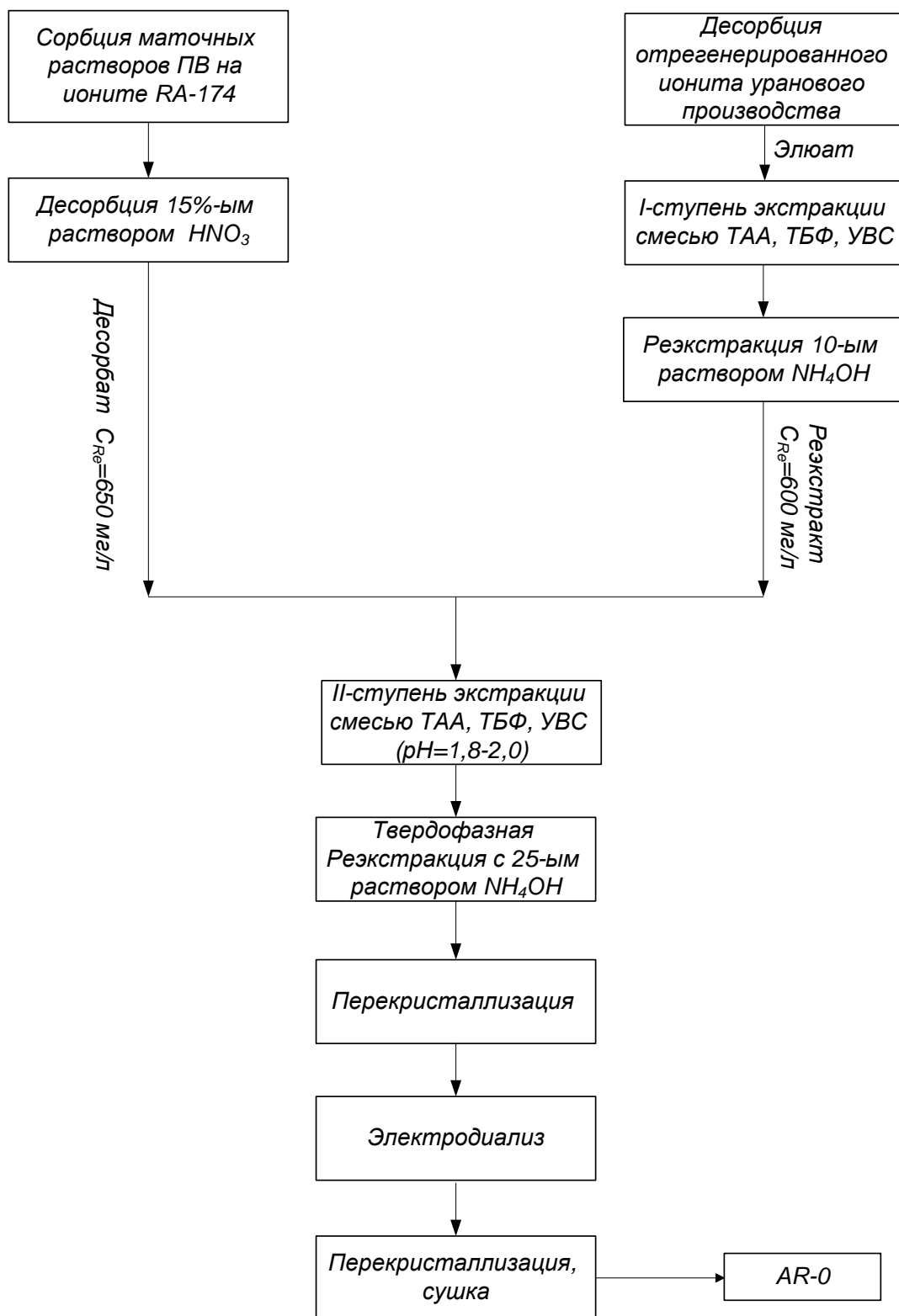


Рис. 4.5.6. Технологическая схема извлечения перрената аммония в НГМК

РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ

Циклы	Сорбция (до проскока)					Десорбция				2-ая ступень экстракции				Твердофазная реэкстракция	Перекристаллизация до чернового перрена та	Электролиз, сушка, получение AP-0	
	V раствора ПВ, м3	C Re, мг/л	Кизв, %	M Re в ионите, кг	Насыщ мг/г	V десорбата, л	C Re,мг/л	M Re в десорбате, кг	Kдес,%	Vорг,л	CRe, мг/л	MRe, кг	Кизв, %	в пересчете на Re, кг	в пересчете на Re, кг	в пересчете на Re,кг	Кизвл (сквозное), %
1	32500	0,66	47,3	10,1	16,9	13200	650	8,6	84,6	1320	6250	8,25	96,2	8,2	5,74	4,3	20,1
2	29780	0,64	53,8	10,3	17,1	13200	600	7,9	77,2	1320	5750	7,59	95,8	7,4	5,18	3,9	20,4
3	33860	0,58	48,0	9,4	15,7	13200	625	8,3	87,6	1320	6000	7,92	96,0	7,6	5,32	4,0	20,3
4	30140	0,62	58,1	10,9	18,1	13200	700	9,2	85,1	1320	6750	8,91	96,4	8,8	6,16	4,6	24,7
5	31655	0,55	52,4	9,1	15,2	13200	575	7,6	83,2	1320	5500	7,26	95,7	7,1	4,97	3,7	21,4
Среднее	31587	0,61	51,9	10,0	16,6	13200	630	8,3	83,5	1320	6050	8,0	96,0	7,8	5,47	4,1	21,3
Всего за год	157935													39,1	27,37	20,5	
СОРБЦИЯ - сорбционная колонка ф=800мм, Н=2,7м, V=1,32м3, тсмолы=0,6тн, Q=20м3/ч, Срения=0,61мг/л																	
ДЕСОРБЦИЯ - Т:Ж=1:10, время десорбции 10час, подача десорбирующего раствора 1,0об.р-ра на 1,0об.сорбента в час, т.е. 1,32м3/час в течении 10час.																	

На второй ступени производится аналогичный процесс экстракции – реэкстракции.

Таким образом, попеременной экстракцией-реэкстракцией достигается концентрирование рений содержащих растворов от 20-30 мг/л до 10-20 г/л. В результате твердофазной реэкстракции второй ступени получается соль – черновой перренат аммония (рис. 4.5.6).

Данный полупродукт содержит большое количество органических, механических и химических примесей. Для очистки черновой перренат аммония подвергается перекристаллизации, в ходе которой достигается разделение от основной части органики и механических примесей.

ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ



Показатель	Способ извлечения рения	
	Извлечение из отрегенированного ионита уранового производства экстракцией. (базовый)	Комбинированная схема сорбционно-экстракционного извлечения. (предлагаемый).
Производство AP-0, кг/год	370	480
Затраты на весь объем, тыс.сум	1 380 100	1 879 200
Затраты на единицу продукции, тыс.сум/кг	3 730	3 915
Цена реализации, тыс.сум/кг	5 544	5 544
Прибыль предприятия, тыс.сум/год	671 180	781 920
Экономический эффект от предлагаемой схемы, тыс.сум./год	110 740	

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения комбинированной схемы извлечения рения из растворов ПВ на примере предприятия производительностью 370 кг AP-0 в год.

Для более полной очистки и отделения химических примесей (гидратов и солей других элементов) очищенную соль подвергают разделению в электродиализной установке. Продуктом данной стадии является рениевая

кислота (HReO_4). В результате нейтрализации рениевой кислоты добавлением аммиачной воды до pH 8-9 выпадает осадок, после отмывки и сушки которого получают белый порошок перрената аммония марки AP-0.

Преимущества рассматриваемой экстракционной технологии:

- для получения рений содержащих растворов производится элюирование отрегенированного сорбента. При этом получается не только богатый элюат, но и параллельная очистка сорбента от депрессирующих примесей, что положительно сказывается на работе сорбента основного производства;
- высокая скорость и степень концентрирования. Первая ступень экстракции способна перерабатывать от 1,0 до 4,0 м³ элюата с содержанием 5,0-30,0 мг/л рения и выдавать реэкстракт с содержанием 0,5-2,0 г/л;
- высокая емкость экстрагента по извлекаемому компоненту до 8,0-10,0 г/л.

Заключение

1. Проведено комплексное изучение сорбционных свойств по отношению к рению анионитов в зависимости от структуры сорбента. Определено, что сорбция перренат-ионов на анионитах протекает согласно ионообменному механизму.

2. Показано, что для селективной сорбции рения из сернокислых растворов подземного выщелачивания необходимо использовать аниониты гелевой структуры с содержанием ДВБ не более 20-30%, причем максимальный эффект достигается при pH среды 1-6.

3. Результаты исследований в зависимости от структуры и сорбционных свойств различных типов ионитов объединены в единую систему, дающую возможность выбрать оптимальный тип сорбента при извлечении рения из растворов ПВ.

4. Исследован процесс десорбции рения в зависимости от типа сорбента и состава десорбирующего раствора. Изучен процесс десорбции рения с анионитов растворами кислот и солей и установлены условные ряды сродства и эффективности десорбирующих растворов.

5. Установлены закономерности сорбции рения ионитом RA-174 от pH растворов, содержания в них нитратов и серной кислоты.

6. Исследован процесс и отработаны оптимальные параметры десорбции и десорбционного концентрирования рения с ионита RA-174 растворами азотной кислоты. Выход азотнокислого рениевого десорбата составляет порядка 10-ти удельных объемов при степени десорбции более 96%.

7. Использование процесса десорбционного концентрирования позволяет не только получить концентрированные растворы рения, но и подвергнуть их экстракции на существующей схеме с целью получения готового продукта перрената аммония марки AP-0.

8. Проведены опытно-промышленное исследование на производственных растворах по извлечению рения из маточников сорбции УППР геотехнологического рудника. Определена возможность комбинирования сорбционно-десорбционного концентрирования рения с существующим экстракционным концентрированием и последующая переработка полупродукта до готовой продукции марки AP-0, которая отвечает требованиям ГОСТ 31411-2009.

9. Разработанная комбинированная сорбционно-экстракционная технологическая схема извлечения рения из растворов ПВ позволит увеличить производство перрената аммония марки AP-0 до 30% в год и получить экономический эффект порядка 110 740 тыс. сум в год.

Из рубрики это интересно...

Все, что нужно знать о рении

Металл, который помогает уменьшить выбросы парниковых газов

Профессор Ирина Трошкина — о выдающейся роли рения в авиационно-космической промышленности, о вкладе российских ученых в рениевые исследования и об опасности этого металла.

Ирина Трошкина — профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктор технических наук. Соавтор монографий «Металлургия рения», 2007 и «Технология рения», 2015, а также соавтор и редактор коллективной монографии «Редкие элементы в ядерном топливном цикле», 2018. Член оргкомитета международных симпозиумов «Рений, исследование, технологии, промышленное применение» (Москва, 2013, 2016); 7-го, 8-го, 9-го, 10-го международных симпозиумов по технецию и рению (Москва, 2011, Порнише, Франция, 2013, Кронулла, Австралия, 2017, Карлсруэ, Германия, 2020. Сопредседатель — Москва, 2018).

— Современная цивилизация немыслима без скоростного передвижения как на Земле, так и в космическом пространстве. Создание сверхмощных, экономичных и экологически оправданных самолетов и ракет возможно только при использовании рения — металла с уникальными свойствами, сочетающими высокую температуру плавления и пластичность. Аэрокосмическая отрасль — единственный крупный потребитель рения, где он незаменимый компонент в составе тугоплавких суперсплавов, из которых изготавливаются детали, работающие в горячих зонах реактивных двигателей. Его можно считать зеленым элементом, поскольку двигатели на основе содержащих рений конструкционных материалов имеют более высокую топливную экономичность и, следовательно, более низкие выбросы углекислого газа. Развитие аэрокосмической отрасли определяет стратегическую важность этого металла для обороноспособности страны.

В меньшей доле (примерно 15% от всего потребляемого) рений востребован в составе катализаторов для производства бензина с высоким октановым числом. И в этой области он незаменим. Даже процесс очистки бензина назван рениформингом.

— **Каково зарубежное понимание рения для насущных потребностей?**

— Около 70% рения за рубежом используется для изготовления двигателей самолетов. Крупнейшие производители двигателей General Electric и Pratt & Whitney в настоящее время считаются и крупнейшими покупателями рения во всем мире. Новые турбовентиляторные двигатели Pratt & Whitney займут самую большую долю рынка для узкофюзеляжных реактивных пассажирских самолетов, которые планируется построить в течение следующих 20–30 лет. Например, двигатели серии PW1000G требуют 5,4 кг рения в турбине высокого давления. Такой двигатель будет установлен почти на половине самолетов Airbus A320neo, а также на Bombardier C Series, Mitsubishi Regional Jet и других.

— Есть ли у России достаточные геологические запасы?

— После распада СССР запасы его остались в Казахстане, где производство рения наряду с Чили, самым крупным мировым продуцентом рения, многие годы занимало лидирующее место в мире. Источником рения являются молибденовые и медно-молибденовые руды порфировых месторождений, из которых рений извлекают исключительно как попутный компонент. Содержание его составляет от 0,01 до 1,0 г/т. Доля запасов такого сырья — более 80%. Вторые по значимости — медистые песчаники в Казахстане, Польше и Германии.

Запасы рения в России скудны, его относят к группе дефицитных металлов. Тем не менее можно говорить о запасах рения по категории А+В+С1 в 9,5 т, по категории С2 — в 176,8 т. Эти запасы связаны с наличием рения в месторождениях молибденовых руд (Сорском, Агаскырском, Мало-Ойногорском), медно-порфировых руд (Михеевском, Аг-Сукском), вольфрамо-молибденовых руд (Коклановском), урановых руд в песчаниках (Брикетно-Желтухинском), фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп). При этом активные запасы отсутствуют. При прогнозируемой потребности в 25 т (2032 год) и 35 т (2062 год) степень обеспечения потребности добычей составляет 20% и 0% соответственно. Необходим

поиск новых сырьевых источников, переоценка осваиваемых и вовлекаемых месторождений.

— **Легко ли извлекать рений из руд в России?**

— Как и во всем мире, рений извлекают из российских источников сырья только попутно. Считается, что разработанные технологии отличаются сложностью, хотя они отработаны как для молибденового, так и для медного сырья. Сложность связана с улавливанием весьма летучих соединений рения (оксидов), при недостаточной организации этого процесса потери рения велики.

Извлечение рения из уранового сырья может производиться прогрессивным методом подземного выщелачивания. Внедрение известных приемов сорбционного концентрирования рения ограничено отсутствием ионитов отечественного производства.

Что же касается фумарол (это высокотемпературные газовые выбросы) вулкана Кудрявый, то в настоящее время пока ведутся исследовательские работы, создана опытно-промышленная установка, получены концентраты рения с обнадеживающим для промышленного извлечения содержанием. При разработке месторождения необходимо будет учитывать отсутствие на территории действующего вулкана инфраструктуры и загазованность, обусловленную выбросами сернистых соединений при высокой температуре (сотни градусов).

— **В чем научные достижения российских ученых в рении?**

— В первую очередь необходимо отметить, что российские ученые-металлурги из Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН разработали уникальные по составу сплавы и суперсплавы рения. Академик Евгений Каблов (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов) и его группа получили сплавы рения с содержанием его больше теоретического — до 12%. Увеличение содержания рения в сплавах напрямую связано с увеличением грузоподъемности самолетов.

Есть и мировые достижения в области минералогии. В 1994 году российские ученые из Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, а также Института вулканологии и геодинамики РАН опубликовали в журнале Nature статью об открытии минерала рения — рениита, который был найден на вулкане Кудрявый.

В области технологии извлечения рения сотрудниками Института Гинцветмет, АО ВНИИХТ, ИМЕТ РАН, Кольского научного центра РАН, Санкт-Петербургского технологического университета, Московского технологического института, Российского химико-технологического университета, Санкт-Петербургского горного университета разрабатываются новые и усовершенствуются существующие пиро- и гидрометаллургические, в том числе электрохимические, методы переработки как традиционного, так и нетрадиционного первичного и вторичного сырья, а также способы получения сплавов с заданными свойствами и других видов содержащей рений продукции.

— **Как вы прогнозируете спрос на рений до 2030 года?**

— Спрос на этот металл, несмотря на кризисные ситуации, стабильно возрастает, причем возрастание идет нога в ногу с предложением. Нынешние прогнозы в отношении будущего спроса на рений со стороны аэрокосмической промышленности «бычьи», так как глобальный парк воздушных судов, как ожидается, удвоится в течение следующих 15 лет. В дополнение к этим сильным прогнозам в отношении гражданских самолетов военные инвестиции в высокотехнологичные самолеты приведут к дальнейшему увеличению производства реактивных двигателей. По моим ориентировочным подсчетам, спрос при текущей потребности в 73 т должен увеличиться на 15–20 т и составить в 2030 году 85–95 т. В России к 2032 году спрос должен увеличиться до 25 т при текущей потребности в 6,5–7,0 т (и импорте в 4,5 т).

— Каковы особенности технологий извлечения рения из первичного и вторичного сырья?

— Рений — исключительно редкий элемент периодической системы Менделеева. Если построить пирамиду, по сторонам которой расположить элементы в порядке убывания их содержания в земной коре, то рений будет находиться в ее вершине. Кларковое содержание рения составляет семь на десять в минус восьмой степени процентов, что обуславливает необходимость большой степени концентрирования его при осуществлении технологических операций и выбор селективных материалов для этого. Из первичного минерального сырья рений получают, как и многие столь редкие элементы, только попутно. При переработке традиционного сырья — молибденовых и медных руд — пирометаллургическим методом он переходит в газовую фазу, где улавливается подкисленной водой с получением так называемой промывной серной кислоты — основного сырьевого источника рения. Особенность этого процесса обуславливает высокая летучесть гептаоксида рения, вследствие которой возможны потери до половины и более извлекаемого рения. Для снижения потерь необходима полная герметизация газовых трактов.

Конечный продукт переработки первичного сырья, как правило, — перренат аммония, в котором должно быть очень низкое содержание калия (примерно 4–10%), мешающего получению качественного металла. В связи с этим на определенных стадиях концентрирования рения используют так называемую катионированную воду, то есть воду, очищенную от катионов калия.

При переработке содержащего рений лома приходится сталкиваться с проблемой его измельчения. Ведь рений по твердости уступает только осмию. Для этой цели часто используют специальное оборудование — дезинтеграторы или проводят предварительный обжиг. Путь переработки вторичного сырья через прямую отгонку рения так же, как и в случае с

первичным сырьем, наталкивается на сложности с герметизацией оборудования.

— **Насколько рентабельно получать рений из природного сырья?**

— Поскольку рений извлекают только попутно, то природное сырье, из которого его получают, становится комплексным. При оценке рентабельности извлечения компонента из комплексного сырья учитывают, что затраты на получение основного компонента окупаются и не падают на затраты, связанные с извлечением попутного компонента (например, затраты на дорогостоящий горнорудный передел). В оценке рентабельности учитываются только те затраты, которые необходимы для выделения попутного компонента из продукта-концентратора. Поскольку рений — дорогой элемент (примерно \$1500 за 1 кг), то даже при низких его содержаниях переработка прибыльна. Так, рентабельность извлечения рения из продуктивных растворов подземного выщелачивания урана выше рентабельности извлечения других редких элементов из этого полиметалльного сырья и оценивается в 540%.

— **Опасен ли рений для окружающей среды?**

— Не более чем обычный тяжелый металл. Но есть момент, который хотелось бы прояснить. Дело в том, что природный рений представляет собой смесь изотопов, один из которых слаборадиоактивный изотоп с периодом полураспада примерно 1023 года. В США, после того как зеленые обеспокоились здоровьем пассажиров самолетов, были проведены специальные исследования в этом направлении и выдано заключение, что при столь низком периоде полураспада рения, входящего в состав конструкционного материала лопаток двигателей, присутствие его не сказывается на здоровье людей.

ГЛАВА 5. КЛАСС РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. Химическая технология редкоземельных элементов (РЗЭ).

Нахождение в рудах и минералах. Технология комплексного извлечения и применения РЗЭ и их соединений

План:

Общие сведения о РЗЭ

Физико-химические свойства

Месторождения и минералы

Потребление и производство

Общие сведения

Место редкоземельных элементов в периодической системе элементов и их электронная структура.

К группе редкоземельных элементов (РЗЭ) относится семейство из 14 элементов с порядковыми номерами от 58 (церий) до 71 (лютеций), расположенных в VI периоде системы Д.И.Менделеева за лантаном и сходных с ним по свойствам (рис. 5.1.1).

1A 1																	2A 2	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.00260						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.0067	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797						
11 Na Sodium 22.98977	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.98154	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.97376	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948						
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.9559	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80						
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.9058	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.9064	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.9045	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.9054	56 Ba Barium 137.327	57 *La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.2	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.9665	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)						
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium 226.0254	89 †Ac Actinium 227.0278	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)												
*Lanthanide Series			58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.9077	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.965	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.9254	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.9303	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.9342	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967							
† Actinide Series			90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.0359	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)							

Рис. 5.5.1. Расположение РЗЭ в периодической системе

Поэтому обычно в эту группу включают и лантан, а элементы называют лантаноидами Ln (т.е. подобные лантану).

Кроме того, к лантаноидам примыкают химические аналоги лантана - элементы третьей группы скандий и иттрий. Последний ближе по свойствам к лантаноидам, чем скандий, и обычно сопутствует им в минеральном сырье. По физико-химическим свойствам лантаноиды сходны между собой. Это объясняется особенностями строения их электронных оболочек: по мере роста заряда ядра (увеличения порядкового номера) структура двух внешних электронных уровней у атомов лантаноидов одинакова, так как при переходе от одного элемента к другому заполняется электроном глубоко лежащий электронный уровень 4f (табл. 5.1.1). Максимально возможное число электронов на 4f-уровне, равное 14, определяет число элементов семейства лантаноидов.

Таблица 5.1.1

Порядковый номер, электронная структура, степень окисления, ионный радиус лантана и лантаноидов

Наименование и символ	Атомный	4f	5s	5p	5d	6s	Степень окисления	Радиус иона +3 по	Цвет иона Me ³⁺
Лантан La	57	-	2	6	1	2	+3	0.122	Бесцветный
Церий Ce	58	2	2	6		2	+3; +4	0.118	-
Прозеодим Pr	59	3	2	6		2	+3; +4	0.116	Желто-зеленый
Неодим Nd	60	4	2	6		2	+3	0.115	Красно-фиолетовый
Прометий Pm	61	5	2	6		2	+3	-	Розовый
Самарий Sm	62	6	2	6		2	+2; +3	0.113	Желтый
Европий Eu	63	7	2	6		2	+2; +3	0.113	Бледно-розовый
Гадолиний Gd	64	7	2	6	1	2	+3	0.111	Бесцветный
Тербий Tb	65	9	2	6		2	+3; +4	0.109	Бледно-розовый
Диспрозий Dy	66	10	2	6		2	+3; +4	0.107	Бледно-желто-зеленый
Гольмий Ho	67	11	2	6		2	+3	0.105	Темно-желтый
Эрбий Er	68	12	2	6		2	+3	0.104	Розовый
Тулий Tm	69	13	2	6		2	+3; +2	0.104	Бледно-зеленый
Иттербий Yb	70	14	2	6		2	+4; +3	0.100	Бесцветный

Лютеций Lu	71	14	2	6	1	2	+3	0.099	-
------------	----	----	---	---	---	---	----	-------	---

В нормальном состоянии у атомов лантаноидов (за исключением гадолиния и лютеция) нет электронов на М-оболочке. Однако для перехода электрона с уровня 4f на уровень 5d требуется небольшая затрата энергии. Характерная для семейства лантаноидов степень окисления (+3) обусловлена переходом одного электрона с 4f-уровня на 5d-уровень. В этом случае в валентных связях участвуют два внешних электрона оболочки 6s и один электрон оболочки 5d. У некоторых лантаноидов наблюдается, кроме степени окисления +3, также степень окисления +4 или +2. Эти "аномальные" валентности объясняются различиями в прочности связи электронов на 4f-уровне в зависимости от их числа.

Прочность связи электронов возрастает по мере заполнения 4f-уровня наполовину (до семи электронов) или при полном его заполнении до 14 электронов. Поэтому наиболее устойчивой конфигурацией 4f-уровня отличаются атомы гадолиния и лютеция. Степень окисления +4 проявляется у церния и празеодима (первые f-электроны легко переходят на Sd-уровень) и у тербия и диспрозия, следующих за гадолинием. Степень окисления +2 наблюдается у самария, европия и иттербия, т.е. у элементов с числом электронов на f-уровне, близким к 7 или 14.

Лантаноиды (редкоземельные элементы) подразделяются на две подгруппы: цериевую [(La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu] и иттриевую [Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, (Y)]. Это деление сначала основывалось на различии в растворимости двойных сульфатов, образуемых лантаноидами с сульфатами натрия или калия. В последующем была установлена периодичность в изменении некоторых свойств внутри семейства лантаноидов, соответствующая их разделению на две подгруппы.

Так, наблюдается примерно аналогичное изменение устойчивости валентных состояний в обеих подгруппах, а также в окраске ионов: окраска растворов трехзарядных ионов первых семи элементов близка к окраске

последующих семи ионов в обратном порядке. Изменение магнитных свойств трехзарядных ионов также носит периодический характер.

В противоположность перечисленным выше свойствам некоторые свойства элементов изменяются непрерывно. Так, по мере увеличения порядкового номера непрерывно уменьшаются радиусы атомов и ионов (см. табл. 9). Это явление, называемое "лантаноидным сжатием", объясняет постепенное понижение основности элементов от церия к лютецию и обуславливает различия в растворимости солей лантаноидов и устойчивости их комплексных соединений.

Краткие сведения из истории открытия лантаноидов

История открытия РЗЭ сложна. Вначале смеси оксидов лантаноидов ("земли"), выделенные из минералов, принимали за один элемент. Первыми были открыты "иттриевые земли" финским химиком Гадолином в 1794 г. в минерале, найденном в Швеции (близ Иттербю) и названном позже гадолинитом.

Лантаниды стали изучаться и дополняться новыми элементами начиная с 18-го века. Данное семейство условно делится на две группы: цезиевую — от церия до европия — и иттриевую — от гадолия до лютеция. Это связано с тем, что элементы находящиеся, например, в цезиевой группе очень близки между собой также, как и элементы иттриевой группы.

По настоящему большие успехи в изучении природы редкоземельных элементов были достигнуты благодаря спектральному анализу (1870-1880 гг.).

Спустя несколько лет, в 1803 г. немец Клапрот и одновременно швед Берцелиус выделили из "тяжелого камня бастнеза" новую "церитовую землю". Долгое время иттриевую и цериевую земли считали идентичными. В последующем, на протяжении 100 лет были открыты и выделены из иттриевых и цериевых земель все лантаноиды, кроме элемента с порядковым номером 61. Последний, оказавшийся радиоактивным, был получен лишь в

1947 г. Маринским с сотрудниками из осколков деления урана в ядерном реакторе и назван ими прометием. Хотя открытие лантаноидов завершилось к началу XX в., многие из них не были выделены в достаточно чистом виде и были мало исследованы.

Кларк в земной коре = $2,9 \cdot 10^{-3}$ % по массе. В воде морей и океанов = $2,9 \cdot 10^{-6}$ мг/л

Лантан открыт в 1839 шведским химиком Карлом Густавом Мосандером в виде оксида лантана La_2O_3 при исследовании примесей, содержащихся в соединениях церия

В природе вместе с другими редкоземельными элементами входит в состав минералов: монацит, бастензит, лопарит и апатит.

В 50-х годах XX в. были разработаны эффективные промышленные методы разделения лантаноидов. В настоящее время все лантаноиды получают не только в виде чистых соединений, но и в виде чистых металлов.

Нахождение в природе и минералы

РЗЭ достаточно широко распространены в природе. Их распространение в земной коре составляет 0,015%. Для некоторых элементов данной группы процентные содержания в земле колеблются от 5×10^{-3} – 8×10^{-5} %. РЗЭ, исключая некоторые, распространены больше, чем серебро, ртуть, селен, платина. Их распространенность приближается по значениям распространенности свинца, олова, мышьяка, цинка, которые не относятся к редким в природе элементам. На земле нет таких горных пород, в которых не было хотя бы мизерной примеси церия, лантана, празеодима, иттрия и т.д. Лантаноиды содержатся в апатитах, баритах, гранитах, базальтах, пироксенах, андезитах, глинах, в морской воде и т.д. Кроме того, их присутствие выявлено также в угле, нефти, в разных грунтах, животных и растениях. В таблице 5.1.2 приведены сведения о содержании РЗЭ в минералах.

Таблица 5.1.2

Содержание индивидуальных РЗЭ в природных и техногенных видах сырья

Оксиды редкоземельных элементов, % от общего содержания в минералах															
	La	Ce	Pr	Nd	S	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	T	Yb	Lu	Y
Лопарит	25	53	6	14	0,9	0,08	0,6	0,4	0,12	0,08	0,02	-	-	-	-
Эвдиалит	12	29	4	14	4,2	0,95	2,5	0,9	3,4	0,9	2,0	0,3	1,9	0,43	23
Хибинский апатит	27	43	5	14	2,1	0,7	1,7	0,1	1,1	0,1	0,4	-	0,1	-	4,8
Фосфогипс из Хибин	29	44	4	15	1,6	0,6	1,8	0,2	0,8	0,1	0,3	-	0,1	-	1,6
Пирохлор-монацитовая руда	21	46	5	14	2,1	0,6	1,6	0,3	0,8	0,1	0,3	-	0,2	0,1	7,6

В настоящее время спрос на РЗЭ превышает их получение. Основным потребителем и экспортером в настоящее время является Китай. Мировое потребление достигло более 180 тыс.т.

Большой спрос имеется на оксид европия, стоимость которого непрерывно растет, и если в 2003 г. стоила \$250, то в 2008 г. достигла \$557/кг (рис. 5.1.2 и табл. 5.1.3).

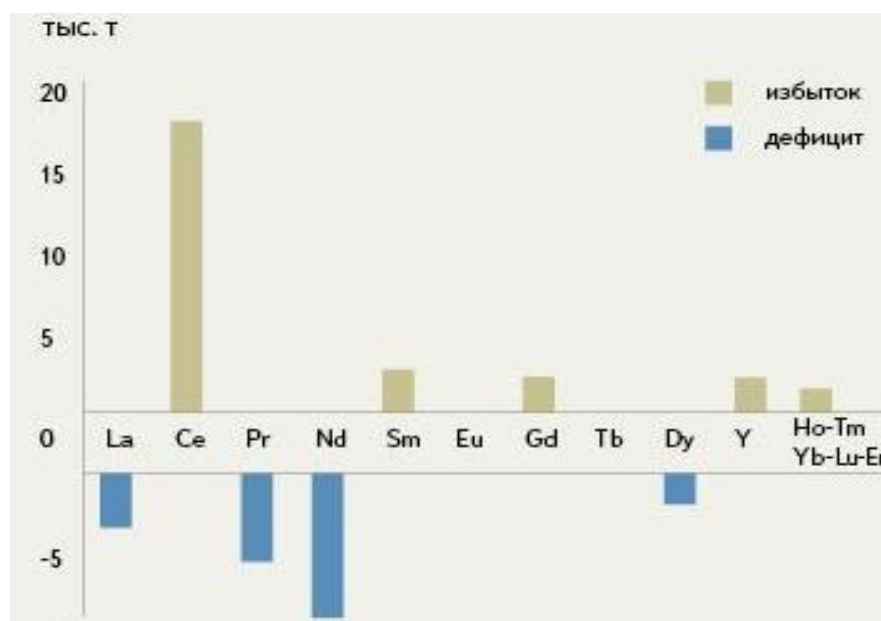
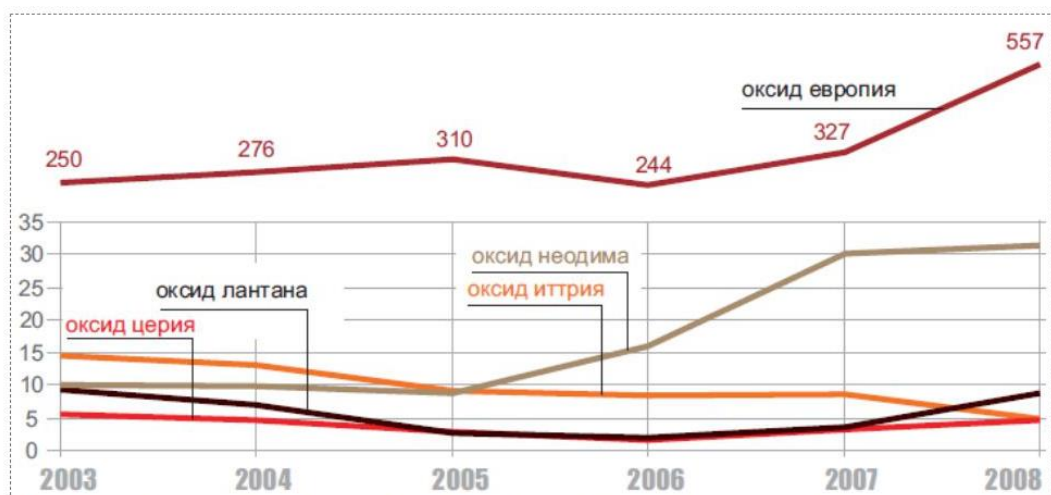


Рис. 5.1.2. Прогноз баланса и потребления РЗМ в мире до 2020 г



Среднегодовые цены на оксиды РЗМ в 2003-2007 гг. и средняя цена за 9 месяцев 2008 г., спот, FOB порты Китая, доп./кг

Таблица 5.1.3
Стоимость основных соединений и металлов РЗЭ в 2018 г

Наименование	Марка	Долларов/кг
Оксид лантана	99,50%	3
Оксид церия	99,50%	3
Оксид празеодима	99,50%	90
Оксид неодима	99,50%	80
Оксид самария	99,50%	4
Оксид европия	99,50%	114
Оксид гадолиния	99,50%	21
Оксид тербия	99,50%	799
Оксид диспрозия	99,50%	349
Оксид эрбия	99,50%	49
Оксид иттрия	99,99%	7
Лантан металл	99,00%	9
Церий металл	99,00%	9
Празеодим металл	99,00%	138
Неодим металл	99,00%	90
Самарий металл	99,00%	27

Месторождения и потребление

Общее мировое производство редкоземельной продукции в пересчете на оксиды в 1986 г. находилось на уровне тыс. т, в том числе в США 17,3, Австралии 8,0, КНР 6,0 тыс. т.

Суммарное весовое содержание лантаноидов в земной коре, 0,01 %, что равно содержанию меди. Элементы с нечетным атомным номером содержатся в земной коре в меньших количествах, чем их ближайшие соседи с четными номерами.

Известно более 250 минералов, содержащих РЗЭ. К собственным минералам можно отнести 60 - 65 из них, в которых содержание суммы оксидов редких земель выше 5 -8%.

Минералы РЗЭ подразделяются на две группы:

- комплексные (полные);
- селективные.

Комплексные минералы - все РЗЭ с различным соотношением. Селективные минералы - преобладание элементов одной подгруппы (Ce или Y), реже 1-2х элементов.

- Комплексные: гадолинит, ортит, пирохлор
- Цериевые минералы: монацит, лопарит, бастнезит

Иттриевые минералы: ксенотим, эвксенит, самарскит

Типы месторождений РЗЭ

Месторождения РЗЭ разрабатываются с целью извлечения редких металлов (Ta, Nb, Zr, Th, U и др.), а РЗЭ извлекаются попутно (табл. 5.1.4).

Основные типы месторождений:

- монацитовые;
- гидротермальные;

- урано-редкоземельные гранитные пегматиты;
- ксенотимовые;
- гидротермальные полиметаллические месторождения с монацитом.

Таблица 5.1. 4

Мировые запасы РЗЭ

Страна	Разведанные запасы, м.м.т. ²	Доля от общемировых запасов. %
США	14.0	9.3
Китай	89.0	59.3
Россия (СНГ)	21,0	14
Австралия	5.8	3.9
Индия	1.3	1
Прочие страны	23	12.5
Общемировые запасы	154	

По химической природе минералы представляют собой главным образом фосфаты, фториды или фторокарбонаты, силикаты и силикотитанаты, ниоботанталаты, титанониобаты. Минералы обычно содержат некоторое количество тория, иногда урана.

Богатые месторождения лантаноидов (РЗЭ) находятся в Индии; монацитовый песок залегает на береговых пляжах Траванкори, в Бразилии, Австралии, США, в Африке, в Скандинавских странах и др. в Европе минералы РЗЭ располагаются на Кольском полуострове, Урале, Украине, в Азии – в Казахстане, Сибири.

Наибольшее промышленное значение имеют следующие минералы:
монацит $(Ce, La...) PO_4$, содержат 50 - 60 % Ln_2O_3 и 4-12% ThO_2 ;
бастнезит $(Ce, La...) FCO_3$, содержит 73 - 77 % Ln_2O_3 ;
паризит $Ca(Ce, La...)_2 (CO_3)_3F_2$, содержит 53 - 64,5 % РЗЭ, от следов до 8% Y (иттропаризит);
лопарит $(Na, Ca, Ce...)_2 (Ti, Nb, Ta)_{206}$, содержит

- 40% TiO_2 , 32 - 34% $(Ce, La...)_{203}$, 8 - 10% $(Nb, Ta)_2O_5$;
 эвксенит $(Y, Ce, Ca...)(Ti, Nb, Ta)_2$, содержит 18,2- 27,7% $(Y, Eg...)_{203}$, 0,2
 - 4,3% $(Ce, La...)_{203}$, 16 - 30%, TiO_2 , 4,3 - 41,4% Nb_2O_5 , 1,3 -23% Ta_2O_5 ;
 ксенотим YPO_4 , содержит 52 - 62,6 % Y_2O_3 и примеси лантаноидов.

Некоторые распространенные минералы, содержащие РЗЭ – гадолинит, ортит, монацит, лопарит и др.

ГАДОЛИНИТ	
Формула	$(Ce, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$
Содержание:	
Y_2O_3	30,7–46,5%
$(Ce, La)_2O_3$	5–23%
Примеси	BeO 9–10,2%; SiO_2 23–24,5%; FeO 10–13,7%; ThO_2 0,3–0,4%
Плотность	4,1–4,5 г/см ³
Твёрдость	6,5–7 по шкале Мооса

ОРТИТ	
Формула	$(Ca, Ce)_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}(O, OH)$
Содержание:	
Ce_2O_3	до 6%
$(La, ...)_{2O_3}$	до 7%
Y_2O_3	до 8%
Примесь	ThO_2
Плотность	4,1 г/см ³
Твёрдость	6 по шкале Мооса

МОНАЦИТ	
Формула	$(Ce, La, ...)PO_4$
Содержание:	
$(Ce, La, ...)_{2O_3}$	50–69%
Примеси	P_2O_5 22–31,5%; ThO_2 4–12%
Плотность	4,9–5,5 г/см ³
Твёрдость	5,5 по шкале Мооса

ЛОПАРИТ	
Формула	$(Na, Ca, Ce...)_{2}(Ti, Nb)_2O_6$
Содержание:	
$(Ce, La, ...)_{2O_3}$	32–34%
Примеси	TiO_2 39,2–40%; $(Nb, Ta)_2O_5$ 4,2–5,2%
Плотность	4,7–4,9 г/см ³
Твёрдость	5,5–6 по шкале Мооса

Рис. 5.1.3. Основные минералы, содержащие РЗЭ

Соотношение между отдельными элементами в минералах сильно колеблется (рис. 5.1.3). В одних преобладают элементы цериевой группы и только до 5 % иттриевых земель (например, монацит, бастнезит, лопарит), в других - иттриевой группы (ксенотим, эвксенит). До настоящего времени промышленность базируется главным образом на разработке монацитовых россыпей, а также месторождений, в которых содержится минерал бастнезит (бастнезит-кальцитовые жилы).

Один из основных источников получения элементов цериевой подгруппы - монацит - обычно встречается в пегматитах, иногда в гранатах и гнейсах. При разрушении коренных пород он переходит в россыпи (речные и морские) вместе с ильменитом, цирконом, магнетитом и другими минералами.

Минимальное содержание монацита в разрабатываемых россыпях — около 1 %. Наиболее крупные месторождения найдены в Индии, Бразилии, США, Австралии, на Мадагаскаре и Цейлоне.

Промышленные месторождения бастнезита находятся в США (Маунтен-Пасс в Колорадо) и в Бурунди.

В странах СНГ важным промышленным сырьевым источником РЗЭ служит лопарит, месторождения которого расположены на Кольском полуострове. Лопаритовые руды легко обогащаются с получением концентратов, содержащих 80 - 90 % минерала. При их переработке лантаноиды извлекают попутно с ниобием, танталом и титаном.

К минералам, которые служат богатым сырьем для извлечения редких земель группы иттрия, относятся эвксенит, ксенотим, а также хвосты переработки некоторых урансодержащих руд.

Потенциальным источником РЗЭ являются апатиты, которые обычно содержат 0,01 - 0,1 % и более Ln_2O_3 . Лантаноиды могут извлекаться попутно при переработке апатита на фосфорные удобрения.

Таблица 5.1.5

Структура мирового потребления РЗМ

Область применения	2011		2013	
	тыс.т	%	тыс.т	%
Магнитные материалы	22	20,0	28	23,0
Сплавы	21	19,1	25	20,5
Катализаторы (крекинг,	20	18,2	23	18,9
Полирующие материалы	18	16,3	18	14,7
Добавки в стекло и оптику	8	7,3	9	7,4
Люминофоры	8	7,3	6	4,9

Керамика	6	5,4	7	5,7
Прочее	7	6,4	6	4,9
Всего	110	100,0	122	100,0

Таблица 5.1.6.

Мировое производство РЗМ в 2013 г., 2014 г. и прогноз на 2020 г., тыс. т.

Страна/компания	2013	2014	2020
Китай	111,8	110,0	120,0
Россия	1,4	2,1	5,0
Mducorp(США)	4,0	4,8	10,0
Lynas(Австралия)	1,9	12	20,0
Вьетнам	0,2	0,3	7,0
Sareco (Казахстан)	-	0,2	5,0
Киргизия	-	-	1,5
Бразилия, Индия (добыча из монацита)	3,0	3,0	3,0
Африка, Австралия (новые проекты)	-	-	10,0
Вне Китая (переработка вторичного)	-	-	5,0
Итого	122,3	127,6	186,5

Физические свойства лантаноидов

Лантаноиды - металлы серебристо-белого цвета. Некоторые из них имеют слегка желтоватый цвет (например, празеодим и неодим).

Точки плавления элементов подгруппы церия ниже, чем у элементов подгруппы иттрия. Примечательно, что у самария, европия и иттербия, проявляющих валентность 2+, точки кипения значительно ниже, чем у других лантаноидов. Следует отметить высокие сечения захвата тепловых нейтронов у гадолиния, самария и европия (табл. 5.1.7).

Таблица 5.1.7

Физические свойства лантаноидов, иттрия и скандия*

Элемент	Атомный номер	Плотность (рентгеновская), г/см ³	T пл., °C	T кип., °C	ρ °C · 10 ⁻⁶ Ом см	Сечение захвата тепловых нейтронов	Кристаллическая структура	Средний радиус атома (для кч)	E, ГПа
La	57	6.162	920	3470	57	8.9	ПУ	0.1877	39.15
Ce	58	6.768	795	3470	75	0.70	ГЦК	(тип 0.1)	30.58
Pr	59	6.769	935	3130	68	11.2	ПУ	(тип 0.1)	35.92
Nd	60	7.007	1024	3030	64	44	Тоже	0.1821	38.60
Sm	62	7.563	1072	1900	92	6500	Ромбоэдр.	0.1802	34.80
Eu	63	5.245	826	1440	81	4500	ОУК	0.2042	-
Cd	64	7.886	1312	3000	134	44000	ПУ	(тип)	57,3
Tb	65	8.258	1356	2800	116	44	Тоже	0.1782	58.64
Dy	66	8,559	1407	2600	91	1100		0.1773	64.33
Ho	67	8.779	1461	2600	94	64		0.1776	68.50
Er	68	9.062	1497	2900	86	166		0.1757	74,74
Tu	69	9.318	1545	1730	90	118		0.1746	•
Yb	70	6.953	824	1430	28	36	ГЦК	(тип)	18,15
Lu	71	9.849	1652	3330	68	108	ПУ	(тип)	-
Sc	21	2.958	1539	2730	66	13	Тоже	0.1641	.
Y	39	4.472	1510	2930	53	1.38		0.1801	67,00

*Структура, плотность и ряд других свойств приведены для модификации устойчивой при 20°С.

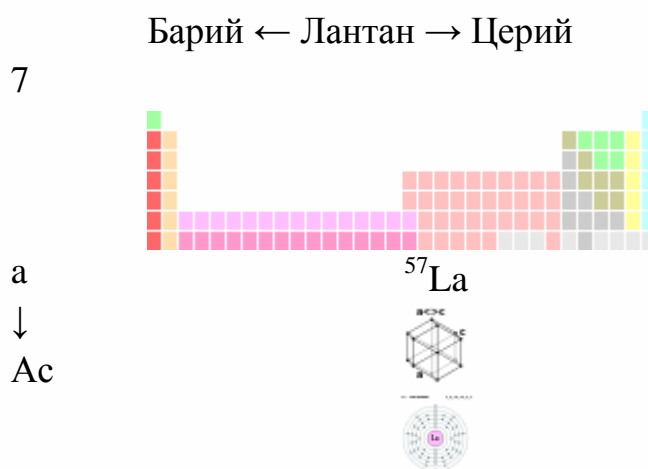
Лантаноиды высокой чистоты пластичны и легко поддаются деформации (ковке, прокатке). Механические свойства сильно зависят от содержания примесей, особенно таких элементов, как кислород, сера, азот и углерод. Значения временного сопротивления и модуля упругости металлов иттриевой подгруппы (за исключением иттербия) выше, чем металло-цериевой подгруппы (табл. 5.1.8).

Таблица 5.1.8

Физические свойства РЗЭ цериевой группы

Свойства некоторых РЗЭ									
	Y	La	Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Порядковый	39	57	58	59	62	63	64	70	71
Атомная	88.9	138.9	140.	140.9	150.4	152.	157.2	173.0	175.
Плотность,	4.47	6,16	6.75	6.77	7.52	5.24	7.90	6.96	9.84

Температура плавления. °С	1522	920	804	935	1052	908	1312	824	1652
Температура кипения. °С	3338	4315	3600	3450	1900	1700	3000	1427	3327
Степени	3	3	3;4	3; 4	2;3	2;3	3	2; 3	3
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	3.07	9.3	0. 73	11.2	6500	4500	49000	2.59	3.14



Внешний вид простого вещества



Мягкий, ковкий, вязкий металл серебристо-белого цвета

Свойства атома

Название, символ, номер	Лантан / Lanthanum (La), 57
Атомная масса (молярная масса)	138,90547(7) а. е. м. (Г/моль)
Электронная конфигурация	[Xe] 5d ¹ 6s ²

Радиус атома	187 пм	
Химические свойства		
Ковалентный радиус	169 пм	
Радиус иона	101.(+3e) 6 пм	
Электроотрицательность	1,10 (шкала Полинга)	
Электродный потенциал	La←La ³⁺ -2,38В	
Степени окисления	3	
Энергия ионизации (первый электрон)	541,1(5,61) кДж/моль (эВ)	
Термодинамические свойства простого вещества		
Плотность (при н. у.)	6,162-6,18 модификация) г/см ³	(альфа-
Температура плавления	920 К	
Температура кипения	3447-3469 К	
Уд.теплота плавления	8,5 кДж/моль	
Уд.теплота испарения	402 кДж/моль	
Молярная теплоёмкость	27,11 Дж/(К·моль)	
Молярный объём	22,5 см ³ /моль	
Кристаллическая решётка простого вещества		
Структура решётки	гексагональная	
Параметры решётки	a=3,772 c=12,14 Å	
Отношение c/a	3,22	
Температура Дебая	132 К	
Прочие характеристики		
Теплопроводность	(300 К) 13,4 Вт/(м·К)	

На воздухе лантан быстро окисляется с образованием гидратированного оксикарбоната.

При нагревании до 450°C в среде кислорода La воспламеняется, образуя основной оксид La_2O_3 . При нагревании La реагирует с N_2 с образованием нитрида, с H_2 с образованием гидридов переменного состава. При нагревании реагирует с галогенами, серой и фосфором.

Гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$ получают действием растворов щелочей не водорастворимые соли лантана. Плохорастворимы в воде фторид, фосфат, карбонат, оксалат и некоторые другие соли лантана.

Металлическая пыль лантана, а также мелкие частицы его соединений могут раздражать верхние дыхательные пути при попадании их внутрь, а также вызвать пневмокониоз.

Все лантаноиды и лантан парамагнитны, некоторые из них (гадолиний, диспрозий, гольмий) проявляют ферромагнитные свойства. а-лантан переходит в состояние сверхпроводимости при 4,9 К, β -лантан — при 5,85 К. У других лантаноидов сверхпроводимость не обнаружена даже при температурах ниже десятых долей градуса Кельвина.

Химические свойства лантаноидов

Лантаноиды отличаются высокой химической активностью. Они образуют прочные оксиды, галогениды, сульфиды, реагируют с водородом, углеродом, углеводородами, оксидом и диоксидом углерода, азотом, фосфором. Металлы разлагают воду (медленно на холоду, быстрее при нагревании) и легко растворяются в соляной, серной и азотной кислотах. При температурах выше 180 - 200 °С металлы быстро окисляются на воздухе.

Лантаноиды химически активны, они образуют прочные оксиды, галогениды, сульфиды, реагируют с водородом, углеродом, азотом, фосфором. Разлагают воду, растворяются в соляной, серной и азотной кислотах. В плавиковой и фосфорной кислотах лантаноиды устойчивы, так как покрываются защитными пленками малорастворимых солей — фторидов и фосфатов.

С рядом органических соединений лантаноиды образуют комплексные соединения. Важное значение для разделения лантаноидов имеют комплексы с лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислотой.

Оксиды лантаноидов отличаются химической прочностью и плавятся при высоких температурах. Так, CeO_2 плавится при температуре около 2500°C , La_2O_3 - выше 2000°C .

Гидроксиды лантаноидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ имеют основной характер и малорастворимы в воде и щелочах. Соответственно понижению основности в ряде лантаноидов от церия к лютецию рН начала осаждения гидроксидов понижается от 7,82 для церия до 6,82 для лютеция.

Хлориды, сульфиты и нитраты трехвалентных лантаноидов растворимы в воде и кристаллизуются большей частью в виде кристаллогидратов различного состава.

Фториды и оксалаты малорастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах. Фториды осаждаются в виде кристаллогидратов состава $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или безводных солей (например, Pr и Nd). Для оксалатов наиболее характерен состав $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Растворимость в воде оксалатов элементов иттриевой группы выше, чем цериевой. При нагревании до $500 - 600^\circ\text{C}$ оксалаты разлагаются с образованием оксидов типа Ln_2O_3 .

К труднорастворимым в воде солям лантаноидов относятся также фосфаты, карбонаты и феррицианиды. Большинство простых солей лантаноидов склонно к образованию двойных или комплексных солей с солями щелочных металлов и аммония, а также рядом солей двухвалентных элементов.

Лантаноиды образуют комплексные соединения со многими органическими веществами. Среди них важное значение имеют комплексы, образуемые с лимонной кислотой и рядом аминополиуксусных кислот; нитрилотриуксусной (НТА), ЭДТА и другими "комплексонами". Устойчивость комплексных соединений с органическими кислотами большей

частью возрастает в ряду от лантана к лютецию, что широко используют в некоторых методах разделения лантаноидов.

Вопросы:

В какой группе периодической системы располагаются РЗЭ?

Какие общие свойства объединяет группу РЗЭ?

Расскажите про основные физико-химические свойства РЗЭ?

В каких странах распространения основные месторождения РЗЭ?

В каких минералах содержатся РЗЭ?

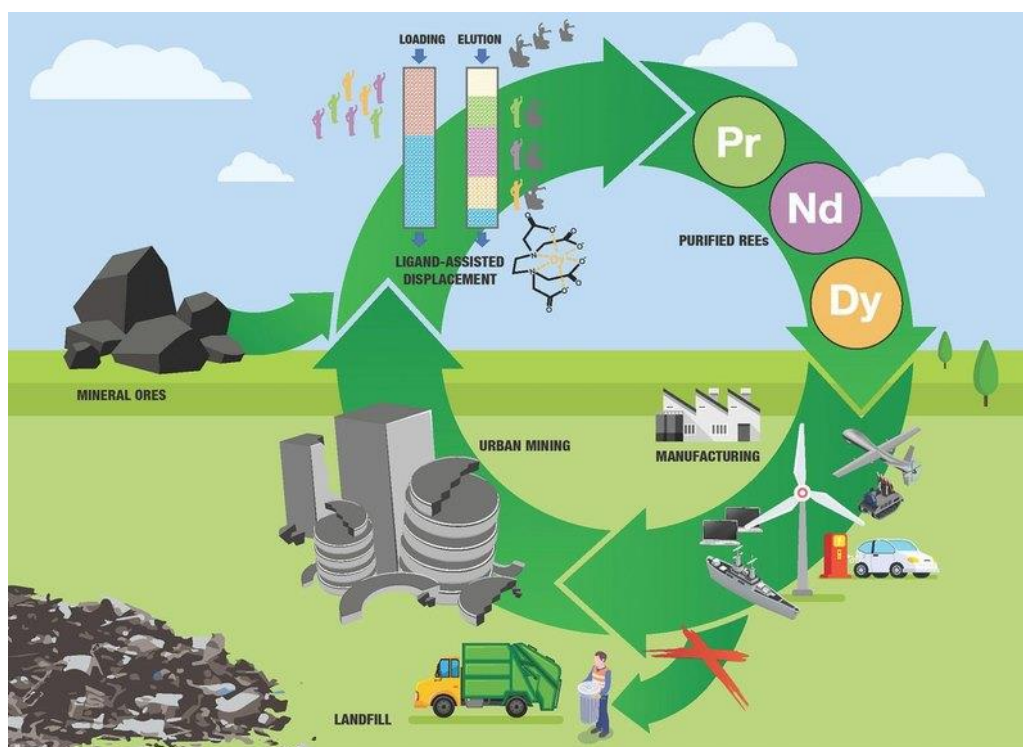
Обрисуйте структуру мирового производства и потребления РЗЭ?

Из рубрики это интересно...

В США придумали, как не зависеть от редкоземельных элементов из Китая

Мировой рынок редкоземельных металлов оценивается в 4 миллиарда долларов в год, но 70% производства сосредоточено в Китае. Исследователи из Университета Пердью в США разработали новую технологию, которая обещает радикально изменить ситуацию.

Опубликованная в журнале *Green Chemistry*, статья, описывает новый запатентованный процесс экстракции и очистки редкоземельных металлов (РЗМ) с помощью хроматографии с использованием лигандов. Это комплексные химические соединения, состоящие из атомов, ионов или молекул, связанных с другим атомом донорно-акцепторным взаимодействием. Оригинальная технология позволяет удалять и очищать РЗМ из угольной золы, переработанных магнитов и необработанной руды безопасно, эффективно и практически без вредного воздействия на окружающую среду.



Последний фактор имеет ключевое значение, поскольку в настоящее время многие компании по всему миру даже не осмеливаются рассмотреть возможность извлечения редкоземельных элементов из-за ущерба, который наносится окружающей среде в результате кислотного их выделения из отходов и последующей очистки. Ведущий сотрудник разработавшей революционную технологию лаборатории в Университете Пердью Ньен-Хва Линда Вон (Nien-Hwa Linda Wang) в заявлении для СМИ прокомментировала публикацию следующим образом:

Около 60% редкоземельных металлов используются в магнитах, которые необходимы почти каждому человеку в повседневной жизни. Эти металлы используются в электронике, самолетах, гибридных автомобилях и даже ветряных генераторах. В настоящее время у нас есть один доминирующий иностранный источник этих металлов, и если поставки по какой-либо причине будут ограничены, это будет иметь разрушительные последствия для жизни людей. Дело не в том, что этот ресурс недоступен в США, а в том, что нам нужен лучший, более чистый способ его получения.

По словам Линды, в традиционных способах получения редкоземельных элементов высокой очистки используются двухфазные механизмы

извлечения жидкостей, для которых требуются тысячи смесителей-отстойников последовательно или параллельно и образуются большие количества токсичных отходов. Однако в ее методе используется двухзонная система вытеснительной хроматографии с лигандами и новой техникой разделения зон, которая позволяет получать металлы высокой чистоты и с высоким выходом продукта (свыше 99% по обоим показателям).

Судя по всему, технология еще не готова к выходу на рынок, так как ученым предстоит много работы по адаптации системы с использованием лигандов для промышленного использования. Потенциально, переработке по новой технологии может подвергаться самый широкий спектр исходного материала магниты и батареи, уголь зола или руда — словом, огромное количество вторичного и первичного сырья, доступного в любой стране, даже без месторождений РЗМ. Тем не менее, экологичный способ добычи столь необходимых современной промышленности элементов будет готов для внедрения довольно скоро — фонд университета уже предоставил права на коммерциализацию интеллектуальной собственности технологии и выделил участок на собственном опытном производстве.

5.2. Основные методы разделения и получения соединений редкоземельных элементов

При переработке редкоземельного сырья любого типа первоначально выделяют смесь редкоземельных элементов (в виде оксидов, гидроксидов), которая затем поступает на разделение с целью получения индивидуальных элементов.

Применяя гравитационные и магнитные способы обогащения, получают монацитовые концентраты с содержанием 58 - 65 % Ln_2O_3 . Из них попутно с торием извлекают лантаноиды.

В результате флотационного обогащения получают концентраты, содержащие ~ 60 % Ln_2O_3 . Сочетая обжиг таких концентратов с

последующей кислотной обработкой, доводят содержание Ln_2O_3 в концентратах до 90%.

В результате переработки монацита получают два вида продуктов: ториевый концентрат и техническую (загрязненную примесями) смесь соединений РЗЭ.

В промышленной практике используют два способа разложения монацитовых концентратов:

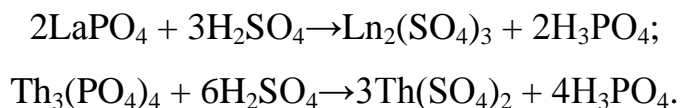
- серной кислотой (рис. 2.2.1);
- растворами гидроксида натрия (рис. 5.2.2).

Сернокислотный способ.

Этот способ переработки монацита состоит в разложении концентрата крепкой серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория.

Разложение. Измельченный монацитовый концентрат ($\sim 0,15 - 0,1$ мм) разлагают концентрированной серной кислотой при $180 - 200$ °С (1,5 - 2 т на 1 т концентрата, что в 2,5 - 3 раза превышает стехиометрически необходимое количество) в течение 2 - 4 ч.

Разложение ведут в стальных или чугунных аппаратах периодического действия с мешалкой или в барабанных вращающихся сульфатизаторах с автоматической подачей серной кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой получаемого продукта. Основные реакции, протекающие при разложении:



Минералы титана - ильменит и рутил - также разлагаются серной кислотой с образованием сульфатов титана.

После окончания разложения пастообразную реакционную массу выщелачивают в стальных освинцованных аппаратах холодной водой (10 л на 1 кг разлагаемого концентрата). Такое разбавление необходимо для

обеспечения перевода в раствор сульфатов РЗЭ и тория. К концу выщелачивания температура раствора должна быть не выше 20 - 25 °С, так как растворимость сульфатов РЗЭ сильно понижается с повышением температуры.

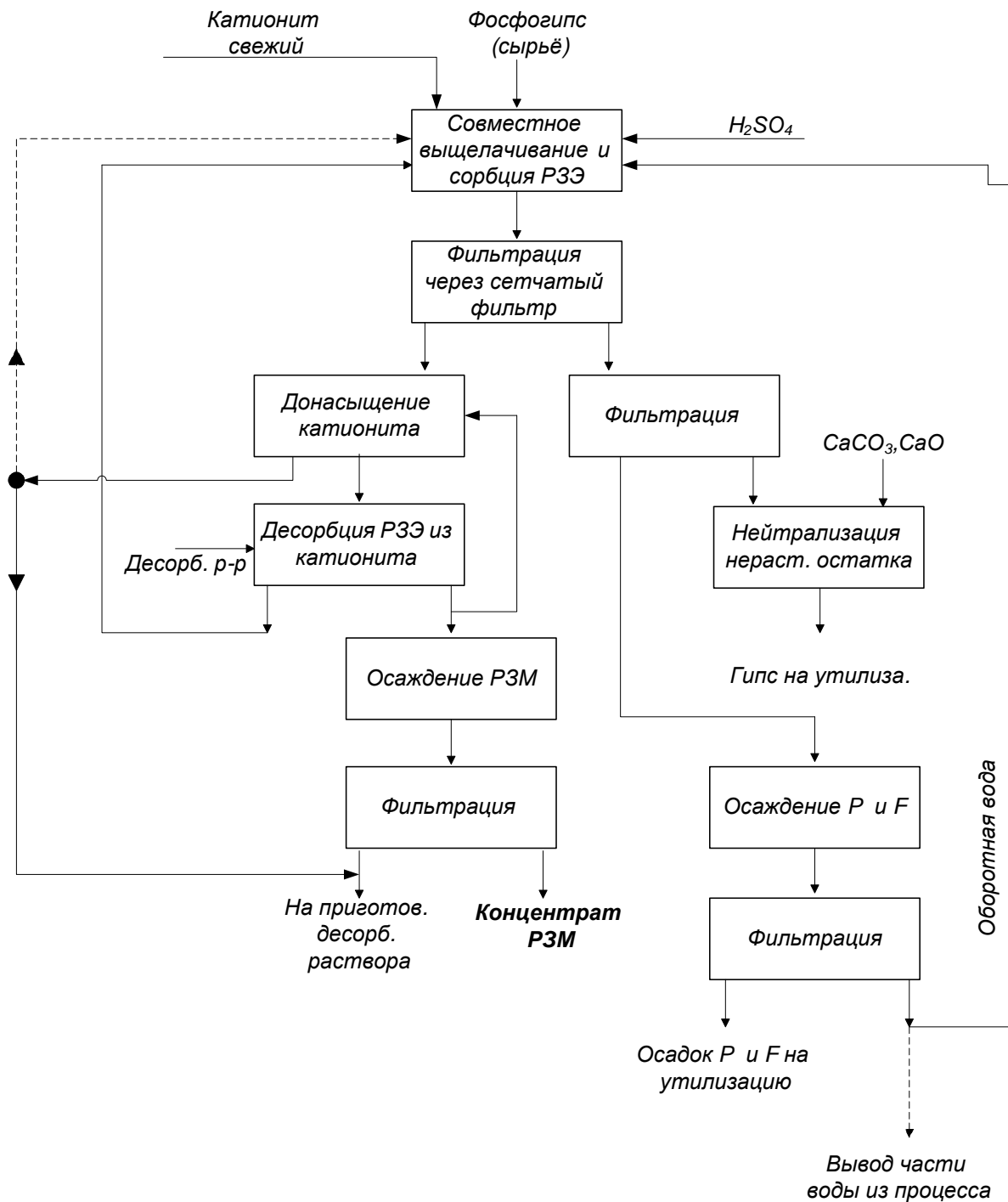


Рис. 5.2.1. Технологическая схема сернокислотного выделения РЗЭ из фосфогипса

Растворы содержат редкие земли, торий, фосфорную кислоту, избыточную серную кислоту, примеси титана, железа, а также один из продуктов распада тория - мезоторий (изотоп радия). Для его выделения в раствор добавляют хлорид бария. Образующийся сульфат бария служит носителем, с которым соосаждается изоморфный с ним сульфат радия.

Раздельное выделение тория и РЗЭ из сульфатных растворов. Различные технологические схемы сернокислотного способа переработки монацитовых концентратов отличаются одна от другой вариантами выделения из сернокислых растворов ториевого концентрата и концентрата РЗЭ.

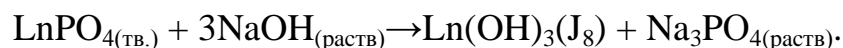
Наиболее распространен способ ступенчатой нейтрализации растворов с осаждением фосфатов тория и РЗЭ, основанный на различии рН выделения фосфата тория и фосфатов лантаноидов: фосфат тория выделяется из сернокислых растворов при $\text{pH} = 1,0$, в то время как фосфаты РЗЭ осаждаются при $\text{pH} = 2,3$.

Нейтрализацию обычно ведут разбавленными растворами аммиака. После нейтрализации раствора до $\text{pH} = 1$ и нагревания до кипения около 99 % тория выделяется в составе малорастворимого пирофосфата тория ThP_2O_7 . Вместе с торием соосаждается 5-8% лантаноидов (по отношению к их содержанию в растворе).

Раствор после отделения осадка фосфата тория нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 2,3$. При этом большая часть РЗЭ осаждается, по всей вероятности, в составе кислых фосфатов типа $(\text{Ln})_2(\text{HPO}_4)_3$. Осадок направляют на операции получения чистых соединений РЗЭ. Фильтрат, в котором содержится некоторое количество РЗЭ и уран, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 6,0$ для осаждения гидроксида уранила вместе с оставшимися в растворе лантаноидами. Осадок содержит до % урана и представляет собой концентрат, направляемый на извлечение урана.

Щелочной способ

В основе процесса лежит реакция взаимодействия монацита с растворами гидроксида натрия:



Полное разложение монацита достигается при условии тонкого измельчения концентрата (96,5 % класса - 0,044 мм), применении 45 %-ного раствора NaOH в количестве 1,5 кг NaOH на 1 кг монацита (что составляет ~ 300 % от стехиометрического количества) и обработке при 140 °С в течении примерно 3 ч. Повышение температуры разложения до 200 °С приводит к практически полному вскрытию, но получаемые при этом осадки гидроксидов трудней растворяются в кислоте, что, вероятно, объясняется частичной их дегидратацией (рис. 5.2.2).

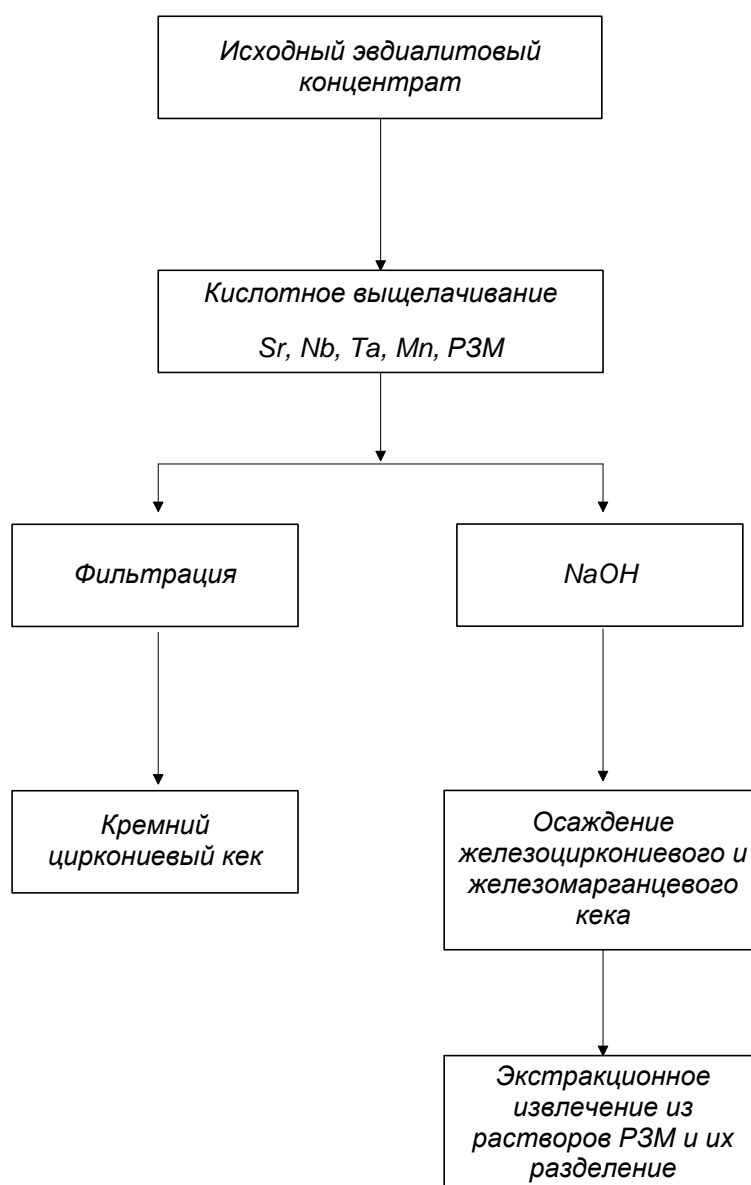


Рис. 5.2.2. Технологическая схема щелочной переработки эвдиалитового концентрата

Высокий расход реагента - основной недостаток способа вскрытия монацита гидроксидом натрия. Концентрат разлагают щелочью в стальных реакторах. Полученную пульпу спускают в сборник, где разбавляют промывными водами с последующих операций (до содержания 30 % NaOH). Во избежание кристаллизации фосфата натрия пульпу нагревают до 100 - 110⁰С и после выдержки в течение 1ч (для получения легко фильтруемых осадков) горячую пульпу фильтруют, фильтрат, содежащий Na₃PO₄ и избыточный NaOH, выпаривают и затем кристаллизуют из него тринатрий фосфат (Na₃PO₄·12H₂O), который является полезным побочным продуктом производства. Остаточный раствор гидроксида натрия возвращают на операцию разложения концентрата.

Осадок гидроксидов растворяют в концентрированной соляной кислоте, взятой примерно в количестве 125 % от стехиометрического эквивалента.

Полученный солянокислый раствор разбавляют и нейтрализуют гидроксидом натрия до рН = 5,8. При этом практически весь торий осаждается в виде гидроксида. Вместе с ним осаждается 99,3 % урана и соосаждается около 3 % РЗЭ, содержащихся в растворе.

Из фильтрата после осаждения тория раствором щелочи осаждают смесь гидроксидов РЗЭ. Высушенный осадок гидроксидов имеет следующий примерный состав, %:

Ln- 73; Th- 0,05; V- 0,005; Fe- 0,02; Si- 0,4; P- 0,1; Cl- 7,9.

Преимущества щелочного метода перед методом разложения монацита серной кислотой заключаются в отделении уже на первой стадии фосфора от тория и лантаноидов с получением полезного побочного продукта - фосфата натрия. Однако сернокислотный метод экономичней и более универсален - применим к монацитовым концентратам различного происхождения.

Методы разделения редкоземельных элементов

Вследствие близости свойств лантаноидов их разделение - сложная задача. Применявшиеся ранее способы разделения были основаны главным образом на различии в растворимости соединений лантаноидов. В результате большого числа дробных кристаллизаций или дробных осадений (иногда достигавших нескольких тысяч) получали отдельные элементы большей или меньшей степени чистоты. Для отделения некоторых элементов использовали способность их окисляться до четырехвалентного состояния (Ce, Pr, Tb) или восстанавливаться до валентности +2 (Sm, Eu, Yb). В этом случае разделение облегчается благодаря значительным отличиям в свойствах соединений лантаноидов со степенью окисления +4 и +2 и соединений лантаноидов со степенью окисления +3.

Современные схемы разделения лантаноидов основаны на использовании более эффективных методов: жидкостной экстракции и ионного обмена. Старые "классические" методы дробного осаждения и кристаллизации практически не используют в настоящее время. Методы избирательного окисления и восстановления применяют в некоторых схемах разделения.

Избирательное окисление

Окисление церия до четырехвалентного состояния применяют для отделения его от других лантаноидов. Церий легко окисляется кислородом в процессе сушки смеси гидроксидов РЗЭ на воздухе при 120 - 130 °С или при пропускании воздуха через нагретую суспензию гидроксидов. Применяют также другие окислители: хлор, пероксид водорода. После окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} гидроксиды трехвалентных лантаноидов растворяют в разбавленной (5 - 10 %-ной) азотной или соляной кислоте, в то время как гидроксид четырехвалентного церия ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) остается в осадке. Последний содержит 94 - 96% CeO_2 .

Для получения более чистого продукта используют избирательную экстракцию $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ из 6 - 8н. раствора азотной кислоты трибутилфосфатом или другими экстрагентами.

Избирательное восстановление

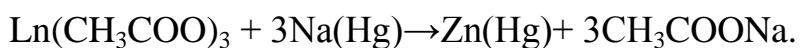
Восстановление до степени окисления +2 применяют для отделения самария, европия и иттербия из обогащенных ими фракций. Ионы Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} проявляют сходство с ионами стронция и бария. Так, их сульфаты малорастворимы в отличие от сульфатов лантаноидов (+3). В качестве восстановителей используют цинк, амальгаму цинка, амальгаму натрия.

Окислительно-восстановительные потенциалы Sm, Eu и Yb (по отношению к водородному электроду) приведены ниже, В:

$\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ -1,72; $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ -1,15; $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -0,43; Zn^{2+}/Zn -0,76; $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$ -1,86.

Из приведенных значений потенциалов следует, что ионы Eu^{3+} можно избирательно восстановить до Eu^{2+} цинковой пылью, не восстанавливающей ионы Sm^{3+} или Yb^{3+} . Восстановление ведут в солянокислом растворе. При последующем добавлении в раствор серной кислоты осаждается малорастворимый EuSO_4 .

Совместное восстановление трехзарядных ионов европия и самария возможно амальгамой натрия, с которой перемешивают уксуснокислый раствор, содержащий разделяемую смесь лантаноидов:



Восстановленные элементы извлекают из амальгамы обработкой ее соляной кислотой. Последующее разделение европия и самария можно затем осуществить восстановлением европия цинковой пылью.

Эффективный вариант отделения европия от других РЗЭ состоит в избирательной экстракции трехзарядных ионов РЗЭ катионообменным

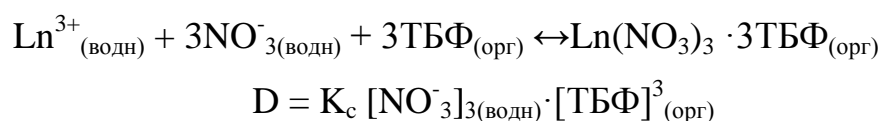
экстрагентом - ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК), практически не экстрагирующей ионы Eu^{2+} .

Разделение РЗЭ экстракцией

В настоящее время экстракционные методы стали основными в схемах разделения РЗЭ. В промышленной практике для разделения преимущественно используют фосфорорганические экстрагенты - ТБФ, Д2ЭГФК и карбоновые кислоты. Разделение основано на закономерном изменении значений коэффициентов распределения в ряду лантаноидов.

Ниже экстракционное разделение РЗЭ рассмотрено на примере использования наиболее распространенного экстрагента

Трибутилфосфат (ТБФ). Характеристика ТБФ как экстрагента дана в гл. 2. В промышленной практике разделение РЗЭ экстракцией ТБФ большей частью осуществляют из азотнокислых растворов, содержащих нитраты РЗЭ. Экстракция протекает с образованием трисольвата:



При высокой кислотности (более 12 м/л) средняя величина коэффициента разделения для соседних элементов от лантана до тербия $D = 1,9$; для элементов от тербия до лютеция эта величина ниже. Поэтому для всей группы РЗЭ можно принять $D = 1,5$. Для легких РЗЭ (La, Ce(III), Pr, Nd, Pm) коэффициенты распределения мало изменяются при увеличении концентрации их в растворах от 5 - 10 до 70 - 100 г/л: для средних РЗЭ (Sm, Eu, Gd) и тяжелых элементов (иттриевая группа) коэффициенты распределения существенно зависят от концентрации РЗЭ в водной фазе.

РЗЭ хорошо экстрагируется ТБФ также из слабокислых нитратных растворов в присутствии высаливателей - нитратов алюминия, натрия, кальция, лития.

При использовании экстракции ТБФ для разделения РЗЭ на подгруппы процесс ведут из нитратных растворов с концентрацией HNO_3 7 - 10 м/л. При этом иттрий попадает в подгруппу тяжелых РЗЭ (Dy - Lu).

Помимо нитратных растворов для разделения РЗЭ экстракцией ТБФ используют роданидно-хлоридные растворы. В них РЗЭ присутствуют в составе комплексов $\text{Ln}(\text{SCN})_3$ и $\text{Ln}(\text{SCN})_2\text{Cl}$, устойчивость которых повышается от лантана к лютецию. Экстрагируемый комплекс имеет состав $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot n\text{ТБФ}$, $n = 3 : 4$.

В практике разделения РЗЭ экстракций процесс большей частью проводят в каскаде экстракторов типа смеситель - отстойник. Используют систему полного противотока, которая состоит из экстракционной и промывочной секций и секции реэкстракции. Общее число ступеней каскада 50 - 90.

Исходный раствор, содержащий разделяемую смесь, поступает в среднюю часть каскада. Очевидно, что для разделения n элементов смеси потребуется проведение $n - 1$ последовательных операций или $n - 1$ экстракционных каскадов.

Первоначально в режиме полного противотока проводят разделение РЗЭ на подгруппы: легкие РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd), средние (Sm, Eu, Gd, Tb) и тяжелые (Dy - Lu + Y). Затем ведут дальнейшее разделение в каждой из подгрупп.

Соответственно этому расчет первого каскада проводят, ориентируясь на разделение неодима и самария (используя для расчета значение $\beta_{\text{Sm}/\text{Nd}}$); При расчете второго каскада ориентируются на разделение по линии тербий - диспрозий (используют значение $\beta_{\text{Dy}/\text{Tb}}$).

При групповом разделении промывным раствором большей частью служит азотная кислота.

В других вариантах разделения РЗЭ, в частности разделении бинарных смесей (A + B), например неодима и самария, используют каскад с обменной промывкой. В этом случае в промывной каскад возвращают часть экстракта,

содержащего лучше экстрагируемый компонент, например В. При этом в промывочном каскаде в результате контакта фаз компонент В вытесняет из органической фазы примесь компонента А. Это способствует получению более чистого компонента В, уменьшаются относительные расходы промывочного раствора и экстрагента.

Разделение РЗЭ методом ионообменной хроматографии

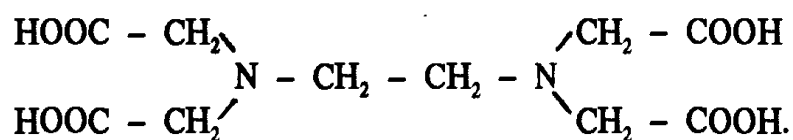
Как указано выше, в настоящее время жидкостная экстракция - основной способ разделения РЗЭ. Ионообменная хроматография - дополнительный метод, используемый для получения индивидуальных РЗМ высокой степени чистоты, преимущественно тяжелых.

Для разделения лантаноидов методом ионообменной хроматографии применяют различные типы катионитовых смол (в России катионит марки КУ-2). Они представляют собой сильно кислотные катиониты, получаемые совместной полимеризацией стирола и дивинилбензола и содержат активные группы - SO_3H . Разделение осуществляют большей частью методом элюентной хроматографии.

Сродство ионов лантаноидов к смоле убывает от La^{3+} к Lu^{3+} , т.е. в порядке уменьшения размера гидратированных ионов. Однако сродство к смоле ионов РЗЭ очень близко, что не обеспечивает достаточно эффективного разделения. Лучшее разделение достигается при использовании элюирующих растворов, содержащих органические соединения, образующие с ионами РЗЭ комплексы различной устойчивости.

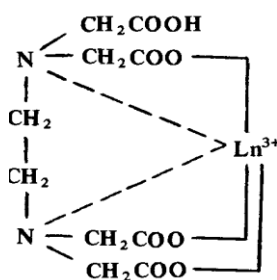
Вымывание происходит в последовательности, соответствующей прочности анионных комплексов лантаноидов. По мере движения вымывающего раствора вдоль колонки (или ряда последовательно соединенных колонок) смесь катионов разделяется на отдельные сорбционные зоны (полосы), перемещающиеся с определенной скоростью к выходу колонки. Для вымывания применяют различные органические соединения, образующие комплексы с лантаноидами: лимонную кислоту,

нитрилотриуксусную кислоту (НТА) и этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА). Последнюю наиболее широко применяют при хроматографическом разделении РЗЭ. ЭДТА относится к классу α-аминокислот. Она представляет собой четырех основную кислоту с двумя атомами азота:



Сокращенно формулу ЭДТА обозначают Н4V. Двунатриевая соль этой кислоты имеет техническое название "трилон-Б".

С трехзарядными ионами лантаноидов ЭДТА образует внутрикомплексные соединения (хелаты), в которых атомы азота связаны с ионом лантаноида координационными связями:



Константы устойчивости у комплексов лантаноидов с ЭДТА увеличиваются от лантана к лютецию, т.е. с возрастанием порядкового номера элемента. Константы устойчивости комплексов двух соседних РЗЭ отличаются одна от другой в среднем в 2,4 раза. Это обуславливает большую избирательность действия этилендиаминтетрауксусной кислоты при ее применении для элюирования катионов РЗЭ со смолы.

РЗЭ разделяют в системе, состоящей из ряда последовательно соединенных колонок, заполненных смолой. Первые одна или две колонки служат для насыщения смолы катионами РЗЭ, последующие колонки - разделительные. В процессе элюирования в них образуются сорбционные полосы.

В колонках для насыщения смолу сначала заряжают ионами NH_4^+ (т.е. применяют смолу в NH_4^+ -форме). В разделительных колонках применяют

смолу в Cu^{2+} -форме. Ионы Cu^{2+} играют в этом случае роль иона-замедлителя, способствующего лучшему разделению. Ионы меди образуют с ЭДТА более прочные комплексы, чем большинство ионов лантаноидов. Поэтому при прохождении вымывающего раствора, содержащего комплексные ионы РЗЭ с ЭДТА, через разделительную колонку ионы меди переходят в раствор, вытесняя ионы РЗЭ из раствора в смолу и этим замедляя их продвижение. Это обеспечивает высокую концентрацию ионов РЗЭ в смоле.

Обычно работают с вымывающим раствором (элюатом), значение pH которого доводят до 3,5 - 8,5 (низкие pH при разделении легких РЗЭ, более высокие - для тяжелых РЗЭ) нейтрализацией гидроксидом аммония. Следовательно, элюант содержит аммонийную соль ЭДТА. Так как аммонийные соли комплексных кислот лантаноидов с ЭДТА и медные комплексы: сравнительно малорастворимы, для элюации применяют растворы ЭДТА малой концентрации (5 - 10 г/л). При больших концентрациях выделяются соли, забивающие поры между зернами смолы, что приводит к нарушению нормальной работы. Малая концентрация ЭДТА в элюанте ограничивает производительность процесса разделения, так как в фильтрате, вытекающем из колонки, низкая концентрация РЗЭ.

На выходе из системы колонок фильтрат собирают отдельными фракциями. На рис. 5.2.3 показаны кривые вымывания раствором ЭДТА для случая разделения трех элементов. Первая волна соответствует выходу тербия, вторая - европия, третья - самария, что согласуется с убывающей прочностью комплексных соединений в ряду Tb-Eu-Sm.

Для регенерации ЭДТА растворы подкисляют до $\text{pH} = 0,5 + 1$.

При этом комплексные соединения лантаноидов разрушаются, и осаждается малорастворимая ЭДТА.

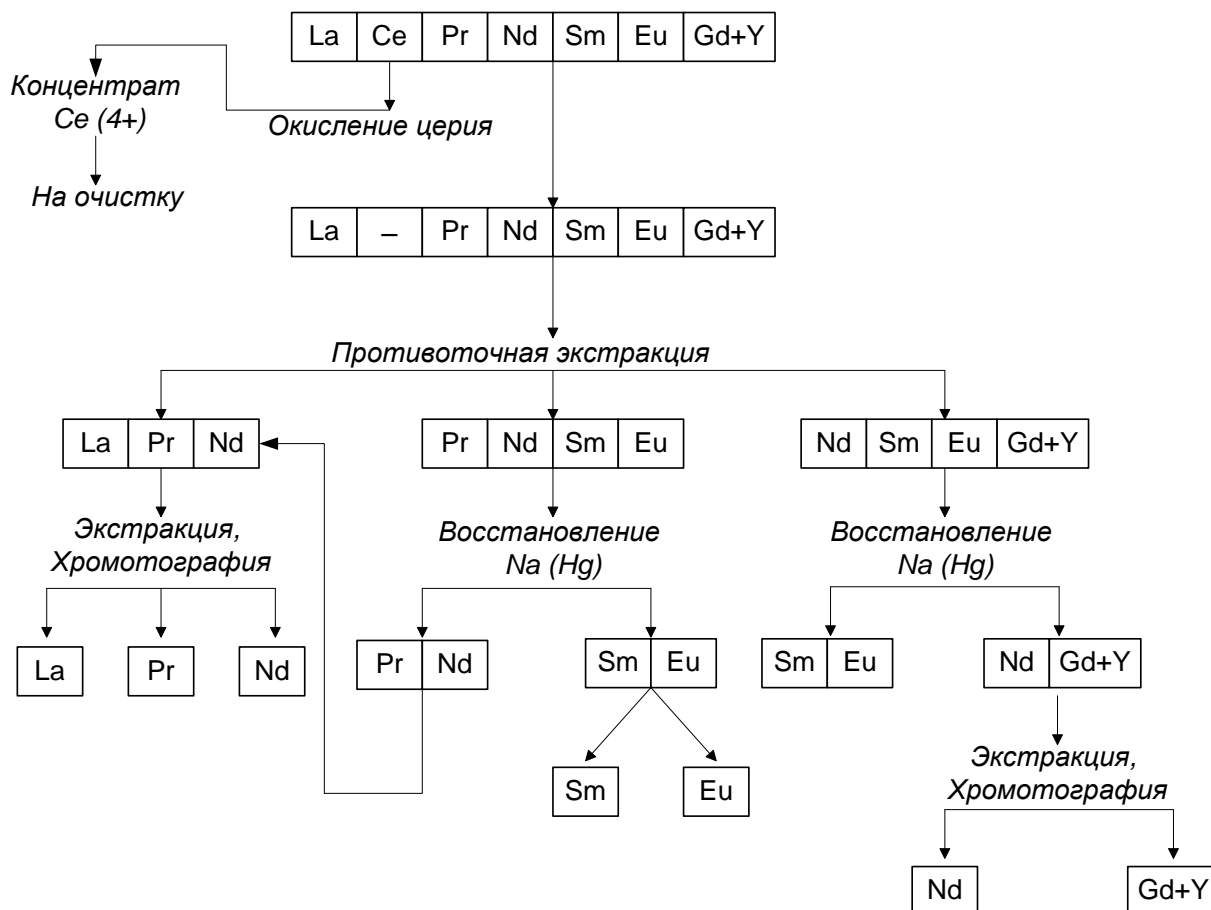


Рис. 5.2.3. Принципиальная схема разделения РЗЭ цериевой группы

Если начальная удельная загрузка (отношение массы сорбированной на смоле смеси разделяемых ионов к общей массе смолы) небольшая (ниже 5 % массы смолы), а общая длина колонок для разделения достаточно велика, то выходящие из колонки фракции фильтрата содержат только один из разделяемых лантаноидов.

Общие схемы полного разделения

Применяют различные схемы полного разделения РЗЭ, в которых сочетаются описанные методы. В качестве примера 5.2.3 приведена схема разделения элементов цериевой группы. На разделение обычно поступает смесь гидроксидов, очищенная от примесей других элементов. Первоначально из смеси может быть выделен церий методом окисления. Затем производят разделение методом противоточной экстракции на три фракции: легкие РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd), средние РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu) и фракцию, обогащенную гадолинием и элементами иттриевой группы (Nd,

Sm, Eu, Gd, Yb). Из второй и третьей фракций можно выделить самарий и европий восстановлением амальгамой натрия и разделить их, как описано выше. Разделение элементов в каждой из выделенных фракций проводят, используя методы экстракции и ионообменной хроматографии.

При разделении элементов иттриевой подгруппы методом экстракции выделяют иттрий (например, используя экстракцию в хлоридно-роданидной системе) и две фракции: Gd, Tb, Dy, и Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Дальнейшее разделение ведут с использованием экстракции (методы полного противотока или полупротивотока) и ионообменной хроматографии. Иттербий выделяют восстановлением из нитратных растворов амальгамой натрия.

Технология получения редкоземельных металлов

Ввиду высокой химической прочности соединений лантаноидов (оксидов, галогенидов) чистые металлы или их сплавы получают методами металлотермии или электролиза расплавленных сред.

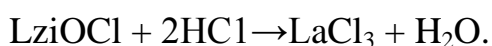
Исходные соединения для производства металлов.

Редкоземельные металлы преимущественно получают из безводных хлоридов или фторидов.

Получение хлоридов

Для получения хлоридов используют способы обезвоживания кристаллогидратов $R_3Э Cl_3 \cdot Lz_iH_2O$ (Lz_i -кристаллогидраты выделяемые в процессе выпаривания растворов) или "сухие" методы хлорирования оксидов.

С целью предотвращения образования оксихлоридов Lz_iOCl (в результате гидролиза) обезвоживание кристаллогидратов проводят в токе сухого хлористого водорода при 400 - 450 °С. В этом случае оксихлориды превращаются в хлориды:



Сухие методы основаны на взаимодействии оксидов РЗЭ с различными хлорирующими агентами: хлором в присутствии углерода, хлоридом аммония и хлористым водородом.

Хлор в присутствии углерода и CCl_4 реагирует с оксидами РЗЭ при 700 - 800 °С. При этом получают расплав хлоридов. Взаимодействие с хлоридом аммония протекает при 200-300°С:



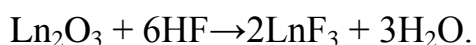
После окончания реакции отгоняют избыточный NH_4Cl нагреванием смеси в вакууме 66,5 - 267 Па при 300 - 320 °С. Безводные хлориды РЗЭ гигроскопичны. Ввиду этого при работе с ними необходимо исключить контакт материала с влажным воздухом и хранить хлориды в атмосфере инертного газа.

Получение фторидов

Фториды РЗЭ получают обезвоживанием гидратированных солей, осажденных из растворов или действием фтористого водорода на оксиды РЗЭ.

Фториды РЗЭ осаждают из азотнокислых или солянокислых растворов плавиковой кислотой. Некоторые РЗЭ (лантан, церий и др.) выделяются в виде полугидратов $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, другие (празеодим, неодим) - без кристаллизационной воды. При нагревании раствора с осадком фторидов с помощью инфракрасной лампы гидратированные фториды превращаются в безводные. Отфильтрованные и промытые спиртом осадки затем сушат при 400 °С в атмосфере сухого аргона. Полученные этим способом фториды содержат примесь оксифторидов LnOF . Исключить их образование можно сушкой в токе HF .

Более чистые фториды получают действием фтористого водорода на оксиды при 550 - 575 °С:



Фторирование таблеток оксидов проводят в трубе из никеля или сплава 70% Ni + 30% Cu, через которую навстречу потоку газа перемещаются лодочки с оксидами. Можно проводить фторирование оксидов в кипящем слое. Фториды, в отличие от хлоридов, мало гигроскопичны, что облегчает работу с ними.

Электролитическое получение редкоземельных металлов

Разработаны различные способы получения лантаноидов электролизом в расплавах солей. Среди них более распространен электролиз безводных хлоридов РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Этим способом в производственных масштабах получают преимущественно мишметалл (сплав церия, лантана, неодима и др.), а также церий, иногда лантан и неодим и другие металлы цериевой группы. В процессе электролиза эти металлы выделяются на катоде в расплавленном состоянии, поскольку они имеют сравнительно низкие точки плавления.

Среди электролитических способов наибольшее распространение получил электролиз расплава солей, особенно для получения мишметалла (Ce, La, Nd и др.)

Более сложно получение электролизом металлов группы иттрия из-за высоких температур давления металлов и высокой упругости паров галогенидов. Некоторое значение получил метод электролиза на ртутном катоде. С получением и дальнейшей переработкой амальгам РЗМ.

Более сложным оказалось получение электролизом металлов группы иттрия, которые, за исключением иттербия, имеют высокие точки плавления (от 1350 до 1700 °С). Проводить электролиз при столь высоких температурах (для получения на катоде жидкого металла) практически невозможно из-за испарения галоидных солей, а также трудностей с подбором материалов для ванны и электродов. В связи с этим металлы подгруппы иттрия не получают электролизом.

Электролиты для получения мишметалла или металлов цериевой группы большей частью содержат смесь 50% KCl + 50 % CaCl₂, отвечающую эвтектике с точкой плавления 660 °С, или смесь 50 % KCl + 50 % NaCl, плавящуюся при 658 °С.

Данный способ приобрел важнейшее промышленное значение для получения легкоплавких РЗЭ.

В промышленности осуществляется периодический процесс разложения хлоридов с добавлением LiCl, NaCl, KCl, иногда CaF₂ имеющих более высокое напряжение разложения (табл. 5.2.1).

Таблица 5.2.1

Напряжение разложения E₀ хлоридов некоторых РЗЭ и др. элементов

Соединение	CeCl ₃	LaCl ₃	NdCl ₃	PrCl ₃	LiCl ₃	NaCl	KCl
t, °С	738	783	800	737	650	877	768
E ₀ , В	2,1	1,66	1,55	1,45	3,58	3,35	3,41

Условия электролиза при получении некоторых РЗЭ цериевой группы

- Nd электролит
- NdCl₃-60%, 35% KCl, 5% CaF₂, катод - графит, i_к=4.7А/см², t=1000°С.

Выход по току 12-15%.

- Pr электролит
- 55% PrCl₃, 27% NaCl, 8% KCl; i_к=4А/см², t=800-850°С.

La электролит

- 50% LaCl₃, 50 % (3CaCl₂+2BaCl₂) i_к=3А/см², t=850°С.

В расплавах этих солей хлориды лантаноидов хорошо растворимы. Ванна содержит примерно 58 - 60% LnCl₃, остальное - хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Рекомендуются небольшие добавки фтористого кальция. Для получения мишметалла используют электролизеры различных конструкций. Одна из них приведена на рис. 5.2.4. Внутренняя

футеровка ванны - из огнеупорной керамики. Пространство между футеровкой и стальным кожухом заполнено теплоизолирующей засыпкой.

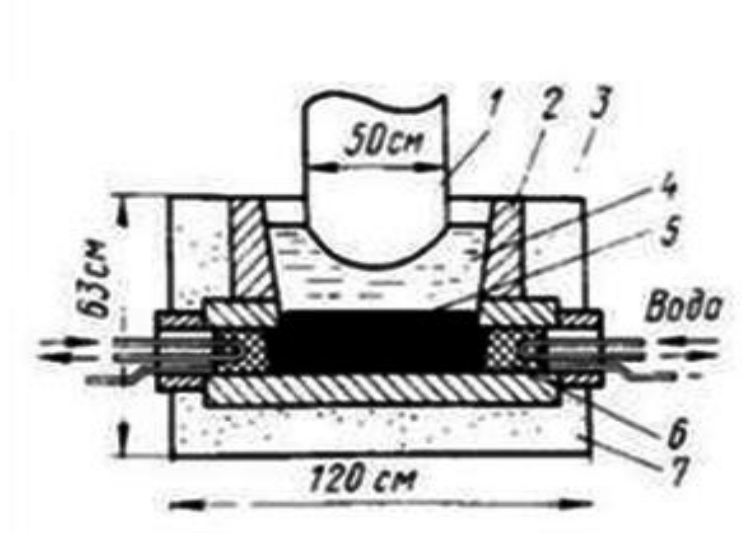


Рис. 5.2.4. Схема электролизной ванны для получения мишметалла:

1-графитовый анод; 2-огнеупорная керамика; 3-железный кожух; 4-электролит; 5-жидкий мишметалл; 6- железный катод; 7-теплоизоляционная засыпка.

Объем электролизера около 30 л. Графитовый анод подъемный. Расстояние между анодом и поверхностью расплавленного металла 30-35 мм. Первоначально расплавленный электролит заливается в тигель. Электролит поддерживается в расплавленном состоянии за счет джоулевого тепла. Напряжение на аноде 12-15 В, ток 2000-2200 А, катодная плотность тока 3 А/см². Температура 900-1000 °С.

У дна ванны введены водоохлаждаемые катоды. В центре - графитовый анод. Температуру электролита - 800 - 900 °С поддерживают за счет тепла, выделяющегося при прохождении тока через расплав.

Электролиз ведут при напряжении 10 - 15 В и силе тока 1000 - 2000 А (в зависимости от размера электролизера). Выход по току составляет примерно 50 - 70%.

Жидкий металл либо вычерпывают ковшом, либо выпускают все содержимое ванны в стальные изложницы, нагретые до 500 - 550 °С. После расслоения и остывания электролит возвращается в процесс.

Получаемый мишметалл или церий содержит 94 - 99 % суммы РЗЭ и ряд примесей: углерод, кальций, алюминий, до 1% кремния, 1,0 - 2,5 % железа и др.

Электролиз с получением амальгам РЗМ

Амальгамы получают электролизом растворов безводных хлоридов в абсолютном спирте на ртутном катоде.

Электролиз РЗ церриевой группы проводят при 0,05 А/см², V=35+70 В, t=70°С.

Получаемая амальгама содержит 1-3% РЗ металла.

Переработка амальгам

На первой стадии при 235°С отгоняется часть ртути. При этом содержание РЗЭ возрастает до 15%.

Окончательное разложение достигается дистилляцией ртути при 1000°С. Легкоплавкие РЗ металлы получают в виде слитков, тугоплавкие - в виде губки.

Конструкционные материалы Та, ВеО, MgO.

После заполнения тигля восстановленными РЗЭ ванна опрокидывается, и содержимое выливается в стальные изложницы, нагретые до 500-550°С.

При этом солевой расплав защищает металл от окисления.

После охлаждения слитка, остатки электролита состоящего в основном из LiCl, NaCl, KCl, растворяются в воде.

Получаемый металл содержит 94-99% РЗ. Выход по току около 50%, степень извлечения РЗЭ около 90% (табл. 5.2.2).

Таблица 5.2.2

Состав получаемых технических металлов

Технический металл	Содержание, %				
	Ce	Nd	Pr	Sm	La
1 л	<0,1	<0.1	<0.1	<0.1	99,9
Nd-Pr	1	78	15	2	4
Ce	97	0.9	0.5	0.1	1.5
Мишметалл из монацита	52	18	5	1	24

Чистоту металла можно повысить применением для изготовления электродов металлов, не взаимодействующих с лантаноидами (молибден и особенно тантал), использованием для футеровки тигля чистых оксидов магния и бериллия, а также проведением электролиза в атмосфере инертного газа.

Металлотермические способы получения лантаноидов из галогенидов

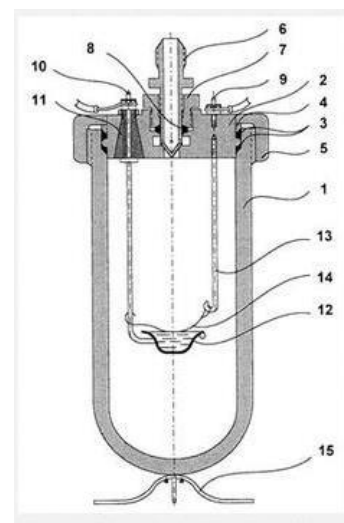
Металлотермическим восстановлением галогенидов можно получить все лантаноиды, за исключением самария, европия и иттербия, восстановление которых протекает только до низших галогенидов. Поэтому для получения этих лантаноидов разработаны способы их восстановления из оксидов лантаном или углеродом с вакуумной их возгонкой. Для восстановления фторидов и хлоридов лантаноидов используют преимущественно кальций. Кроме того, для производства тяжелых РЗМ и иттрия используют метод восстановления литием.

Восстановление галогенидов кальцием

Восстановление галогенидов кальцием необходимо проводить при температурах выше точек плавления лантаноидов, чтобы обеспечить выплавку металлического слитка. При этом шлак должен находиться в расплавленном состоянии. Это определяет обличия в условиях восстановления таких сравнительно легкоплавких металлов, как La, Ce, Pr,

Nd (температуры плавления 800 - 1050 °С) и металлов иттриевой группы, плавящихся в интервале 1350 - 1650 °С.

Восстановление хлоридов. Легкоплавкие лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd) можно получить восстановлением хлоридов и фторидов кальцием. Безводные хлориды этих элементов восстанавливают с получением металлов высокой чистоты в стальных герметичных стаканах (бомбах) небольшого размера, футерованных чистым оксидом магния или доломитовой смесью оксидов кальция и магния.



Кальций высокой чистоты (очищенный дистилляцией в вакууме) в форме зерен размером ~ 0,6 - 1 мм, взятый с избытком (~ 15 - 20%), перемешивают с хлоридом лантаноида в атмосфере сухого аргона в специальной камере. При проведении процесса в малых масштабах теплоты реакции недостаточно для обеспечения расплавления образующегося металла и шлака. С целью повышения термичности процесса в шихту добавляют в качестве подогревающей добавки иод (0,3 - 0,7 моля на 1 моль хлорида) и соответствующее количество кальция для образования CaI_2 (теплота образования CaI_2 538 кДж/моль).

Металлотермическое восстановление безводных галогенидов РЗЭ.

Получит РЗЭ иттриевой группы путем восстановления хлоридов довольно трудно. При температуре плавления РЗЭ (1350-1650°С) упругость пара CaCl_2 довольно высока. Поэтому их получают в герметичной аппаратуре (бомбах) способной выдерживать высокие давления.

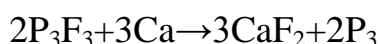
Герметично закрытую бомбу с шихтой нагревают до 700 °С для возбуждения реакции. Металлы получают в виде плотного слитка, хорошо отделяющегося от шлака, при среднем выходе 95 %.

Они содержат около 2 % кальция, который удаляется переплавкой металла в вакууме в тиглях из оксида магния, оксида бериллия или тантала.

В случае необходимости ведения восстановления выше 1200 °С (например, для гадолиния) тигли из оксида магния непригодны. Наиболее инертным материалом по отношению к лантаноидам является тантал, практически не реагирующий с большей частью этих металлов вплоть до 1500 - 1600 °С.

Металлотермическое восстановление безводных галогенидов РЗЭ

В качестве восстановителя используют кальций. Исторически в качестве исходных соединений использовались фториды, как менее гигроскопичные.



Кальций, очищенный вакуумной дистилляцией, берут с 10%-ным избытком.

Технология восстановления: в танталовый тигель загружают шихта, закрывается танталовой перфорированной крышкой, помещается в индукционную вакуумную печь.

Восстановление ведут в сварном танталовом тигле, закрытом дырчатой крышкой, в атмосфере аргона. Тигель нагревают токами высокой частоты (в шихту не добавляют подогревающей добавки). Металлы плотно пристаю к танталу и приходится механически отделять от них танталовую оболочку. В целях экономии тантала тигли изготавливают из тонких листов толщиной 0,02 - 0,06 мм.

Восстановление фторидов. Для получения тугоплавких лантаноидов (Тб, Ду, Но, Ер, Ту, Лу, У) способ восстановления хлоридов непригоден. Основное затруднение состоит в высоком давлении пара хлоридов РЗЭ при 1500 - 1600 °С, необходимых для получения слитков. Более высокие точки кипения, чем хлориды, имеют фториды лантаноидов. Кроме того, фториды имеют преимущество перед хлоридами в том отношении, что они мало гигроскопичны.

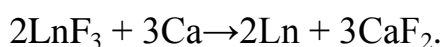
Температуру медленно поднимают до 600°С для дегазации шихты, далее печь заполняют аргоном до 500 мм.рт. ст.

Реакцию заканчивают при температуре несколько выше температуры плавления CaF_2 , (выше 1418°C), для лучшего разделения металла и шлака.

Металл тяжелых РЗЭ получается в виде губки чистотой 97-99%.

Легкие РЗЭ имеющие температуру плавления в пределах $800-1050^\circ\text{C}$ получают в виде слитка.

Восстановление фторидов кальцием проводят в танталовых тиглях в атмосфере аргона. Кальций и фторид РЗЭ смешивают при возможно меньшем контакте с атмосферой. В шихту вводят кальций с избытком 10% против необходимого для реакции восстановления:



Шихту набивают в предварительно дегазированный нагреванием в вакууме танталовый тигель, который ставят в кварцевую трубу вакуумной индукционной печи. Для удаления газов из шихты тигель медленно нагревают в вакууме до 600°C . При этой температуре впускают чистый аргон до давления $66,5$ кПа (500 мм рт.ст.) и продолжают нагрев до температуры, при которой начинается активное взаимодействие фторида с кальцием. Эта температура в зависимости от получаемого металла составляет $800 - 1000^\circ\text{C}$. Хотя реакция экзотермическая, но тепла не хватает для достижения необходимой конечной температуры и нагрев продолжается. Чтобы получить хороший выход в слиток, температура в конце процесса должна быть выше температуры плавления металла и шлака (точка плавления CaF_2 1418°C). Для легких РЗЭ, а также гадолиния, тербия и диспрозия достаточна температура 1450°C , для более тугоплавких РЗЭ - на 50°C выше точки их плавления.

После охлаждения металл легко отделяется от шлака. Основная примесь - кальций - удаляется переплавкой металла в вакууме.

В настоящее время более распространено получение РЗЭ путем восстановления хлоридов. Этим методом получают более чистый металл.

Основная трудность - получение безводных хлоридов, не содержащих оксихлоридов.

По достижении температуры активного взаимодействия реакция заканчивается за несколько минут; затем максимальную температуру поддерживают в течение 15 мин для хорошего отделения металла от шлака. В этих условиях выход металла в слиток достигает 97 - 99%. После охлаждения хрупкий шлак легко отделяется от слитка. Основная примесь в слитке - кальций, содержание которого составляет 0,1 - 2%. Для его удаления слиток плавят в вакууме в том же танталовом тигле.

Восстановление хлоридов проводят в танталовых тиглях с избытком кальция 10% в атмосфере аргона при температуре 500-600°С для РЗЭ церриевой группы. Количество теплоты выделяющейся в процессе восстановления недостаточно для расплавления РЗ. (температура плавления РЗЭ церриевой группы 800- 1050°С). Поэтому для увеличения термичности в шихту вводят добавку йода



Введение йода кроме этого снижает температуру плавления шлака за счет образования эвтектики $CaCl_2 < CaI_2$

Содержание тантала в легких лантаноидах (от лантана до неодима) составляет 0,02 - 0,03 %, в тяжелых лантаноидах 0,1 - 0,5 %. Содержание других примесей, %: Ca- 0,01 %; N - 0,005; O - 0,1 - 0,03; C - 0,0075; F - 0,005.

С целью увеличения количества единовременно получаемого металла можно проводить процесс с догрузкой шихты в танталовый тигель по мере того, как шихта реагирует и плавится.

Литиетермический способ восстановления РЗМ из хлоридов.

Метод используют для получения тяжелых РЗМ, иттрия, имеющих высокие точки кипения.

Все щелочные металлы восстанавливают РЗМ из их хлоридов, однако литий обладает преимуществом по сравнению с натрием и калием - более высокой температурой кипения (у лития, натрия и калия $t_{\text{кип}}$ равны 1370, 833 и 760 °С соответственно).

Полное восстановление хлоридов литием происходит при 800 –1000 °С. При этом тяжелые РЗМ и иттрий находятся в твердом состоянии, что является преимуществом по сравнению с кальциетермическим способом. Поскольку LiCl плавится при 614 °С, его можно удалить сливом с последующей вакуумной сепарацией оставшегося в губчатом металле хлорида (у LiCl $t_{\text{кип.}} = 1380$ °С).

Описаны различные варианты литиетермического восстановления хлоридов РЗМ. Для получения металла технической чистоты применяют способ прямого взаимодействия жидкого лития с двойной солью $3\text{KCl} \cdot \text{LnCl}_3$ (соли с YCl_3 , YbCl_3 , TbCl_3 и LnCl_3 имеют точки плавления 780, 825, 810 и 816 °С соответственно). Двойной хлорид в виде кусков помещают в ниобиевый стакан, устанавливаемый в стальной реактор. Герметизированный реактор вакуумируют и заполняют аргоном. Реактор нагревают до 200 °С, затем из бачка- плавильника в реактор подают жидкий литий ($t_{\text{пл}} = 180,5$ °С). Вследствие экзотермичности реакции происходит разогрев реагирующих веществ до 700 °С. Образующийся жидкий LiCl с помощью вакуумного сифона сливают в изложницу.

Оставшийся хлорид (~ 20 %) удаляют вакуумной сепарацией. После охлаждения реторты во избежание возгорания губки РЗМ выдерживают в атмосфере технического аргона для пассивирования поверхности (образование пленки оксида в результате взаимодействия с примесью кислорода в аргоне).

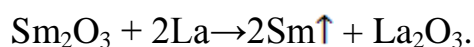
Металл после переплавки в дуговой печи содержит, % (по массе): O - 0,3 - 0,4; Cl- 0,01; C - 0,02; Fe- 0,01 - 0,03; Nb - 0,001.

Восстановление самария, европия и иттербия из оксидов

Выше сказано, что самарий, европий и иттербий не удается получить восстановлением из галогенидов вследствие того, что процесс протекает только до образования дихалькогенидов. Эти металлы получают восстановлением из оксидов лантаном или углеродом.

Лантанотермический метод

Восстановление оксидов самария, европия и иттербия лантаном проводят в вакууме с одновременной дистилляцией образующихся металлов, которые имеют более высокое давление пара, чем лантан:



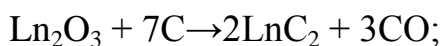
По одному из описаний, восстановление ведут в высоком танталовом тигле, в верхней части которого установлен охлаждаемый воздухом медный конденсатор (для предотвращения загрязнения медью поверхность конденсатора покрывают тонким слоем оксида получаемого металла, для обмазки используют суспензию оксида в спирте). Смесь оксида с лантановой стружкой (взятой с избытком - 20%) помещают в танталовый тигель, нижнюю часть которого нагревают в вакуумной индукционной печи до 1400 °С. В процессе нагрева поддерживают вакуум не ниже $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Начало возгонки сопровождается резким падением давления (до $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па), так как испаряющиеся металлы активно поглощают остаточные газы. Конденсацию ведут при 300 - 400 °С. В этом случае металл получается в форме крупнокристаллической корки. При более низких температурах образуется порошкообразный металл.

Получаемые самарий, европий и иттербий практически не содержат тантала и лантана. Содержание примесей С, N, О и Н не превышает 0,01 %. Вместо лантана в качестве восстановителя можно использовать церий или мишметалл.

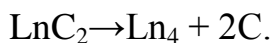
Карбагермический способ

Способ включает две стадии:

- восстановление Ln_2O_3 углеродом при 1600 – 1700 °С с получением карбида:



- диссоциацию карбида в вакууме с возгонкой лантаноида:



Метод применяют для получения самария, европия и иттербия, которые отличаются относительно низкими температурами кипения (1900, 1400 и 1430 °С соответственно).

Процесс ведут в графитовом тигле, куда загружают брикетированную смесь оксида с углеродом (сажей), взятым с 10 %-ным избытком. Тигель помещен в вакуумную печь, нагрев индукционный.

Первую стадию ведут при разрежении в печи 13,3 Па при 1600-1700 °С, выдерживая шихту при этой температуре ~3 ч. В результате получают карбид лантаноида. Вторую стадию проводят при остаточном давлении 0,13 Па и температуре 1600-1900 °С. В результате диссоциации карбида самарий летит и осаждается на охлаждаемом конденсаторе, изготовленном из тантала или молибдена. Полученный этим методом самарий содержит, %: С - 0,05; О - 0,1; Н - 0,035, N < 0,1.

Очистка редкоземельных металлов дистилляцией.

Рафинирование редкоземельных металлов, полученных одним из описанных способов, можно осуществить дистилляцией в вакууме. Этот метод эффективен для очистки тугоплавких металлов иттриевой группы и самого иттрия.

Металл помещают в танталовый тигель, соединенный с танталовым конденсатором. Тигель с конденсатором помещают в кварцевую трубу, соединенную с вакуумной системой. Тигель нагревают с помощью индуктора. Плавка ведется при вакууме 0,0013 Па. При плавке диспрозия, гольмия, эрбия поддерживают температуру в тигле 1600-1700 °С, конденсатора - 900—1000 °С. Для более тугоплавких металлов — иттрия, тербия, лютеция - 2000-2200 °С и 1300-1400 °С соответственно.

Применение РЗЭ в различных отраслях промышленности.

Редкоземельные элементы (в виде металлов, сплавов и химических соединений) нашли применение в различных отраслях техники: черной металлургии, производстве стекла и керамики, атомной, электроосветительной, телевизионной и лазерной технике, химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Возможности их использования далеко не исчерпаны и расширяются по мере исследования свойств лантаноидов, их сплавов и соединений.

Лантаноиды и лантан применяют как добавки к сталям, чугунам и другим сплавам для улучшения механической стойкости, коррозионной устойчивости и жаропрочности. Используют лантаноиды и лантан для получения специальных сортов стекла, в атомной технике. Соединения лантана, а также лантаноидов используют для изготовления лаков и красок, светящихся составов, в производстве кожи, в текстильной промышленности, в радиоэлектронике для изготовления катодов. Соединения лантаноидов применяются в лазерах.

Черная и цветная металлургия. Присадки РЗМ применяют в производстве стали, чугуна и сплавов цветных металлов. В этой области главным образом используют ферроцерий или сплав лантаноидов (мишметалл) с преобладающим содержанием церия или церия и лантана.

Добавки РЗМ повышают качество нержавеющей, быстрорежущих, жаропрочных сталей, кремнистых сталей для электротехнических целей.

Присадки РЗМ применяют также для повышения качества чугуна (улучшение литейных качеств, горячей ковкости, повышение сопротивления окислению и прочности).

Сплавы железа с высоким содержанием металлов цериевой группы (70 - 75% РЗМ и 25 - 30% Fe)- пирофорны и находят широкое применение для изготовления кремней для зажигалок, а также для пиротехнических составов. Для этих же целей применяют мишметалл или его сплав с оловом и магнием.

Добавки РЗМ к различным сплавам алюминия и магния увеличивают их прочность при высоких температурах. Магниевого сплавы этого типа содержат присадки от 0,5 до 4 % Zn, 0,6- 0,7% Zr и 1,25 -2,75% РЗЭ.

Производство стекла и керамики. Стекольная промышленность - один из крупных потребителей РЗЭ. Так, стекло с добавкой 2-4% Ce_2O_3 служит для изготовления защитных очков при стеклодувных и сварочных работах. Стекло не пропускает ультрафиолетовые лучи. Стекло, содержащее церий, оказалось устойчивым (не тускнеет) под действием радиоактивных излучений.

Стекольная и керамическая промышленность

Окраска стёкол:

- CeO_2 – жёлтый
- Nd_2O_3 – красный
- Pr_2O_3 – зелёный

Полировка стекол



Керамика:

- высокотемпературные тигли
- тигли, прозрачные для ИК-лучей

Оксиды некоторых лантаноидов используют в производстве оптического стекла, а также для обесцвечивания стекла и его окраски.

Широкое применение оксиды лантаноидов нашли в оптической промышленности в качестве абразива для полировки стекла. Для этой цели преимущественно используют диоксид церия (под названием "полирит") в виде порошков различной крупности, регулируемой температурой прокалывания.

В керамике оксиды РЗЭ используют для окраски фарфора, глазурей и эмалей и придания им непрозрачности.

Атомная техника. Для атомной техники наибольший интерес представляют лантаноиды с высоким сечением захвата тепловых нейтронов - гадолиний, самарий, европий.

Ядерная техника

- **регулирующие стержни (сплав Ag-Cd-Eu);**
- **сплавы для защиты от излучений;**
- **портативные рентгеновские аппараты;**
- **радиоизотопные источники энергии (РИТЭГ).**



The complex block contains three images. On the left, a hand is shown holding a vertical control rod. In the center is a schematic diagram of a GPMS-RTG (General Purpose Manned Space Radioisotope Thermoelectric Generator) with various components labeled, including the heat source, thermopiles, and electrical output terminals. On the right is a photograph of a physical RTG unit, showing its cylindrical shape and various external components.

Оксиды этих металлов входят в состав регулирующих стержней и защитных керамических покрытий, используемых в ядерных реакторах и атомных двигателях. Наиболее пригоден для этих целей европий, так как у него имеется пять изотопов, поглощающих нейтроны.

Магнитные сплавы и материалы. Некоторые интерметаллиды РЗЭ, например YCo_5 и $SmCo_5$, являются магнитными материалами с высоким значением произведения индукции на максимальную напряженность магнитного поля. Эта величина для $SmCo_5$ 40290 Тл* А/м (5,1 млн. Гс* Э).

Самариево-кобальтовые магниты превосходят другие распространенные материалы (сплавы Fe-Ni-Co-Al, ферриты бария и стронция и др.) в 2 - 4 раза по величине магнитной энергии на единицу объема и в 5 - 10 раз по величине коэрцитивной силы.

Железо-редкоземельные гранаты $3Ln_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ (в частности, железо-иттриевые) обладают ферромагнитными свойствами и одновременно являются полупроводниками и диэлектриками. Их используют в высокочастотной технике, в частности в микроволновых передатчиках и других электронных приборах.

Цветное телевидение. Использование РЗЭ в качестве люминофоров для кинескопов цветных телевизоров вызвало значительный рост их производства в последние годы. На основе ортованадата иттрия, активированного европием, создан красный люминофор, на основе тербия - зеленый. Разрабатывают люминофоры голубого цвета.

Лазерная техника. РЗЭ широко используют в различных классах лазеров (на твердых кристаллах, жидкостных и др.). Применяют в качестве основы материалов или как активирующие вещества. Известны оптические квантовые генераторы, в которых используют растворы хелатов РЗЭ. В качестве основы лазеров можно применять CeF_3 и оксиды РЗЭ (La, Y, Gd, Ce). Разработаны и широко используются лазеры на основе Y - Fe, Y - Al, гранатов, легированных неодимом.

Электривакуумная и рентгеновская техника и радиотехника. В электривакуумной технике РЗЭ используют в составе нераспыляющихся поглотителей газов (геттеров).



Оксид неодима применяют в электронных приборах как диэлектрик с малым коэффициентом линейного расширения.

Важное применение нашел изотоп туллия ^{170}Tm для изготовления портативных генераторов мягких рентгеновских лучей медицинского

назначения и для дефектоскопии, заменяющих громоздкую рентгеновскую аппаратуру.

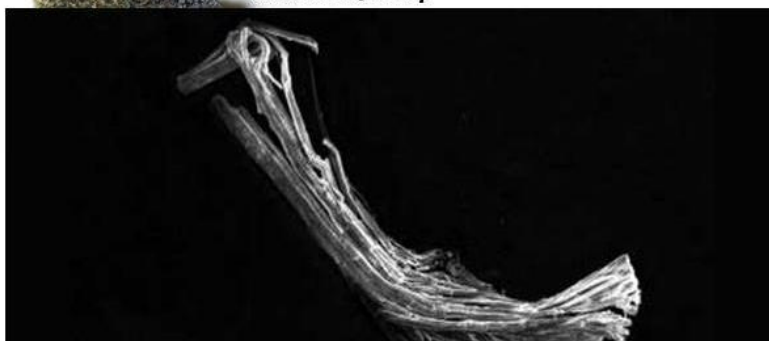
Изотоп прометия ^{147}Pm (период полураспада 2,7 года) применяют для изготовления "атомных микробатарей", в которых мягкое β -излучение прометия превращается в электроэнергию.

Электроосветительная техника. В этой области давно применяют фториды РЗЭ для изготовления угольных электродов прожекторов и кинопроекторных осветителей в целях увеличения интенсивности свечения. Фториды (преимущественно CeF_3) вводят в состав массы для центральной части электрода (фитиля).



Интерметаллид LaNi_5 — перспективный аккумулятор.

Микроскопические волокна-интерметаллиды по строению напоминают электрические кабели с многослойной оболочкой (фото Andrea Hoffmann/TUM)



Химическая и легкая промышленность. Соединения РЗЭ применяют для изготовления лаков, красок и светящихся составов (люминофоров); катализаторов при синтезе аммиака, крекинге нефти и для окислительных

процессов в органической химии; производстве химических реактивов для аналитической химии и фотореагентов.

Сельское хозяйство. Соединения РЗЭ применяют в сельском хозяйстве в качестве инсектофунгицидов (препараты для борьбы с вредителями) и микроудобрений, ускоряющих рост растений.

Вопросы:

Опишите сернокислотный способ переработки РЗЭ?

Опишите щелочной способ переработки РЗЭ?

Назовите основные способы разделения РЗЭ?

Каким образом получают концентраты РЗЭ?

Охарактеризуйте строение электролизера?

Каким образом получают РЗЭ электролитическим способом?

В каких отраслях промышленности применяются РЗЭ?

5.3. Химическая технология скандия. Нахождение в природе. Физико-химические свойства. Извлечение и применение скандия и его соединений

План:

История открытия

Физико-химические свойства

Извлечение и применение

Sc	21
СКАНДИЙ	
44,956	9
3d ¹ 4s ²	8
	2

Открытие экабора произошло еще при жизни Д.И. Менделеева, в 1879 г. Шведский химик Ларе Фредерик Нильсон, работая над извлечением редкоземельного элемента иттербия, обнаружил новую «редкую землю». Ее свойства поразительно совпадали со свойствами «открытого на кончике пера» экабора.

В честь Скандинавии Нильсон назвал этот элемент скандием.

Однако вещество, полученное шведским ученым, еще не было достаточно чистым. И Нильсон, и его современники, и многие химики последующих лет не смогли отделить этот редкий и рассеянный элемент от бесчисленных примесей.

Сравнительно чистый металлический скандий (94...98%) был получен лишь в 1937 г.

Почти полвека потратили ученые на выделение элемента №21. Почему это произошло? Содержание скандия в земной коре составляет $2,2 \cdot 10^{-3}\%$. Это значит, что в земле его немного меньше, чем свинца, но почти в 500 раз больше, чем ртути. Однако и ртуть, и свинец имеют собственные руды; в состав некоторых минералов они входят в количестве до нескольких процентов, а скандий распределен по земной поверхности так, будто природа решила сделать его вездесущим, но неуловимым.

Скандий (химический символ — Sc; лат. *Scandium*) — элемент третьей группы (по старой классификации — побочной подгруппы третьей группы), четвертого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 21. Простое вещество скандий — лёгкий металл серебристого цвета с характерным жёлтым отливом. Существует в двух кристаллических модификациях: α -Sc с гексагональной решёткой типа магния, β -Sc с кубической объемно-центрированной решёткой, температура перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1336 °C. Относится к редкоземельным элементам.

Геохимия и минералогия

Среднее содержание скандия в земной коре — 10 г/т. Близки по химическим и физическим свойствам к скандию иттрий, лантан и лантаноиды. Во всех природных соединениях скандий, так же, как и его аналоги алюминий, иттрий, лантан, проявляет положительную валентность, равную трём, поэтому в окислительно-восстановительных процессах он

участия не принимает. Скандий является рассеянным элементом и входит в состав многих минералов.

Собственно скандиевых минералов известно 2: тортвейтит ($(Sc, Y)_2 Si_2 O_7$ ($Sc_2 O_3$ до 53,5 %) и стерреттит (кольбекит $Sc[PO_4] \cdot 2H_2O$ ($Sc_2 O_3$ до 39,2 %)). Относительно небольшие концентрации обнаружены примерно в 100 минералах.

В связи с тем, что по свойствам скандий близок к Mg, Al, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , TR (редкоземельным элементам), Hf, Th, U, Zr, главная масса его рассеивается в минералах, содержащих эти элементы. Имеет место изовалентное замещение скандием элементов группы TR, особенно в существенно иттриевых минералах (ксенотим, ассоциация Sc — Y в тортвейтите и замещение Al в берилле). Гетеровалентное замещение скандием Fe^{2+} и магния в пироксенах, амфиболах, оливине, биотите широко развито в основных и ультраосновных породах, а замещение циркония — в поздние стадии магматического процесса и в пегматитах.

В процессе формирования магматических пород и их жильных производных скандий в главной своей массе рассеивается преимущественно в темноцветных минералах магматических пород и в незначительной степени концентрируется в отдельных минералах постмагматических образований. Наиболее высокие (30 г/т $Sc_2 O_3$) концентрации скандия приурочены к ультраосновным и основным породам, в составе которых ведущую роль играют железо-магнезиальные минералы (пироксен, амфибол и биотит). В породах среднего состава среднее содержание $Sc_2 O_3$ 10 г/т, в кислых — 2 г/т. Здесь скандий рассеивается также в темноцветных минералах (роговой обманке, биотите) и устанавливается в мусковите, цирконе, сфене. Концентрация в морской воде — 0,00004 мг/л.

Основные минералы-носители скандия

Флюорит (до 1 % $Sc_2 O_3$), касситерит (0,005—0,2 %), вольфрамит (0—0,4 %), ильменорутил (0,0015—0,3 %), торинит (0,46 % $Sc_2 O_3$),

самарскит (0,45 %), виикит (1,17 %), ксенотим (0,0015—1,5 %), берилл (0,2 %), бацит (скандиевый берилл, 3—14,44 %).

САМАРСКИТ		КСЕНОТИМ	
Формула	$(Y,Er...)_4(Nb,Ta)_8O_{21}$	Формула	YPO_4
Содержание:		Содержание:	
Y_2O_3	6–15%	Y_2O_3	55,2–60%
La_2O_3	0,3–1,0%		
Er_2O_3	2–13%	Примеси	ThO ₂ , UO ₂ до 5%; ZrO ₂ до 3%; Ce, Er и др.
$(Pr,Nd)_2O_3$	0,7–4,2%	Плотность	4,45–4,6 г/см ³
Ce_2O_3	0,25–3,8%	Твёрдость	4,5 по шкале Мооса
Примеси	Nb ₂ O ₅ 27,7–46,8%; Ta ₂ O ₅ 1,8–27,0%; UO ₂ 4–16%; ThO ₂ 0–4%;		
Плотность	5,6–5,8 г/см ³		
Твёрдость	5–6 по шкале Мооса		

Месторождения

Самые значительные месторождения тортвейтита (минерала, наиболее богатого скандием) расположены на Мадагаскаре и в Норвегии.

Мировые ресурсы скандия

Скандий является рассеянным литофильным элементом (элемент горных пород), поэтому для технологии добычи этого элемента важно полное извлечение его из перерабатываемых руд и по мере развития металлургии руд-носителей скандия, его ежегодный объём добычи будет возрастать. Ниже приведены основные руды-носители и масса выделяемого из них попутного скандия:

- бокситы — 71 млн тонн переработки в год, содержат попутный скандий в объёме 710—1420 тонн;
- урановые руды — 50 млн тонн в год, попутный скандий 50—500 тонн в год;
- ильмениты — 2 млн тонн в год, попутный скандий 20—40 тонн в год;
- вольфрамиты — попутный скандий около 30—70 тонн в год;
- касситериты — 200 тысяч тонн в год, попутный скандий 20—25 тонн в год;
- цирконы — 100 тысяч тонн в год, попутный скандий 5—12 тонн в год.

Всего известно более сотни скандий-содержащих минералов, собственные его минералы (тортвейтит, джервисит) очень редки.

Скандий присутствует в каменном угле, и для его добычи можно вести переработку доменных чугунолитейных шлаков, которая была начата в последние годы в ряде развитых стран.

Производство и потребление

Следует учесть колоссальные ресурсы скандия в России и странах СНГ (данные по добыче весьма разрозненны, но объёмы добычи, по оценкам независимых специалистов, равны или превышают официальную мировую добычу). В целом, по оценкам независимых специалистов, в настоящее время основными продуцентами скандия (оксида скандия) являются Россия, Китай, Украина и Казахстан.

Публикуемые в печати объёмы скандия/оксида скандия в США, Японии, Франции — это в большей степени вторичный металл и металл, закупленный на мировом рынке. В определённой степени в ближайшие годы ожидается значительный объём поступлений скандиевого сырья из Австралии, Канады, Бразилии.

Следует также отметить, что запасы редкоземельного сырья в Монголии, содержащего скандий, это также перспективный источник скандия для скандиевой промышленности и развития металлургии скандия.

Скандий смело можно назвать металлом XXI века и прогнозировать резкий рост его добычи, рост цен и спрос в связи с переработкой огромного количества каменных углей (особенно переработка каменных углей России) на жидкое топливо. Последние пять лет цены на металлический скандий на мировом рынке колеблются от 12 до 20 тыс. долл. за один кг (время от времени наблюдаются резкие скачки цен на скандий и его оксид, мало объяснимые с точки зрения специалистов) (табл. 5.3.1).

Таблица 5.3.1

В 1988 году производство оксида скандия в мире составило:

Страна	Объём добычи, не менее, кг/год
Китай	50

Франция	100
Норвегия	120
США	500
Япония	30
Казахстан	700
Украина	610
Россия	958

Изотопы

Скандий-46 – один из десяти искусственных радиоактивных изотопов элемента №21. Другие радиоизотопы скандия практического применения пока не нашли. Природный скандий состоит из единственного изотопа – скандия-45.

Радиоактивный изотоп ^{46}Sc (период полураспада 83,83 сут) используется в качестве «метки» в нефтеперерабатывающей промышленности, для контроля металлургических процессов и лечения раковых опухолей.

Изотоп скандий-47 (период полураспада 3,35 сут) является одним из лучших источников позитронов. Известно 12 искусственных изотопов скандия.

Физические свойства

Скандий — лёгкий металл серебристого цвета с характерным жёлтым отливом. Существует в двух кристаллических модификациях: α -Sc с гексагональной решёткой типа магния ($a=3,3085 \text{ \AA}$; $c=5,2680 \text{ \AA}$; $z=2$; пространственная группа $P6_3/mmc$), β -Sc с кубической объемно-центрированной решёткой, температура перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1336 °С, ΔH перехода 4,01 кДж/моль. Температура плавления 1541 °С, температура кипения 2837 °С. Скандий — мягкий металл, с чистотой 99,5 % и выше (в отсутствие O_2) легко поддается механической обработке.

Скандий



Внешний вид простого вещества

Умеренно мягкий, лёгкий редкоземельный металл
серебристого цвета с жёлтым отливом



Свойства атома

Название, символ, номер	Скандий / Scandium (Sc), 21
Атомная масса (молярная масса)	44,955912(6) а. е. м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Радиус атома	162 пм

Химические свойства

Ковалентный радиус	144 пм
Радиус иона	(+3e) 72,3 пм
Электроотрицательность	1,36 (шкала Полинга)
Электродный потенциал	0
Степени окисления	3
Энергия ионизации (первый электрон)	630,8 (6,54) кДж/моль (эВ)

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность (при н. у.)	2,99 г/см ³
Температура плавления	1 814 К
Температура кипения	3 110 К
Уд.теплота плавления	15,8 кДж/моль
Уд.теплота испарения	332,7 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	25,51 Дж/(К·моль)
Молярный объём	15,0 см ³ /моль

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки	гексагональная (α -Sc)
Параметры решётки	a=3,309 c=5,268 (α -Sc)
Отношение c/a	1,592

Прочие характеристики

Теплопроводность	(300 К) 15,8 Вт/(м·К)
Номер CAS	7440-20-2

Химические свойства

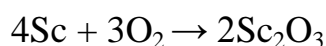
Химические свойства скандия похожи на таковые у алюминия. В большинстве соединений скандий проявляет степень окисления +3. Компактный металл на воздухе покрывается с поверхности оксидной плёнкой. При нагревании до красного каления реагирует с фтором, кислородом, азотом, углеродом, фосфором. При комнатной температуре реагирует с хлором, бромом и иодом. Реагирует с разбавленными сильными кислотами; концентрированными кислотами-окислителями и HF пассивируется. Реагирует с концентрированными растворами щелочей.

Ион Sc³⁺ бесцветный диамагнитный, координационное число в водных растворах — 6. Как и в случае алюминия, гидроксид скандия амфотерен и растворяется как в избытке кислот, так и в избытке щелочей; с разбавленным

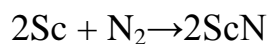
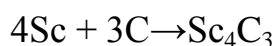
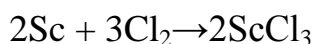
раствором аммиака не реагирует. Хлорид, бромид, иодид и сульфат скандия хорошо растворимы в воде, раствор имеет кислую реакцию вследствие частичного гидролиза, при этом гидратация безводных солей сопровождается бурным выделением тепла. Фторид и фосфат скандия в воде не растворимы, но фторид растворяется в присутствии избытка фторид-ионов с образованием ScF_6^{3-} . Карбид, нитрид, фосфид, сульфид и карбонат скандия водой нацело гидролизуются. Органические соединения скандия термически относительно устойчивы, но бурно реагируют с водой и воздухом. Они построены в основном при помощи σ -связей Sc-C и представлены алкильными производными и полимерными циклопентадиенидами.

Известны также соединения с низшими степенями окисления скандия (+2, +1, 0). Одно из простейших — тёмно-синее твёрдое вещество CsScCl_3 . В этом веществе представлены связи между атомами скандия. Моногидрид скандия ScH наблюдался спектроскопически в условиях высоких температур в газовой фазе. Также низшие степени окисления скандия обнаружены в металлоорганических соединениях.

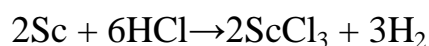
При хранении на воздухе тускнеет, покрываясь плёнкой оксида:



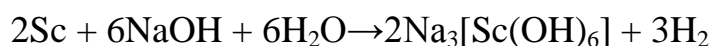
Вступает в реакцию с галогенами: сера, углерод, азот, хлор.



Реагирует с растворами кислот:



Медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с выделением водорода и образованием гидроксоскандиатов:



С металлами I, II, VII, VIII побочных подгрупп и II, III, IV, V главных подгрупп Периодической системы элементов скандий образует интерметаллические соединения типа ScMe, Sc₂Me, ScMe₂, ScMe₃ и другие.

Элементы III, IV, V и VI побочных подгрупп образуют со скандием эвтектики или области несмешиваемости в жидком состоянии, проявляется растворимость в твердом состоянии.

Свойства соединений скандия

Скандий образует соединения, отвечающие степени окисления элемента +3. Другие степени окисления нехарактерны для скандия.

Оксид и гидроксид скандия. Оксид Sc₂O₃ — белое вещество, образующееся при окислении скандия кислородом, термическом разложении гидроксида, карбоната, оксалата, сульфата, нитрата скандия. $t_{\text{пл}} = 2480$ °С, плотность 3,86 г/см³. В воде малорастворим. Хорошо растворяется в концентрированных минеральных кислотах.

Гидроксид скандия Sc(OH)₃ — аморфное соединение. Осаждается действием на растворы солей скандия растворами аммиака или щелочей; рН начала выделения 4,9. Растворим и растворах щелочей, карбонатов аммония, щелочных металлов; растворимость резко снижается в присутствии малорастворимых гидроксидов железа, марганца и др.

Карбонат скандия. Для скандия характерно образование основных карбонатов [Sc(OH)_m]₂(CO₃)_{3-m} · 3H₂O, растворимых в растворах (NH₄)₂CO₃ и Na₂CO₃ лучше, чем аналогичные соединения РЗЭ.

Нитрат скандия Sc(NO₃)₃ · 4H₂O — хорошо растворимая соль; растворимость в воде: 61,27% (при 15 °С), 67,60% (при 50 °С).

Сульфат скандия Sc₂(SO₄)₃ образует гидраты с 2; 4; 5 и 6 молекулами воды. Растворимость в воде 28,53% (при 25 °С). С сульфатами щелочных металлов образует соединения Me[Sc(SO₄)₂], или K₃(Sc(SO₄)₃) в 20 раз менее

растворим в растворе K_2SO_4 , чем аналогичные соединения элементов иттриевой подгруппы РЗЭ.

Фосфат скандия $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ — малорастворим, получается действием на водный раствор солей скандия фосфорной кислоты.

Оксалат скандия $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n \approx 3; 4; 5; 6; 18$) образуется при действии щавелевой кислоты на нейтральные или слабокислые растворы солей скандия. Малорастворим, $Sc_2(C_2O_4)_3 = 10^{-27}$.

Йодат скандия $Sc(IO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$ — хорошо растворим в отличие от аналогичных соединений тория и циркония.

Фторид скандия ScF_3 — белое кристаллическое вещество, $t_{\text{плав}} = 1552$ °С, $t_{\text{кип}} = 1607$ °С. Малорастворим, $PP_{ScF} = 3 \cdot 10^{-20}$. При обработке концентрированной H_2SO_4 превращается в сульфат, при нагревании в растворе NaOH — в гидроксид. Растворим в HF, растворах фторидов щелочных металлов и аммония; в растворе образуются комплексы $[ScF_4]^-$, $[ScF_6]^{3-}$.

Хлорид скандия $ScCl_3$ — белое кристаллическое вещество, гигроскопичен, $t_{\text{пл}} = 968$ °С, $t_{\text{кип}} = 975$ °С. Температурная зависимость давления пара (МПа): $\lg P = -14200/T + 10,49$ (1066 — 1229 К).

Кристаллогидрат $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании на воздухе превращается сначала в оксохлорид $ScOCl$, плохо растворимый в воде, кислотах и щелочах, затем — в Sc_2O_3 .

Карбид скандия ScC изучен больше, чем другие карбиды скандия. Получается синтезом из элементарных веществ или восстановлением Sc_2O_3 углем. Температура плавления 1800 °С, микротвердость 26,7 ГПа.

Промышленное получение скандия

Проблема промышленного получения скандия может быть решена при использовании рассеянного скандия, извлекаемого попутно из руд цветных и редких металлов. При концентрировании скандия в отходах производства

(растворах, шламах, шлаках и пр.) создаются условия для извлечения без нарушения основной технологии.

Титановое сырье. В титановом сырье содержится Sc_2O_3 (до 0,1 % в ильмените, до 0,3 % в сфене). При обогащении ильменитовых концентратов путем восстановительной электроплавки скандий переходит в титановый шлак.

Цирконий содержащие руды. Цирконы и другие минералы циркония содержат 0,001 — 0,08 % Sc_2O_3 . При переработке цирконового концентрата спеканием известью и хлоридом кальция скандий концентрируется в основном в маточниках после выделения основного сульфата циркония.

Руды вольфрама. Содержание Sc_2O_3 в вольфрамитах 0,005 — 1,0 %. При гидрометаллургической переработке, включающей спекание концентрата Na_2CO_3 и последующее выщелачивание, скандий остается в кеке от выщелачивания, и его содержание повышается в 2 — 3 раза по сравнению с содержанием в вольфрамите.

Руды урана. Руды урана содержат 10^{-3} — $10^{-4}\%$ Sc_2O_3 . При вскрытии урановых руд серной или азотной кислотами скандий переходит вместе с ураном в раствор. При вскрытии руд растворами Na_2CO_3 скандий в основном концентрируется в кеках от выщелачивания.

Руды алюминия. Бокситы содержат 0,001 — 0,01 % Sc_2O_3 . Ввиду больших масштабов переработки бокситы могут стать важным источником скандия. При переработке бокситов по способу Байера и способу спекания скандий преимущественно остается в красном шламе.

Другие источники скандия. Другие источники скандия — некоторые железные руды (содержание 0,001 — 0,005 % Sc_2O_3), руды олова (0,02 — 0,22 % Sc_2O_3), концентраты берилла (0,1 — 0,2 % Sc_2O_3), золы некоторых углей (0,01 % Sc_2O_3), фосфориты.

Переработка скандийсодержащего сырья

Содержание скандия в продуктах переработки минерального сырья составляет сотые — десятые доли процента. Поэтому из исходных продуктов вначале получают концентраты, которые затем перерабатывают на соединения скандия.

Для извлечения скандия из продуктов в раствор применяют выщелачивание кислотами (например, соляной кислотой), разложение хлорированием, серной кислотой или гидроксидом натрия с последующим водным или кислотным выщелачиванием.

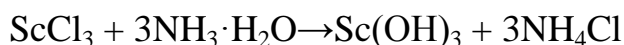
Для выделения скандия из растворов используют следующие основные способы:

- осаждение в составе малорастворимых соединений,
- экстракция органическими растворителями,
- ионообменные способы.

Методы осаждения

Осаждение гидроксида

Осаждение гидроксида используют для отделения от щелочных и щелочно-земельных металлов:



Из данных табл. 5.3.2. следует, что возможно, используя разницу рН осаждения гидроксидов, в некоторой степени очистить скандий от Zr, Ti, Th и Ce (+4), так как они осаждаются при более низких рН, чем гидроксид скандия, и от ряда РЗЭ и Fe (+2), осаждающихся при более высоких значениях рН. Метод не дает возможность отделить Fe (+3), в присутствии которого Sc(OH)₃ осаждается при более низком значении рН, и от алюминия, имеющего близкое значение рН осаждения. Метод прост, недостаток его — плохая фильтруемость осадков.

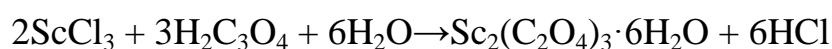
Таблица 5.2.2

рН осаждения некоторых гидроксидов

Гидроксид	рН	Гидроксид	рН	Гидроксид	рН
Se(OH) ₃	4,9-5,5	La(OH) ₃	6,3	Th(OH) ₄	3,0
ZrO ₂ ·xH ₂ O	1,9-2,6	Ce(OH) ₃	7,4	Al(OH) ₃	3,6-5,1
TiO ₂ ·xH ₂ O	0,7	Fe(OH) ₂	6,6-9,3	Fe(OH) ₃	1,6-3,5
Ce(OH) ₄	1,2	Mg(OH) ₂	8,3-11,3		

Осаждение оксалата

В результате осаждения оксалата скандия



возможно отделение скандия от алюминия и железа. При избытке щавелевой кислоты осаждение неполное вследствие образования комплексного аниона $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Условия осаждения: рН = 2÷3, температура 90 °С, продолжительность 4 ч.

При выделении оксалата скандия, особенно из бедных растворов, более полному осаждению способствует присутствие кальция, играющего роль носителя.

Для отделения от РЗЭ используют разницу в устойчивости комплексных соединений, образуемых оксалатами скандия и РЗЭ и ЭДТА.

При кипячении раствора, содержащего эти комплексные соединения, менее прочные соединения РЗЭ разлагаются, и РЗЭ могут быть выделены из раствора в составе оксалатов. После отделения раствора, вводя в него твердую щавелевую кислоту, скандий выделяют в осадок.

Осаждение карбоната

Карбонат скандия растворяется в отличие от соединений РЗЭ, Fe, Mn, Ca в избытке раствора Na₂CO₃ или (NH₄)₂CO₃ с образованием комплексных соединений, что рекомендовано использовать для очистки от РЗЭ, Fe, Mn, Ca:



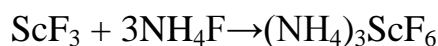


Карбонатный комплекс при кипячении разрушается. В осадок выделяется плохо растворимый карбонат скандия переменного состава.

Недостаток карбонатной обработки — необходимость применения большого объема растворов соды или карбоната аммония в связи с умеренной растворимостью в них соединений скандия и плохая фильтруемость осадков.

Осаждение фторида

ScF_3 — малорастворим, но растворяется (в отличие от фторидов РЗЭ и тория) в растворе NH_4F с образованием фтороскандата:



Для выделения фторида скандия из бедных растворов применяют фториды и кремнефториды натрия и калия, плавиковую кислоту, кремнефтористоводородную кислоту; осадитель берут с избытком.

Недостаток метода — трудность перевода фторида скандия в растворимое состояние. Для этого необходима обработка концентрированной серной кислотой при 180 — 250 °С или 20 — 30 %-ным раствором NaOH при 60 — 80 °С в течение 2 — 3 ч.

Ионный обмен.

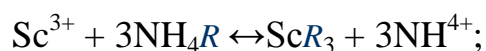
Метод применяют:

- для выделения соединения скандия из разбавленного раствора;
- для очистки растворов соединений скандия от примесей.

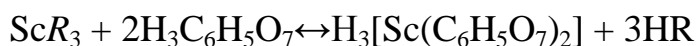
С целью повышения эффективности при очистке скандия от наиболее трудно отделяемых примесей (РЗЭ, Y, Th) применяют сочетание ионообменного разделения на катионитах с комплексообразованием (при десорбции). Хорошие десорбенты — лимонная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота. Устойчивость комплексных соединений повышается в ряду $\text{La} < \text{Y} < \text{Yb} < \text{Sc}$, так что при десорбции в первую очередь вымывается скандий.

Процесс включает:

1) пропускание раствора с разделяемой смесью через колонку со смолой в аммонийной или водородной форме (стадия сорбции):



2) десорбцию ионов раствором лимонной кислоты (или ЭДТА):



Экстракция.

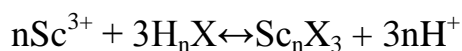
Один из наиболее разработанных способов — экстракция роданидного комплекса $\text{H}[\text{Sc}(\text{CNS})_4]$ диэтиловым эфиром из хлоридных или нитратных растворов. Коэффициенты распределения скандия и ряда сопутствующих элементов сильно различаются ($\text{pH} = 3,5$).

Перед экстракцией $\text{Fe}(+3)$ восстанавливают до $\text{Fe}(+2)$. Скандий реэкстрагируют, многократно обрабатывая экстракт водой. Недостаток способа — огнеопасность экстрагента, большой расход роданида аммония.

Другие экстрагенты, применяемые в технологии скандия: ТБФ, диалкильные эфиры алкилфосфорной кислоты (ДААФ), Д2ЭГФК и др. Экстракцию скандия ТБФ и ДААФ проводят в сильноокислых средах в присутствии высаливателей (хлориды или нитраты кальция и магния). Экстракция скандия ТБФ из хлоридных растворов протекает с образованием сольватов $\text{ScCl}_3 \cdot x\text{ТБФ}$ (x меняется от 2 до 3 в зависимости от условий кислотности и наличия высаливателей). Коэффициент распределения скандия при экстракции ТБФ из 6 н. HCl составляет 3,2, иттрия — 0,001 (т.е. коэффициент разделения равен 3200). Реэкстрагируют скандий разбавленной HCl .

Алкилфосфорные кислоты имеют меньшую селективность, чем ТБФ, и вместе со скандием экстрагируют цирконий, торий, титан, железо, уран и др. Поэтому такие экстрагенты применяют главным образом для выделения скандия из бедных (кислых или нейтральных) растворов с целью концентрирования. Из нейтрального раствора экстракция протекает по

катионообменному механизму за счет образования соли скандия с органической кислотой, растворимой в этой кислоте:



где H_nX — алкилфосфорная кислота. Недостаток способа — экстрагировать скандий можно лишь плавиковой кислотой или раствором щелочи, в результате чего получается трудно фильтрующийся осадок ScF_3 или $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

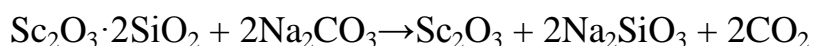
Примеры переработки скандийсодержащего сырья

Переработка тортвейтита

Существуют следующие способы:

- кислотные (вскрытие HCl , H_2SO_4 , NH_4HF_2 , плавиковой кислотой);
- щелочные (сплавление с NaOH , спекание с Na_2CO_3);
- карбидный;
- хлорирование.

Кислотное вскрытие требует многократного повторения процесса. При высокотемпературном вскрытии щелочью или содой:



скандий остается после водного выщелачивания спека в остатке. Остаток растворяют в HCl ; аммиаком осаждают гидроксид скандия. Растворяя гидроксид в 6 — 8 н. HCl и экстрагируя эфиром, отделяют железо. Остальные примеси отделяют, экстрагируя эфиром роданид скандия. После отгонки эфира скандий осаждают в виде двойного тартрата с аммонием; извлечение равно 96 %.

Карбидный способ заключается в образовании карбидов в результате нагревания при 1800 — 2100 °С смеси минерала и древесного угля (соотношение 1:1,2). При обработке карбидов соляной кислотой в раствор переходят Sc, PЗЭ, Al, Fe, Ti, Zr. Карбид кремния соляная кислота почти не разлагает. Из раствора осаждают оксалат скандия, после повторного

пересадения получают богатый скандиевый концентрат, содержащий 10 % оксидов РЗЭ. Дальнейшую очистку ведут дробным осаждением гидроксидов и ионным обменом.

При переработке хлорированием тортвейтит в смеси с углем нагревают в токе хлора при 900 — 1000 °С. Различие температур кипения и конденсации хлоридов элементов, составляющих минерал, дает возможность их разделить в процессе конденсации. Хлориды Si, Zr, Al, Fe, Ti конденсируются ниже 400 °С; ScCl₃ — при 600 — 900 °С; выход равен 87,5 %. В зоне хлорирования в плаве остаются хлориды РЗЭ.

Переработка уран-ториевых руд.

По технологической схеме уранового завода в Солт-Лейк-Сити (США, штат Юта) получают растворы, в которых наряду с ураном содержится 0,001 г/л Sc₂O₃. При экстракции урана 0,1 М раствором до децилфосфорной кислоты в керосине скандий переходит в экстракт вместе с ураном, торием, титаном. Уран реэкстрагируют 10 н. HCl; скандий остается в органической фазе вместе с торием и титаном и концентрируется до 0,1 г/л Sc₂O₃. Из экстрагента действием плавиковой кислоты осаждают фториды скандия и тория. Скандиево-ториевый кек, содержащий 10 % Sc₂O₃ и 20 % ThO₂, перерабатывают с целью извлечения скандия. Фторидный кек вскрывают 15 %-ным раствором NaOH при 75 — 90 °С в течение 4 ч. Образовавшиеся гидроксиды обрабатывают соляной кислотой при 100 °С, устанавливая pH = 4; этим достигается очистка от Zr, Th, Ti, Si частично от Fe (III), которые остаются в осадке. Из раствора щавелевой кислотой осаждают скандий. Оксалат скандия отфильтровывают, сушат, прокаливают.

Для получения Sc₂O₃ чистотой более 99,5 % дальнейшую очистку от примесей ведут экстракционным методом после растворения Sc₂O₃ в соляной кислоте. Экстрагируют диэтиловым эфиром в присутствии NH₄CNS. Из органической фазы скандий реэкстрагируют водой и аммиаком осаждают

в составе гидроксида; прокаливанием при 700 °С гидроксид переводят в Sc_2O_3 .

Для извлечения скандия вместе с ураном из сернокислых растворов после выщелачивания урановой руды (завод Порт-Пири, Австралия) используют Д2ЭГФК. После реэкстракции урана скандий накапливается в органической фазе. После содовой обработки экстракта получают кек, содержащий, %: Sc 0,14, Th 0,14, Ti 0,3, и U_3O_8 24, Fe 38. Технологическая схема, приведенная на рис. 90, позволяет извлечь из кека 90 % Sc и получить оксид скандия чистотой 99,6 % (рис.5.3.1).

По этой схеме кек вскрывают серной кислотой, скандий концентрируют, экстрагируя 10 %-ным раствором первичного алкиламина. При этом в экстракт переходит 97 % Sc, 97 % Th, 55 % Ti 7 % U, 2 % Fe, предварительно Fe (III) восстанавливают SO_2 в присутствии активированного угля до Fe (II). После реэкстракции 2 н. HCl соотношение скандия и примесей изменяется от 1:410 до 1:10. Дальнейшие операции предусматривают доочистку скандия. От урана скандий отделяют сорбцией на анионите, от тория — экстракцией роданидного комплекса скандия метилизобутилкетонем. Окончательно скандий выделяют в составе оксалата, который при прокаливании переходит в оксид.

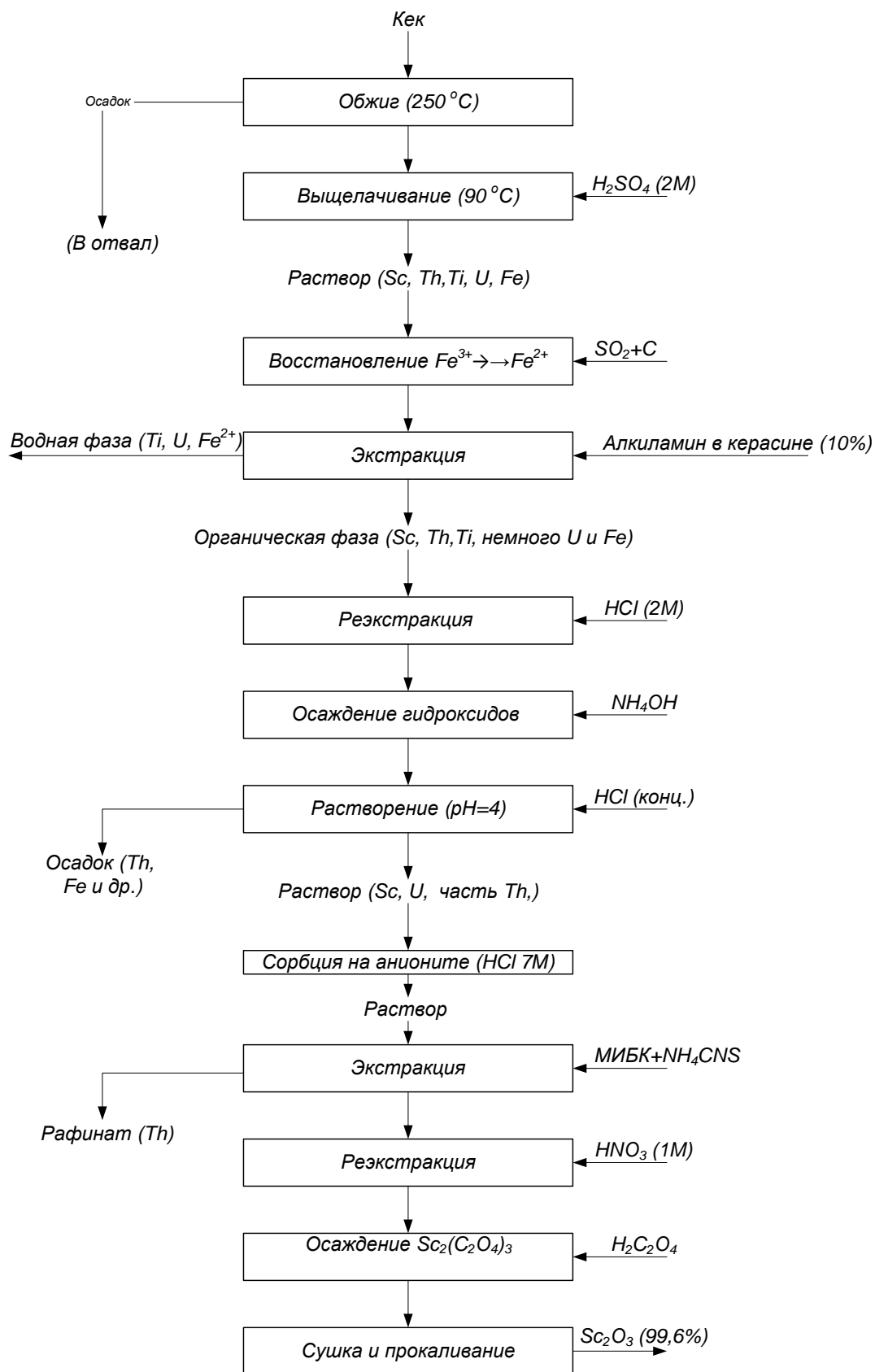
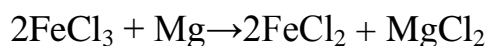


Рис. 5.3.1. Технологическая схема извлечения оксида скандия из сернокислых растворов урана

Переработка титаномагнетитовых концентратов.

В титановом шлаке, получаемом в результате восстановительной плавки титаномагнетитов, содержится 0,005 — 0,009 % скандия. При хлорировании шлаков большая часть скандия в составе хлорида концентрируется в отработанном расплаве титановых хлораторов (до 0,01 — 0,03 % Sc_2O_3). Расплав обрабатывают раствором HCl (20 — 40 г/л), выщелачивая скандий. Раствор отфильтровывают, корректируют содержание Fe(III) , скандий экстрагируют 70%-ным раствором ТБФ в керосине. Установлено, что FeCl_3 способствует экстракции скандия ТБФ, однако повышение содержания FeCl_3 в растворе приводит к загрязнению экстрагента. Кроме того, FeCl_3 образует с ТБФ соединение, имеющее ограниченную растворимость в ТБФ, что приводит к загустеванию органической фазы, образованию эмульсии. Оптимальная концентрация FeCl_3 в исходном растворе 7-12 г/л. Корректировка содержания FeCl_3 перед экстракцией заключается в восстановлении Fe^{3+} :



Экстракт, обогащенный скандием, отмывают от примесей соляной кислотой (220 — 240 г/л), скандий реэкстрагируют с помощью 7%-ного раствора HCl . Из реэкстракта щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия и других элементов, пульпу фильтруют, осадок сушат и прокаливают при 700 °С, получая технический оксид скандия, содержащий 40 — 60% Sc_2O_3 .

Технический оксид скандия растворяют в соляной кислоте, экстрагируют скандий с помощью ТБФ, из реэкстракта после многократных переосаждений йодатов [очистка от Th(IV) и Zr(IV)], гидроксидов и оксалатов получают товарный оксид скандия, содержащий более 99,9% Sc_2O_3 .

Переработка отходов вольфрамового и оловянного производства.

Отвальные кеки гидрометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов состоят в основном из оксидов железа (25 — 35 %) и марганца (25 — 35 %), содержат Nb, Ta, Th, U, Sn РЗЭ и 0,15 — 0,50 % Sc_2O_3 . Для выделения скандия известны методы хлорирования, методы вскрытия соляной или серной кислотой (рис. 5.3.2).

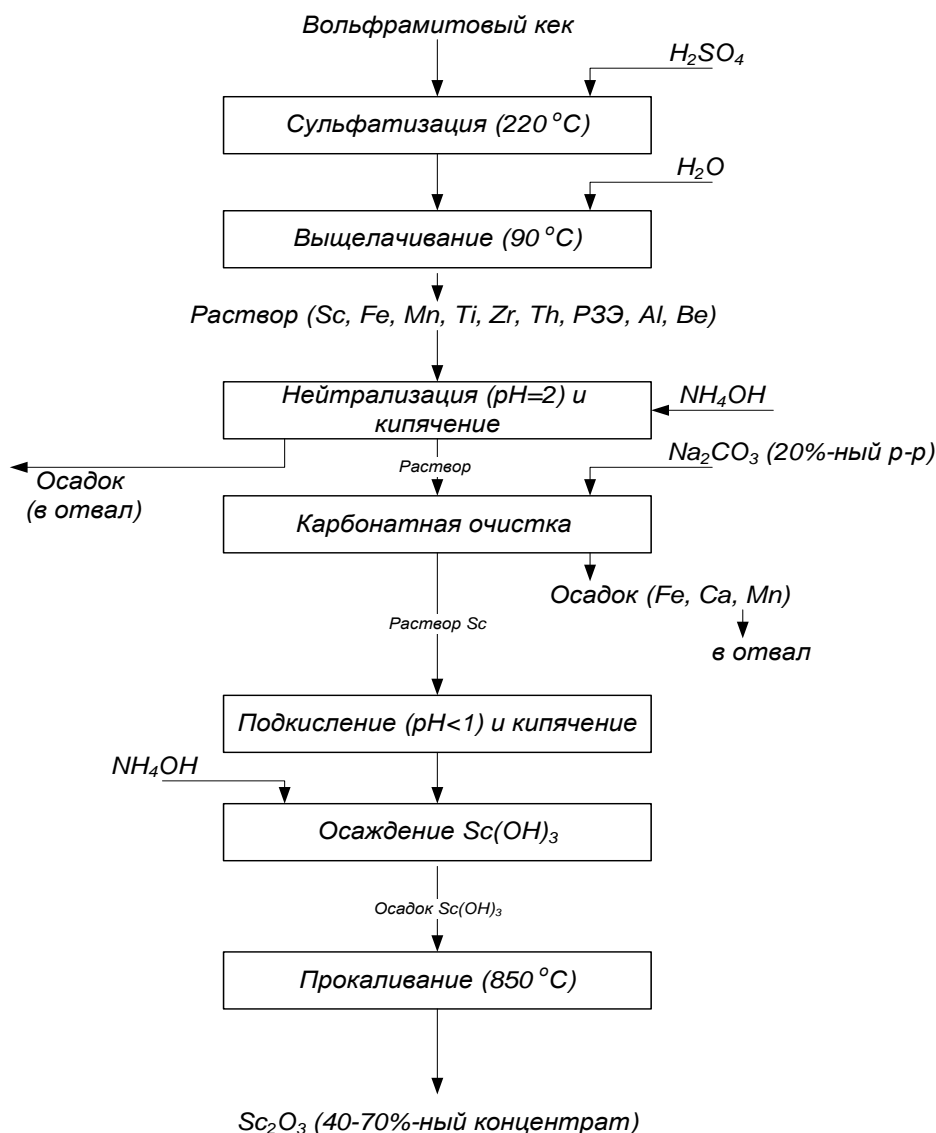


Рис. 5.3.2. Технологическая схема извлечения оксида скандия из вольфрамитовых кеков

Более высокое извлечение скандия достигнуто в результате вскрытия кеков 98 %-ной серной кислотой при 220°С (Т:Ж = 1:1,4) (рис.91). При водном выщелачивании в раствор вместе со Sc (0,2 — 0,3 г/л) переходят

большая часть железа (15 — 25 г/л), марганца (15 — 20 г/л), Zr, Ti, Th, PЗЭ, Al и другие примеси. Железо и алюминий отделяют карбонатным методом, основанным на способности скандия образовывать комплексные карбонаты с содой и карбонатом аммония, растворимые в избытке соответствующего карбоната.

Из раствора после подкисления HCl до pH = 1 и кипячения осаждают Sc(OH)₃, прибавляя концентрированный раствор аммиака. Прокаливая гидроксид, получают 40 — 70 %-ный Sc₂O₃. Дальнейшую очистку от примеси Ti, Zr, Th, PЗЭ проводят экстракционными методами с применением различных экстрагентов. Извлечение скандия составляет 80 — 88 %, чистота Sc₂O₃ 99,99 %.

Переработка шлаков ферровольфрамового и оловянного производства

Технологические схемы извлечения скандия из этих видов сырья разработаны в России. В результате пирометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов на ферровольфрам и переплавки оловосодержащих концентратов получают шлаки, в которых содержание скандия составляет 0,04 — 0,25 %. Основные примеси — Fe, Si, Al, Ca, Ti, Mn, иногда Th, PЗЭ. Из обоих видов шлаков извлекать скандий предложено, обрабатывая измельченный материал 18 %-ной HCl при 80 — 90 °C (Т:Ж = 1:1÷5). В раствор извлекается до 96% Sc. Для отделения от основных количеств железа и марганца скандий осаждают в составе малорастворимого фторида путем введения в раствор кремнефторида натрия при pH = 2. Осадок фторида скандия, содержащий Ca, Al, PЗЭ, Ti, Mn, обрабатывают серной кислотой, а затем проводят водное выщелачивание. Часть кальция остается нерастворимой в составе CaSO₄. Для отделения алюминия и осадков кальция осаждают гидроксиды, вводя NaOH, при pH = 10. Указанные примеси остаются в растворе; в осадок вместе с Sc(OH)₃ выделяются титан, марганец и другие примеси. Осадок гидроксидов растворяют в соляной кислоте и

осаждают скандий щавелевой кислотой. Прокаливанием оксалаты переводят в оксиды. После растворения в HCl, осаждения гидроксидов, их прокаливания получают концентрат, содержащий 30 % Sc₂O₃ и 70 % (PЗЭ)₂O₃. Извлечение из шлака ~76 %. Схема процесса приведена на рис. 5.3.3.

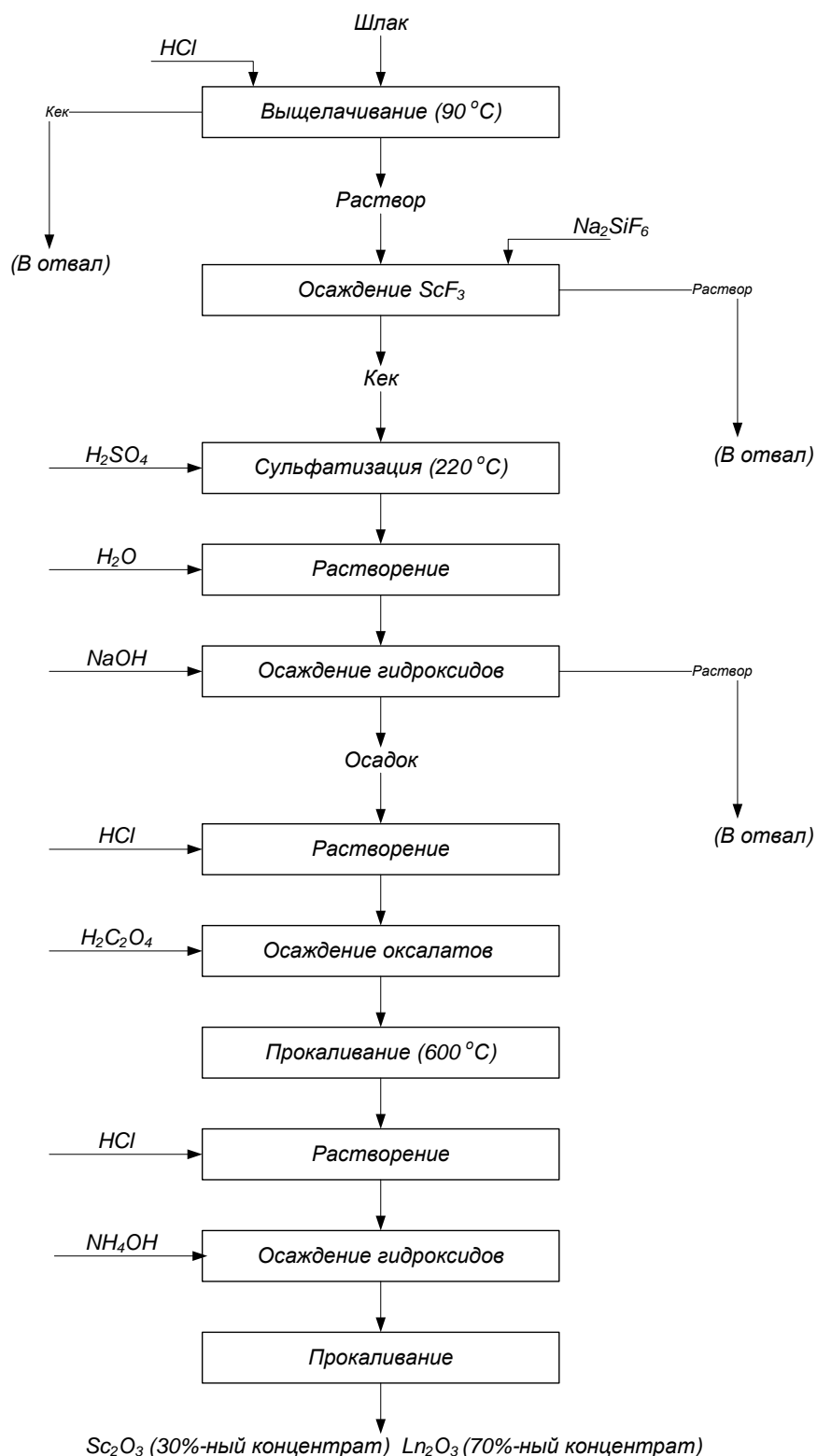
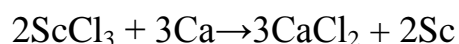


Рис. 5.3.3. Технологическая схема извлечения оксида скандия из шлаков производства ферровольфрама

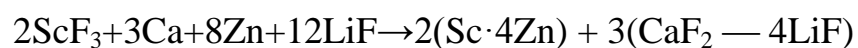
Получение скандия

Металлический скандий впервые получен в 1937 г. В.Фишером электролизом расплава хлоридов скандия, калия и лития при 700 — 800 °С на жидком катоде из химически чистого цинка. Из сплава цинка с 2 % Sc цинк отгоняли в вакууме. В результате получили губчатый скандий чистотой 94 — 98 %, содержащий железо и кремний.

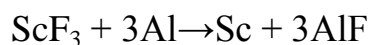
В настоящее время скандий получают в основном металлотермическим способом путем восстановления безводного ScF_3 или ScCl_3 магнием или кальцием в инертной атмосфере ($\Delta G^\circ_{298} \text{ScCl}_2 = -857$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298\text{CaCl}_2} = -727$ кДж/моль):



Процесс ведут в тиглях из тантала или молибдена. В связи с тем, что скандий и шлак разделяют при температуре выше 1600 °С, фторид скандия восстанавливают вначале при 850 °С, повышая в конце процесса температуру до 1600 °С. После отделения шлака металл переплавляют в вакууме 10^{-3} Па для удаления остатков летучих примесей. Сохраняя тот же вакуум, возгоняют скандий при 1700 °С. Выход чистого металла достигает 95 %. Чтобы уменьшить загрязнение скандия танталом, рекомендуется добавлять металлы, образующие со скандием сплавы и позволяющие проводить восстановление при более низкой температуре. При магнийтермическом восстановлении берут избыток магния для образования сплава Sc- Mg. При восстановлении кальцием вводят дополнительно цинк, поскольку сплав Sc — Ca не образуется. Для понижения температуры плавления шлака вводят LiF. Схема восстановления:



Процесс ведут в аргоне при 1100 °С. Цинк и примесь кальция отгоняют в вакууме. Губку скандия переплавляют. Известен также способ восстановления ScF₃ алюминием:



Реакция начинается при 810 °С. Полное восстановление скандия происходит при 930 °С через 7 — 8 мин. Восстанавливая хлорид скандия кальцием при 900 °С в среде аргона, можно получить металл, загрязненный примесями Ca, CaO, CaCl₂, Si, ScCl₃. Примеси за исключением кремния отмываются водой. Кремний отделяют обработкой 10 %-ным раствором NaOH. Высушенный на воздухе, а затем в вакууме (10⁻² Па) металл после плавления в вакууме (10⁻³ — 10⁻⁴ Па) при 500 — 600 °С имеет чистоту 97 — 97,5 %. Более высокая степень чистоты (более 99 %) достигается дистилляцией в вакууме (10⁻⁴ Па).

Известен способ получения скандия электролизом расплава фтороскандата натрия, в котором растворено 2 % Sc₂O₃ при 800 °С в среде аргона. Выделяющийся металл непрерывно механически отделяют; в электролит добавляют необходимое количество фтороскандата натрия и оксида скандия.

Применение скандия

Скандий — моноизотопный элемент, в природе встречается только один стабильный изотоп скандий-45.

Металлургия. Применение скандия в виде микролегирующей примеси оказывает значительное влияние на ряд практически важных сплавов, так, например, прибавление 0,4 % скандия к сплавам алюминий-магний повышает временное сопротивление разрыву на 35 %, а предел текучести на 65—84 %, и при этом относительное удлинение остаётся на уровне 20—27 %. Добавка 0,3—0,67 % к хрому повышает его устойчивость к окислению вплоть до температуры 1290 °С, и аналогичное, но ещё более ярко выраженное действие оказывает на жаростойкие сплавы типа «нихром» и в

этой области применение скандия куда как эффективнее иттрия. Оксид скандия обладает рядом преимуществ для производства высокотемпературной керамики перед другими оксидами, так, прочность оксида скандия при нагревании возрастает и достигает максимума при 1030 °С, в то же время оксид скандия обладает минимальной теплопроводностью и высочайшей стойкостью к термоудару. Скандат иттрия — это один из лучших материалов для конструкций, работающих при высоких температурах. Определённое количество оксида скандия постоянно расходуется для производства германатных стёкол для оптоэлектроники.

Сплавы скандия. Главным по объёму применением скандия является его применение в алюминиево-скандиевых сплавах, применяемых в спортивной экипировке (мотоциклы, велосипеды, бейсбольные биты и т. п.) — везде, где требуются высокопрочные материалы. В сплаве с алюминием скандий обеспечивает дополнительную прочность и ковкость.

Например, легирование алюмо-магниевого сплава АМгб скандием в отсутствие дополнительного упрочнения повышает предел прочности с 32 до 36 кгс/мм², а предел текучести — с 16 до 24 кгс/мм² (после 30-процентной нагартовки те же показатели составляют соответственно 42 и 33 кгс/мм² у АМгбНПП против 45 и 36 кгс/мм² у сплава 01570Н). Для сравнения, предел прочности на разрыв у чистого скандия около 400 МПа (40 кгс/мм²), у титана, например, 250—350 МПа, а у нелегированного иттрия — 300 МПа. Применение скандиевых сплавов в авиации и гражданском ракетостроении позволит значительно снизить стоимость перевозок и резко повысить надёжность эксплуатируемых систем, в то же время при снижении цен на скандий и его применение для производства автомобильных двигателей так же значительно увеличит их ресурс и частично КПД. Очень важно и то обстоятельство, что скандий упрочняет алюминиевые сплавы, легированные гафнием.

Важной и практически не изученной областью применения скандия является то обстоятельство, что подобно легированию иттрием алюминия

легирование чистого алюминия скандием также повышает электропроводность проводов, и эффект резкого упрочнения имеет большие перспективы для применения такого сплава для транспортировки электроэнергии (ЛЭП). Сплавы скандия — наиболее перспективные материалы в производстве управляемых снарядов. Ряд специальных сплавов скандия, композитов на скандиевой связке весьма перспективен в области конструирования скелета киборгов. В последние годы важная роль скандия (и отчасти иттрия и лютеция) выявилась в производстве некоторых по составу суперпрочных мартенситностареющих сталей, некоторые образцы которых показали прочность свыше 700 кг/мм^2 (свыше 7000 МПа).

Некоторое количество скандия расходуется для легирования жаростойких сплавов никеля с хромом и железом (нихромы и фехрали) для резкого увеличения срока службы при использовании в качестве нагревательной обмотки для печей сопротивления.

Сверхтвёрдые материалы. Скандий используется для получения сверхтвёрдых материалов. Так, например, легирование карбида титана карбидом скандия весьма резко поднимает микротвёрдость (в 2 раза), что делает этот новый материал четвёртым по твёрдости после алмаза (около 98,7—120 ГПа), нитрида бора (боразона), (около 77—87 ГПа), сплава бор-углерод-кремний (около 68—77 ГПа), и существенно больше, чем у карбида бора (43,2—52 ГПа), карбида кремния (37 ГПа). Микротвёрдость сплава карбида скандия и карбида титана около 53,4 ГПа (у карбида титана, например, 29,5 ГПа). Особенно интересны сплавы скандия с бериллием, обладающие уникальными характеристиками по прочности и жаростойкости.

Так, например, бериллид скандия (1 атом скандия и 13 атомов бериллия) обладает наивысшим благоприятным сочетанием плотности, прочности и высокой температуры плавления, и во многих отношениях подходит для аэрокосмической техники, превосходя в этом отношении лучшие сплавы из известных человечеству на основе титана, и ряд композиционных материалов (в том числе ряд материалов на основе нитей углерода и бора).

Микроэлектроника. Оксид скандия (температура плавления 2450 °С) имел важнейшую роль в производстве супер-ЭВМ: ферриты с малой индукцией при использовании в устройствах хранения информации позволяют увеличить скорость обмена данными в несколько раз из-за снижения остаточной индукции с 2—3 кГаусс до 0,8—1 кГаусс.

Источники света. Порядка 80 кг скандия (в составе Sc_2O_3) в год используется для производства осветительных элементов высокой интенсивности. Иодид скандия добавляется в ртутно-газовые лампы, производящие очень правдоподобные источники искусственного света, близкого к солнечному, которые обеспечивают хорошую цветопередачу при съёмке на телекамеру.

Изотопы скандия. Радиоактивный изотоп ^{46}Sc (период полураспада 83,83 сут) используется в качестве «метки» в нефтеперерабатывающей промышленности, для контроля металлургических процессов и радиотерапии раковых опухолей.

Изотоп скандий-47 (период полураспада 3,35 сут) является одним из лучших источников позитронов.

Ядерная энергетика. В атомной промышленности с успехом применяется гидрид и дейтерид скандия — прекрасные замедлители нейтронов и мишень (бустер) в мощных и компактных нейтронных генераторах.

Диборид скандия (температура плавления 2250 °С) применяется в качестве компонента жаропрочных сплавов, а также как материал катодов электронных приборов. В атомной промышленности находит применение бериллид скандия в качестве отражателя нейтронов, и, в частности, этот материал, равно как и бериллид иттрия, предложен в качестве отражателя нейтронов в конструкции атомной бомбы.

Медицина. Важную роль оксид скандия может сыграть в медицине (высококачественные зубные протезы).

Лазерные материалы. Скандий используется в устройствах высокотемпературной сверхпроводимости, производстве лазерных материалов (ГСГГ). Галлий-скандий-гадолиниевый гранат (ГСГГ) при легировании его ионами хрома и неодима позволил получить 4,5 % КПД и рекордные параметры в частотном режиме генерации сверхкоротких импульсов, что создаёт весьма оптимистичные предпосылки для создания сверхмощных лазерных систем для получения термоядерных микровзрывов уже на основе чистого дейтерия (инерциальный синтез) уже в самом ближайшем будущем. Так, например, ожидается^[кем?], что в ближайшие 10—13 лет лазерные материалы на основе ГСГГ и боратов скандия займут ведущую роль в разработке и оснащении лазерными системами активной обороны для самолётов и вертолётов в развитых странах, и параллельно с этим развитие крупной термоядерной энергетики с привлечением гелия-3, в смесях с гелием-3 лазерный термоядерный микровзрыв уже получен.

Производство солнечных батарей. Оксид скандия в сплаве с оксидом гольмия используется в производстве фотопреобразователей на основе кремния в качестве покрытия. Это покрытие имеет широкую область прозрачности (400—930 нм), и снижает спектральный коэффициент отражения света от кремния до 1—4 %, и при его применении у такого модифицированного фотоэлемента увеличивается ток короткого замыкания на 35—70 %, что, в свою очередь, позволяет увеличить выходную мощность фотопреобразователей в 1,4 раза.

МГД-генераторы. Хромит скандия используется как один из лучших и наиболее долговечных материалов для изготовления электродов МГД-генераторов, к основной керамической массе добавляют предварительно окисленный хром и спекают, что придаёт материалу повышенную прочность и электропроводность. Наряду с диоксидом циркония как электродным материалом для МГД-генераторов, хромит скандия обладает более высокой стойкостью к эрозии соединениями цезия (используемого в качестве плазмообразующей добавки).

Рентгеновские зеркала. Скандий широко применяется для производства многослойных рентгеновских зеркал (композиции: скандий-вольфрам, скандий-хром, скандий-молибден). Теллурид скандия очень перспективный материал для производства термоэлементов (высокая термо-э.д.с, 255 мкВ/К и малая плотность и высокая прочность).

В последние годы значительный интерес для авиакосмической и атомной техники приобрели тугоплавкие сплавы (интерметаллические соединения) скандия с рением (температура плавления до 2575 °С), рутением (температура плавления до 1840 °С), железом (температура плавления до 1600 °С), (жаропрочность, умеренная плотность и др).

Огнеупорные материалы. Важную роль в качестве огнеупорного материала специального назначения оксид скандия (температура плавления 2450 °С) играет в производстве сталеразливочных стаканов для разлива высоколегированных сталей, по стойкости в потоке жидкого металла оксид скандия превосходит все известные и применяемые материалы (так, например, наиболее устойчивый оксид иттрия уступает в 8,5 раза оксиду скандия) и в этой области, можно сказать, незаменим. Его широкому применению препятствует лишь весьма высокая цена, и в известной степени альтернативным решением в этой области является применение скандатов иттрия, армированных нитевидными кристаллами оксида алюминия для увеличения прочности), а также применение танталата скандия.

Производство фианитов. Важную роль играет оксид скандия для производства фианитов, где он является самым лучшим стабилизатором.

Люминофоры. Борат скандия, равно как и борат иттрия, применяется в радиоэлектронной промышленности в качестве матрицы для люминофоров.

Вопросы:

Какое место занимает скандий в периодической системе элементов?

Опишите физико-химические свойства скандия?

Основные месторождения скандия и его мировые ресурсы?

Опишите технологическую схему сернокислотной переработки?

Опишите технологию извлечения скандия из отходов ферровольфрамов?

В каких отраслях промышленности применяется скандий и его соединения?

5.4. Химическая технология лантана. Руды и минералы.

Основные способы извлечения, получения и применения лантана и его соединений

План:

История

Физико-химические свойства

Месторождение и минералы

Извлечение и получение

Применение

	57
La	
ЛАНТАН	9
138,905	18
5d¹6s²	8
	2

В 1803 г. 24-летний шведский химик Йенс Якоб Берцелиус вместе со своим учителем Хизингером исследовал минерал, известный теперь под названием церита. В этом минерале была обнаружена открытая Гадолином в 1794 г. иттриевая земля и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее назвали цериевой.

Почти одновременно с Берцелиусом цериевую землю открыл знаменитый немецкий химик Мартин Клапрот. К работе с этим веществом Берцелиус вернулся через много лет, будучи уже именитым ученым. В 1826 г. Карл Мозандер – ученик, ассистент и один из близких друзей Берцелиуса – исследовал цериевую землю и заключил, что она неоднородна, что в ней, помимо церия, содержится еще один, а может быть и не один, новый элемент. Но, чтобы проверить это предположение, нужно было много

церита. Доказать сложность цериевой земли Мозандеру удалось лишь в 1839 г.

Интересно, что годом раньше неизвестный среди химиков студент Эрдманн нашел в Норвегии новый минерал и назвал его в честь своего учителя Мозандера – мозандеритом. Из этого минерала также были выделены две редкие земли – цериевая и новая.

Новый элемент, обнаруженный в церите и мозандерите, по предложению Берцелиуса назвали лантаном. Название с намеком: оно происходит от греческого *λανθάνειν* – скрываться, забываться. Лантан, содержащийся в церите, успешно скрывался от химиков в течение 36 лет!

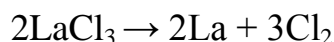
Нахождение в природе

Лантан вместе с церием и неодимом относится к наиболее распространенным редкоземельным элементам. Содержание лантана в земной коре порядка $2,9 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде — около $2,9 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Основные промышленные минералы лантана — монацит, бастнезит, апатит и лопарит. В состав этих минералов также входят другие редкоземельные элементы.

Содержание в земной коре порядка 18 — 30 г/т, в воде океанов 0,012 мкг/л. Главные месторождения лантана находятся в США, Казахстане, России, Украине, Австралии, Бразилии, Индии, Скандинавии.

В большинстве случаев Лантан встречается вместе с легкими лантаноидами: в монаците CePO_4 содержится до 16% La_2O_3 , в бастнезита (Ce, La) CO_3F - до 20%. Входит также в состав церита $\text{Ce}_4(\text{SiO}_4)_3$.

В больших количествах его получали Гиллебранд и Нортон в 1875 электролизом хлорида лантана:



Получают лантан преимущественно из монацита и бастнезита, как, впрочем, и церий, и все остальные элементы цериевой подгруппы.

Минералы

Бастнезит — минерал класса фторкарбонатов, формула $(Ce, La, Y)CO_3F$. Образует прозрачные кристаллы жёлтого, оранжевого, красного и бурого цветов. Твёрдость по Моосу — 4—4,5; удельный вес — 4,93—5,18. Может содержать от 34,7 до 45,8 % оксида лантана(III).

Гадолинит — чёрный (чёрно-бурый) минерал с жирным стекловатым блеском, формула $(Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$. Твёрдость по шкале Мооса — 6,5-7. Удельный вес — 4-4,3. Состав непостоянен.

Монацит — минерал класса фосфатов, формула $(Ce, La, Nd, Th)[PO_4]$. Может иметь жёлтую, красновато-бурую, гиацинтово-красную, оливково-зеленую окраску; цвет черты — белый (зеленовато-белый). Твёрдость по Моосу — 5—5,5; удельный вес — 4,9—5,2. Из-за высокого содержания урана и тория — радиоактивен.

Ортит — бурый или чёрный минерал, класса силикатов. Химическая формула — $(Ca, Ce, La, Y)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$. Твёрдость по Моосу — 5,5-6. Удельный вес составляет 3,3—3,8.

Монацит - тяжелый блестящий минерал обычно желто-бурый, но иногда и других цветов, поскольку постоянством состава он не отличается. Точнее весь его состав описывает такая странная формула: $(PЗЭ) PO_4$. Она означает, что монацит - фосфат РЗЭ. Обычно в монаците 50-68% оксидов РЗЭ и 22-31,5% P_2O_5 .

Второй по важности редкоземельный минерал - бастнезит - очень похож на монацит. Бастнезит тоже тяжелый, тоже блестящий, тоже непостоянный по окраске (чаще светло-желтый). Бастнезит - фторокарбонат, его состав обычно записывают так: $(La, Ce) FCO_3$. Но, как часто бывает, формула минерала не вполне отражает его состав. В данном случае она указывает лишь на главные компоненты: в бастнезите 36,9 - 40,5% оксида церия и почти столько же (в сумме) оксидов лантана, празеодима и неодима. Но, конечно, в нем есть и другие лантаноиды.

Как и любой минерал, монацит надо "раскрыть". Чаще для этого монацитовый концентрат обрабатывают концентрированной серной кислотой. Сульфаты, образующиеся РЗЭ и торием, взаимодействуют с обычной водой. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем, не отделилась на предыдущих стадиях и часть Циркония.

Изотопы лантана

В природе лантан встречается в виде смеси двух изотопов: стабильного ^{139}La и радиоактивного ^{138}La (период полураспада $1,02 \cdot 10^{11}$ лет). Доля более распространённого изотопа ^{139}La в природной смеси составляет 99,911 %. Искусственно получены 39 неустойчивых изотопов с массовыми числами 117—155 и 12 ядерных изомеров лантана. Наиболее долгоживущим из них является лантан-137 с периодом полураспада около 60 тыс. лет. Остальные изотопы имеют периоды полураспада от нескольких миллисекунд до нескольких часов.

Природный лантан состоит из двух изотопов:

Стабильный ^{139}La (99,911%)

Радиоактивный ^{138}La (период полураспада $1,02 \cdot 10^{11}$ лет)

Доля наиболее распространённого изотопа ^{139}La в смеси составляет 99,911 %.

Физические свойства

Лантан — блестящий серебристо-белый металл, в чистом состоянии — ковкий и тягучий. Слабо парамагнитен. Кристаллическая структура плотноупакованная типа плотнейшей гексагональной упаковки.

Существует в трёх кристаллических модификациях:

α -La с гексагональной решёткой ($a=0,3772$ нм, $c=1,2144$ нм, $z=4$, пространственная группа $R\bar{6}_3/mc2$),

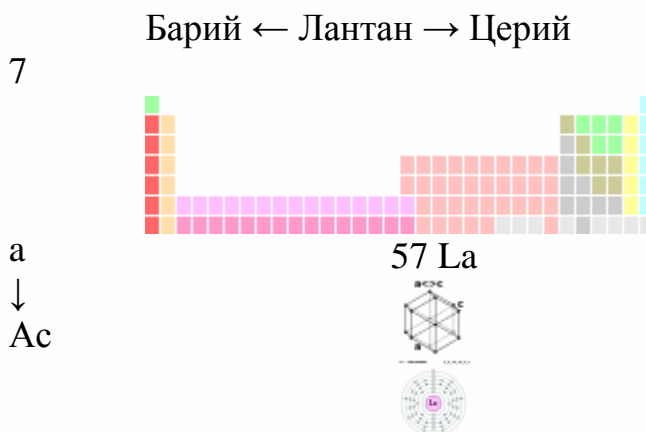
β -La с кубической решёткой типа меди ($a=0,5296$ нм, $z=4$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$),

γ -La с кубической объемно-центрированной решёткой типа α -Fe ($a=0,426$ нм, $z=2$, пространственная группа $Im\bar{3}m$, устойчив до 920 °C) температуры переходов $\alpha\leftrightarrow\beta$ 277 °C и $\beta\leftrightarrow\gamma$ 861 °C.

ΔH° полиморфных переходов: $\alpha:\beta$ — $0,36$ кДж/моль, $\beta:\gamma$ — $3,12$ кДж/моль.

При переходе из одной модификации в другую меняется плотность лантана: α -La имеет плотность $6,162$ - $6,18$ г/см³, β -La — $6,19$ г/см³, γ -La — $5,97$ г/см³.

Сплавляется с цинком, магнием, кальцием, таллием, оловом, свинцом, никелем, кобальтом, марганцем, ртутью, серебром, алюминием, медью и кадмием. С железом лантан образует пиррофорный сплав.



Внешний вид простого вещества



Мягкий, ковкий, вязкий металл серебристо-белого цвета

Свойства атома

Название, символ, номер	Лантан / Lanthanum (La), 57
Атомная масса	138,90547(7) а. е. м. (Г/моль)

(молярная масса)		
Электронная конфигурация	[Xe] 5d ¹ 6s ²	
Радиус атома	187 пм	
Химические свойства		
Ковалентный радиус	169 пм	
Радиус иона	101.(+3e) 6 пм	
Электроотрицательность	1,10 (шкала Полинга)	
Электродный потенциал	La←La ³⁺ -2,38В	
Степени окисления	3	
Энергия ионизации (первый электрон)	541,1(5,61) кДж/моль (эВ)	
Термодинамические свойства простого вещества		
Плотность (при н. у.)	6,162-6,18 модификация) г/см ³	(альфа-
Температура плавления	920 °С	
Температура кипения	3447-3469 °С	
Уд.теплота плавления	8,5 кДж/моль	
Уд.теплота испарения	402 кДж/моль	
Молярная теплоёмкость	27,11 Дж/(К·моль)	
Молярный объём	22,5 см ³ /моль	
Кристаллическая решётка простого вещества		
Структура решётки	гексагональная	
Параметры решётки	a=3,772 c=12,14 Å	
Отношение c/a	3,22	
Температура Дебая	132 К	
Прочие характеристики		
Теплопроводность	(300 К) 13,4 Вт/(м·К)	

Лантан — серебристо-белый металл. До температуры 277°С устойчив а-La с гексагональной решеткой. При температурах 277-861°С устойчив b-La

с кубической решеткой типа Cu. При температуре 861-920°C устойчив g-La с кубической решеткой типа a-Fe.

Температура плавления – 920 °С, кипения лантана 3447°C, плотность a-La- 6,162 кг/дм³.

На воздухе лантан быстро окисляется с образованием гидратированного оксикарбоната.

При нагревании до 450°C в среде кислорода La воспламеняется, образуя основной оксид La₂O₃.

Химические свойства

По своим химическим свойствам лантан больше всего похож на 14 следующих за ним элементов, поэтому их называют лантаноидами. Металлический лантан обладает высокой химической активностью.

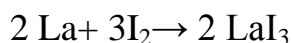
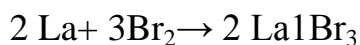
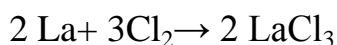
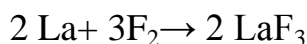
Во влажном воздухе быстро превращается в основной карбонат лантана.

При 450 °С сгорает в кислороде с образованием оксида лантана(III).

Медленно реагирует с холодной водой и быстро — с горячей, образуя гидроксид лантана(III).

При нагревании La реагирует с N₂ с образованием нитрида, с H₂ с образованием гидридов переменного состава.

При нагревании реагирует с галогенами, серой и фосфором.



Гидроксид La(OH)₃ получают действием растворов щелочей на водорастворимые соли лантана. Плохо растворимы в воде фторид, фосфат, карбонат, оксалат и некоторые другие соли лантана.

Плохо растворимы в воде фторид, фосфат, карбонат, оксалат и некоторые другие соли лантана.

Легко взаимодействует с минеральными кислотами с образованием ионов La^{3+} и водорода. Вполне возможно, что в водном растворе ион La^{3+} в значительной степени существует как комплексный ион $[\text{La}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$.

Основные соединения

Ацетилацетонат лантана — органическое соединение, хелат, формула $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Представляет собой бесцветное твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде и органических растворителях. Получается реакцией солей лантана со спиртовым раствором ацетилацетона.

Бензоилацетонат лантана — хелатное соединение лантана, формула $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_3$. Образует жёлтые призматические кристаллы. Получается взаимодействием солей лантана со спиртовым раствором бензоилацетона.

Бромид лантана (III) — бинарное соединение, формула LaBr_3 . Образует белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Получают действием бромоводорода на оксид или сульфид лантана.

Гидрид лантана (III) — бинарное соединение, формула LaH_3 . Представляет собой тёмно-синее кристаллическое вещество; реагирует с водой с образованием гидроксида лантана. Получается действием водорода на лантан при 210—290 °С.

Гидроксид лантана (III) — белое нерастворимое в воде вещество с формулой $\text{La}(\text{OH})_3$. Образуется при действии горячей воды на металлический лантан или на оксид. При температурах выше 300 °С — разлагается.

Иодид лантана (III) — бинарное соединение, формула LaI_3 . Образует кристаллы жёлто-зелёного цвета, хорошо растворимые в воде и органических растворителях. Получают нагреванием лантана и иода в инертной атмосфере.

Карбид лантана (III) — бинарное соединение лантана с углеродом, формула LaC_2 . Образует жёлтые кристаллы. Реагирует с водой с образованием гидроксида и с выделением этана и ацетилена.

Карбонат лантана (III) — бесцветное кристаллическое вещество с формулой $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$, образует кристаллогидрат состава $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Получается пропусканием углекислого газа через суспензию гидроксида лантана.

Купферонат лантана — органическое вещество, хелат, формула $[\text{La}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}\}_3]$. Образует жёлтые кристаллы. Получается реакцией хлорида лантана с раствором купферона в кислой среде.

Нитрат лантана (III) — бесцветное кристаллическое вещество с формулой $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Получается растворением лантана, его оксида или гидроксида в азотной кислоте.

Оксалат лантана (III) — бесцветное вещество, формула $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Не растворяется в воде. Получается действием на растворимые соли лантана избытком щавелевой кислоты.

Оксид лантана (III) — белые кристаллы, формула La_2O_3 . Не растворяется в воде, но медленно реагирует с ней. Получается сгоранием лантана на воздухе или разложением его солей при высоких температурах. Растворяется в кислотах с образованием солей $\text{La}(\text{III})$. На воздухе поглощает углекислый газ, постепенно превращаясь в основной карбонат лантана.

Окисульфид лантана — желтовато-белые гексагональные кристаллы с формулой $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

Оксифторид лантана (III) — бесцветные кристаллы кубической сингонии, формула LaOF . Получают взаимодействием фторида лантана с водяными парами при $800\text{ }^\circ\text{C}$ или спеканием оксида лантана с фторидом лантана в вакууме.

Силицид лантана (III) — бинарное неорганическое соединение, формула LaSi_2 . Образует серые кристаллы.

Сульфат лантана (III) — бесцветные кристаллы, растворимые в воде, формула $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Получается растворением металлического лантана, его оксида или гидроксида в серной кислоте. Разлагается при нагревании.

Сульфиды лантана — бинарные неорганические соединения лантана и серы.

Сульфид лантана (III) имеет формулу La_2S_3 ; образует жёлто-красные кристаллы, нерастворимые в воде. Получается действием паров серы на лантан при 600—800 °С. *Моносульфид лантана* LaS — образует золотистые кристаллы кубической сингонии. *Дисульфид лантана* LaS_2 — коричневые кристаллы.

Фосфат лантана (III) — бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, формула LaPO_4 . Получается обменной реакцией между растворимой солью лантана и фосфатом щелочного металла.

Фосфид лантана (III) — бинарное неорганическое соединение, чёрные кристаллы с формулой LaP . Получается реакцией лантана и фосфора при 400—500 °С.

Фторид лантана (III) — бесцветное вещество с формулой LaF_3 . Не растворяется в воде. Получают взаимодействием лантана с плавиковой кислотой либо прямым сгоранием лантана во фторе.

Хлорид лантана (III) — бесцветное вещество с формулой LaCl_3 , хорошо растворимое в воде. Получается реакцией лантана с хлором или взаимодействием его с соляной кислотой.

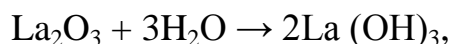
Характеристические соединения лантана

Оксид лантана.

Оксид лантана La_2O_3 получают в виде хрупкого белоснежного порошка прокаливанием гидроксидов, карбонатов или оксалатов. La_2O_3 даже после сильного накаливания легко растворяется в кислотах.

La_2O_3 - тугоплавкий, парамагнитный, термически устойчивый,

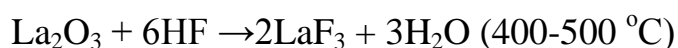
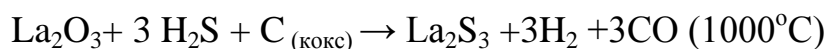
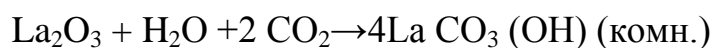
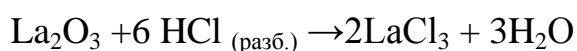
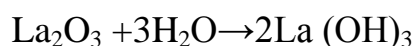
чрезвычайно реакционной, способен, очень активно взаимодействует с водой, превращаясь в $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Процесс сильно экзотермический:



$$t_{\text{пл.}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C} \quad t_{\text{кип.}} = 4300 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Взаимодействует с HCl , HNO_3 , HClO_4 . Во влажном воздухе быстро превращается в гидрат оксикарбонат лантана. La_2O_3 - промежуточный продукт при производстве LaF_3 и других соединений лантана, стал важным компонентом оптического стекла, керамических материалов, в т.ч. высокотемпературных полупроводников. Фотообъективы знаменитой фирмы "Кодак" содержат от 20 до 40% La_2O_3 . Благодаря добавкам лантана удалось уменьшить размеры объектива при той же световой силе, намного улучшить качество цветной съемки

Химические свойства La_2O_3 :

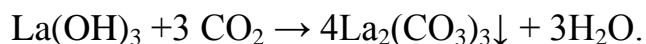
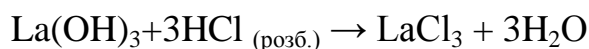
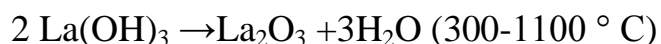


Гидроксид лантана.

Гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ получается в виде слизистообразного белого осадка при добавлении к растворам соответствующих солей растворов щелочей или аммиака. Это белое, аморфное, нерастворимое в воде вещество.

$\text{La}(\text{OH})_3$ - сильная основание, жадно притягивает из воздуха CO_2 и вытесняет аммиак из солей аммония. При нагревании гидроксид сначала переходит в метагидроксид $\text{LaO}(\text{OH})$ и уже потом, при более интенсивном нагреве, происходит отщепление воды с образованием оксида.

Химические свойства $\text{La}(\text{OH})_3$:

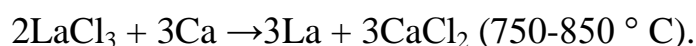
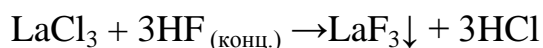
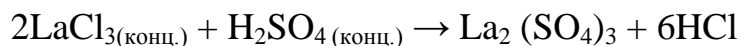
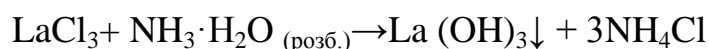
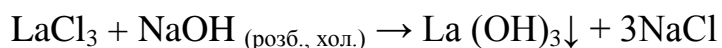
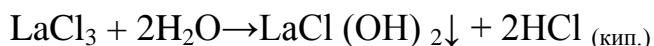
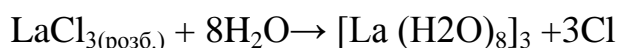
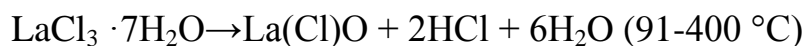


Гидроксид лантана - сравнительно сильное основание, по активности подобно гидроксидам щелочноземельных металлов.

Хлорид лантана.

Безводный хлорид лантана образуется при нагревании смешанного с углем оксида в потоке хлора, или взаимодействием смеси CCl_4 и Ce оксидом лантана или оксалатом лантана. Применяется для получения La и его соединений. LaCl_3 представляет собой расплывчатые кристаллы с гексагональной кристаллической решеткой плотностью 3,818. $T_{\text{пл.}} = 862^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 1710^\circ\text{C}$.

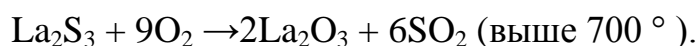
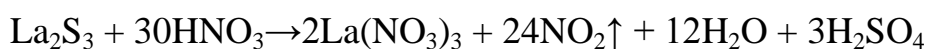
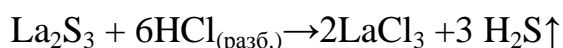
Химические свойства:



Сульфид лантана.

Сульфид лантана La_2S_3 может быть получен непосредственным синтезом из элементов, а также накаливания оксида лантана в потоке H_2S , $T_{\text{пл.}} = 2750^\circ\text{C}$. Для лантана характерно образование полисульфидов типа La_2S_4 , оксосульфидов - желтого цвета $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

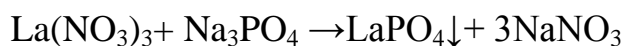
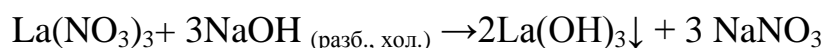
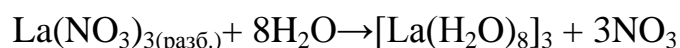
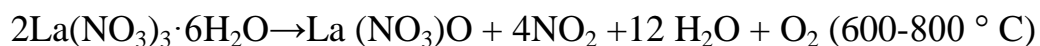
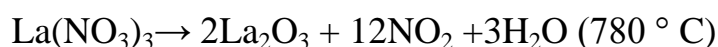
Химические свойства:



Нитрат лантана.

Нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, в частности его гексагидрат, кристаллизуется в виде больших расплывчатых столбцов. Достаточно хорошо растворяется в воде и спирте. При нагревании сначала образуются основные соли, а уже потом оксиды. С нитратами щелочных металлов, а также с нитратом магния, нитрат лантана образует хорошо кристаллизованные двойные соли $\text{M}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Двойной нитрат аммония $(\text{NH}_3)_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ очень удобен для очистки лантана фракционированной кристаллизацией.

Химические свойства:

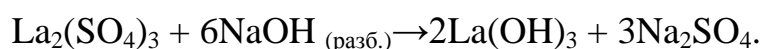
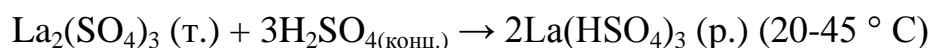
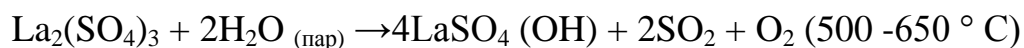


Сульфат лантана.

Сульфат лантана образует обычно нонагидрат $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который значительно трудно растворимый. Напротив, безводная соль, представляет собой белый гигроскопичный порошок, хорошо растворимый в ледяной воде. Однако, как только раствор незначительно нагреется, из него выпадает трудно растворимый гидрат. С сульфатами щелочных металлов лантан образует двойные соли (в большей степени очень трудно растворимые

особенно в избытке раствора щелочного металла), преимущественно состав $\text{Me}[\text{La}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{La}(\text{SO}_4)_3]$. Была получена также кислота $\text{H}_3[\text{La}(\text{SO}_4)_3]$, что соответствует солям последнего типа.

Химические свойства:



Нейтральные карбонаты La получают из растворов соответствующих солей осаждением карбонатом щелочного металла на холоде. Если осаждение проводить в горячем растворе, то образуется осадок, загрязненный основной солью. Нейтральные карбонаты содержат кристаллизационную воду. Карбонат лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в ромбической системе. Он хорошо растворим в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов. При разбавлении растворов осаждаются кристаллы двойного карбоната, например, $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагревании карбонаты отщепляют CO_2 , переходя сначала в основные карбонаты, а при прокаливании - в оксиды. Ацетат La получают действием уксусной кислоты на соответствующие гидроксиды, или карбонаты, легкорастворимые.

Основные ацетаты осаждаются из растворов аммиаком. Если осаждение проводить осторожно, то их можно получить в виде гелей.

Переработка концентратов и получение лантана

Получение лантана связано с разделением исходного сырья на фракции. Лантан концентрируется вместе с церием, празеодимом и неодимом. Сначала из смеси отделяют церий, затем оставшиеся элементы разделяют экстракцией.

Первая стадия концентрирования происходит уже на драге. Плотность монацита 4,9...5,3, а обычного песка – в среднем 2,7 г/см³. При такой разнице в весе гравитационное разделение не представляет особого труда. Но, кроме монацита, в тех же песках есть другие тяжелые минералы. Поэтому, чтобы получить монацитовый концентрат чистотой 92...96%, применяют комплекс гравитационных, магнитных и электростатических методов обогащения. В результате попутно получают ильменитовый, рутиловый, цирконовый и другие ценные концентраты.

Как и всякий минерал, монацит надо «вскрыть». Чаще всего монацитовый концентрат обрабатывают для этого концентрированной серной кислотой. Образующиеся сульфаты редкоземельных элементов и тория выщелачивают обычной водой. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем и не отделившаяся на предыдущих стадиях часть циркона (рис. 5.4.1).

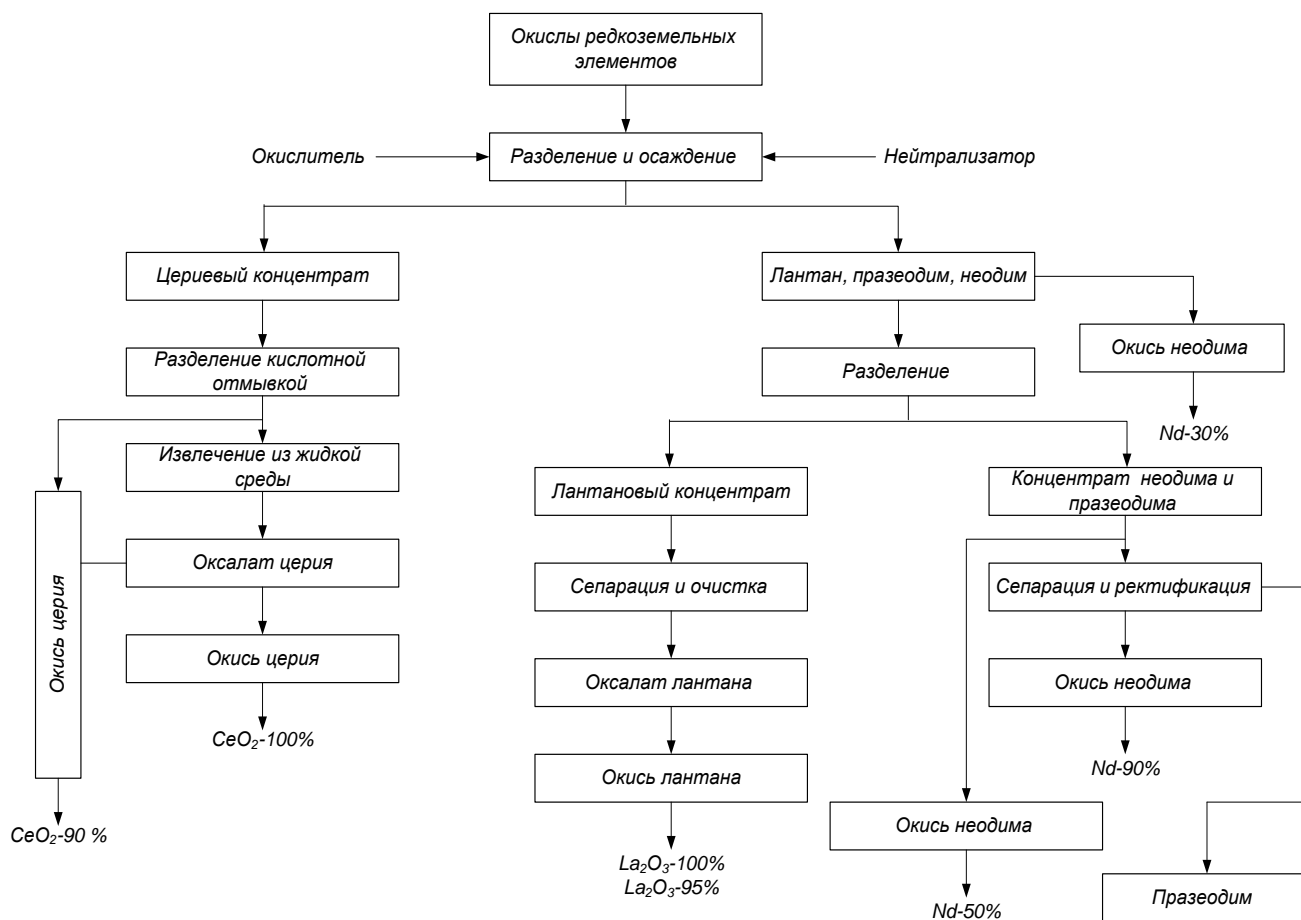


Рис. 5.4.1. Технологическая схема получения оксида лантана сернокислотным способом

Распространен также щелочной способ вскрытия концентрата гидроксидом натрия (рис. 5.4.2).

На следующей стадии разделения извлекают короткоживущий мезоторий (радий-228), а затем и сам торий – иногда вместе с церием, иногда отдельно. Отделение церия от лантана и смеси лантаноидов не особенно сложно: в отличие от них, он способен проявлять валентность 4+ и в виде гидроокиси $Ce(OH)_4$ переходит в осадок, тогда как его трехвалентные аналоги остаются в растворе. Отметим только, что операция отделения церия, как, впрочем, и предыдущие, проводится многократно – чтобы как можно полнее «выжать» дорогой редкоземельный концентрат.

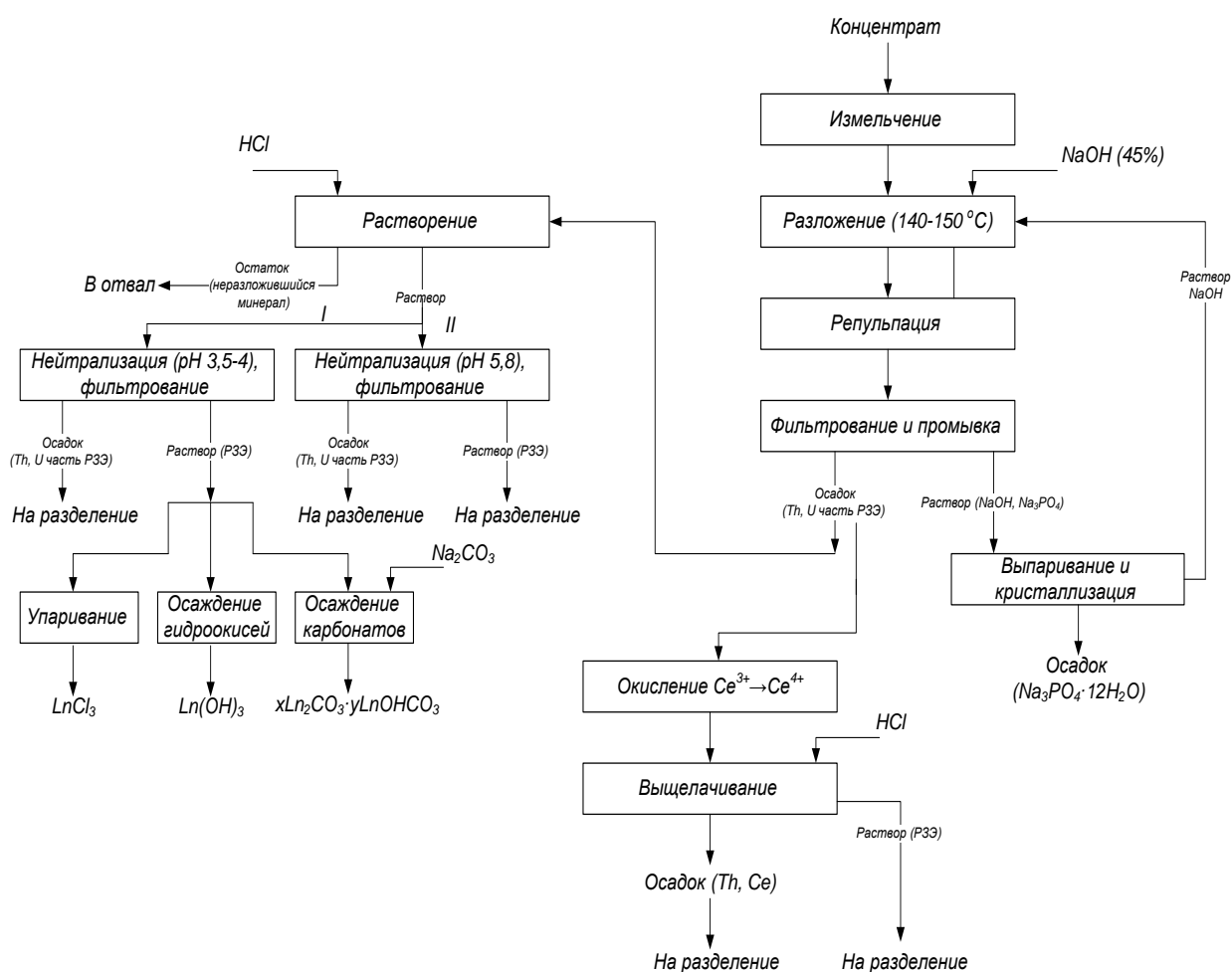


Рис. 5.4.2. Технологическая схема вскрытия концентратов щелочным способом

После того как выделен церий, в растворе больше всего лантана (в виде нитрата $La(NO_3)_3$, так как на одной из промежуточных стадий серная кислота

была заменена азотной, чтобы облегчить дальнейшее разделение). Из этого раствора и получают лантан, добавляя аммиак, нитраты аммония и кадмия. В присутствии $Cd(NO_3)_2$ разделение более полно. С помощью этих веществ все лантаноиды переходят в осадок, в фильтрате же остаются лишь кадмий и лантан. Кадмий осаждают сероводородом, отделяют осадок, а раствор нитрата лантана еще несколько раз очищают дробной кристаллизацией от примесей лантаноидов.

В конечном счете, обычно получают хлорид лантана $LaCl_3$. Электролиз расплавленного хлорида дает лантан чистотой до 99,5%. Еще более чистый лантан (99,79% и выше) получают кальциетермическим способом. Такова классическая традиционная технология.

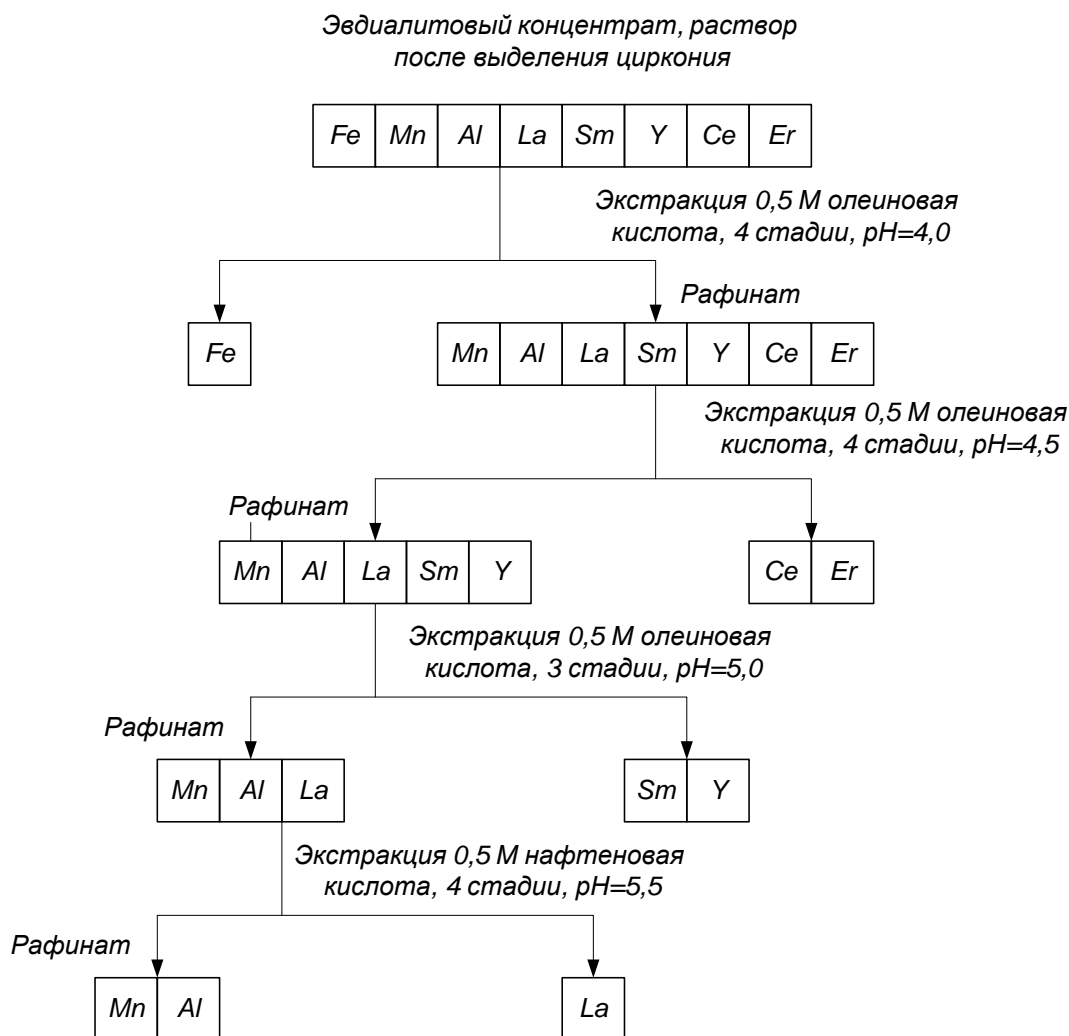


Рис. 5.4.3. Технология разделения элементов группы РЗЭ экстракционным способом

После проведения всех операций по разделению РЗЭ, очередность извлечения выглядит следующим способом (рис. 5.4.3).

Получение элементарного лантана – дело сложное.

Разделение лантаноидов – от празеодима до лютеция – требует еще больших затрат сил и средств, и времени, разумеется. Поэтому в последние десятилетия химики и технологи многих стран мира стремились создать новые, более совершенные методы разделения этих элементов. Такие методы – экстракционные и ионообменные – были созданы и внедрены в промышленность. Уже в начале 60-х годов на установках, работающих по принципу ионного обмена, достигли 95%-го выхода редкоземельных продуктов чистотой до 99,9%.

К 1965 г. внешнеторговые организации могли предложить покупателям все лантаноиды в виде металлов чистотой выше 99%. Кроме прометия, разумеется, хотя радиоактивные препараты этого элемента – продукты ядерного распада урана – тоже стали вполне доступны.

В каталоги «Техснабэкспорта» вошли также около 300 химически чистых и особо чистых соединений лантана и лантаноидов. Это свидетельство высокого уровня развития советской редкоземельной промышленности.

Следует обратить особое внимание, что при извлечении и разделении РЗЭ используются специальные селективные реагенты (табл. 5.4.1).

В состав селективно применяемых реагентов входят органические и неорганические соединения, в т.ч. соли, кислоты и едкие углекислые щелочи.

В минералах лантан и лантаноиды неизменно сопутствуют друг другу. Есть минералы селективные, в которых доля того или иного редкоземельного элемента больше, чем обычно. Но нет минералов чисто лантановых или чисто цериевых, не говоря уже о других лантаноидах.

Селективные реагенты, применяемые при гидрометаллургической
практике получения соединений лантана

Наименование реагентов		Извлекаемые металлы
Соли	Щелочные цианистые соли натрия, кальция и калия NaCN, Ca(CN) ₂ , KCN.....	золото, серебро
	Сернокислая соль окиси железа Fe ₂ (SO ₄) ₃	медь
	Хлористый натрий NaCl.....	серебро, свинец
	Серноватистоокислый натрий Na ₂ S ₂ O ₃ ...	серебро
	Хлорное железо.....	железо
	Сернистый натрий.....	ртуть, сурьма
Кислоты	Серная кислота H ₂ SO ₄	медь, цинк, никель
	Соляная кислота HCl.....	медь, цинк
	Азотная кислота HNO ₃	медь
	Щавелевая кислота H ₂ C ₂ O ₄	ниобий, колумбий
Едкие углекислые щелочи	Гидроокиси щелочей NaOH, KOH....	алюминий, тантал
	Углекислые щелочи K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ ...	алюминий, ванадий
	Гидроокись аммония NH ₄ OH.....	медь
	Углекислый аммоний	медь
	Хлор	золото

Применение

Впервые в истории лантан применяли в газокалильных сетках. Австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах использовал смесь, состоящую из 60% оксида магния, 20% оксида иттрия и 20% оксида лантана, которая получила название Actinophor, и была запатентована в 1885 году. Новый осветительный прибор («ауэровский колпачок») давал светло-зелёный свет.

Оксид и борид лантана используются в электронно-вакуумных лампах как материал т.н. "горячего катода", то есть катода с высокой интенсивностью потока электронов. Кристаллы LaB₆ применяются в источниках катодных лучей для электронных микроскопов.

Лантан применяется как компонент сплавов никеля, магния, кобальта и др.

Соединение состава La используется для анодного материала никель-металл-гидридных аккумуляторов. Оно представляет собой интерметаллид АВ5-типа.

Чистый лантан практически не используется по причине своей высокой стоимости; вместо него применяется мишметалл: сплав с содержанием лантана 20-45%. Мишметалл является компонентом жаропрочных и коррозионностойких сплавов.

Для производства типичного гибридного автомобиля ToyotaPrius требуется 10-15 кг лантана, где он входит в состав аккумулятора.

Карбонат лантана используется как лекарство, имеющее собственное название Fosrenol, применяющееся при гиперфосфатемии для поглощения избытка фосфатов.

Лантан имеет свойство поглощать водород. Один объём этого вещества способен поглотить до 400 объёмов водорода в процессе обратимой адсорбции. Это свойство применяется для создания емких аккумуляторов водорода (металлогидридное хранение водорода) и в системах сохранения энергии, так как при растворении водорода в лантане выделяется теплота.

Соли лантана и других редкоземельных элементов применяются в угольных дуговых лампах для увеличения яркости дуги. Угольные дуговые лампы популярны в кинопроекторах. На производство последних приходится около 25% соединений лантана, которые изначально предполагались для дуговых ламп.

Жидким лантаном извлекают плутоний из расплавленного урана.

Небольшая добавка лантана к стали увеличивает её пластичность и деформируемость. Добавка лантана к молибдену уменьшает его твёрдость и чувствительность к перепадам температур.

Фторид лантана — важный компонент люминофоров. В смеси с фторидом европия он используется в кристаллической мембране

ионоселективных электродов. Он также входит в состав стекла ZBLAN. Оно обладает улучшенным коэффициентом пропускания в инфракрасном диапазоне и поэтому применяется в волоконной оптике.

Оксид лантана(III) — компонент специальных стёкол, высокотемпературной керамики, применяется также для производства других соединений лантана.

Хлорид и бромид лантана применяются как сцинтилляторы с высоким световым выходом, лучшим энергетическим разрешением и временем высвечивания.

Оксисульфид и алюминат лантана используются в люминофорах.

Ионы лантана как и пероксидаза хрена используется в молекулярной биологии для усиления электрического сигнала до уровня, необходимого для детекции.

Бентонитовая глина (т.н. Phoslock), в которой ионы натрия и кальция заменяются на ионы лантана, используется для очистки сточных воды от фосфатов.

Небольшое количество соединений лантана связывает фосфаты в воде, в результате чего останавливается рост водорослей, которым необходимы соединения фосфора. Это свойство может применяться для очистки воды в бассейнах.

Некоторые соединения лантана (и других редкоземельных элементов), например, хлориды и оксиды являются компонентами различных катализаторов, применяемых в частности, для крекинга нефти.

Добавка оксида лантана к вольфраму используется при дуговой сварке вольфрамовым электродом, как замена радиоактивному торю.

Лантан-бариевый метод радиометрического датирования иногда используется для оценки возраста горных пород и месторождений полезных ископаемых.

Вопросы:

Дайте характеристику месторождениям лантана?

Какие минералы являются носителями лантана?

Какие элементы сопутствуют лантану?

Дайте характеристику физико-химическим свойствам лантана?

Опишите сернокислотный способ получения окиси лантана?

Опишите щелочный способ выделения оксида лантана?

В каких отраслях промышленности применяются соединения лантана?

Из рубрики это интересно...

Запад осознал свое шаткое положение в области добычи редких металлов

Запад всерьез обеспокоен тем фактом, что Китай полностью доминирует на рынке редкоземельных металлов, что ставит США и Европу в зависимость от позиции Пекина. Об этом говорится в статье Reuters.

На сегодняшний день эти стратегически важные ресурсы используются при производстве автомобильных аккумуляторов и силовых агрегатов для электрокаров. Поскольку Запад в своем автомобилестроении берет курс на производство транспортных средств, работающих на электротяге, то его потребность в редкоземельных металлах крайне высока.

Однако успехов в добыче столь нужных материалов ни Европа, ни США не добились. Недаром управляющий директор консалтинговой компании Benchmark Mineral Intelligence Саймон Мур, говоря о текущем положении вещей, назвал шатким нынешнее положение Запада.

У Китая же дела складываются совершенно иначе. Сегодня именно КНР является единственной в мире страной, которая в состоянии добывать абсолютно все известные минералы данного типа. При этом Пекин контролирует порядка 80-90% всего мирового рынка редкоземельных металлов.

В США, понимая, что ситуация складывается не в их пользу, пытаются избавиться от «железной хватки» КНР. Однако результата пока достичь не удалось. Осознание того, что необходимо поощрять внутренние инвестиции

и тем самым добывать ресурсы на своей территории, в Вашингтоне присутствует, но реальных шагов в этом направлении так и не сделано....

Источник: https://politexpert.net/174299-zapad-osoznal-svoe-shatkoep-olozhenie-v-oblasti-dobychi-redkikh-metallov?utm_referrer=https%3A%2F%2Fzen.yandex.com

5.5. Разработка способов отделения радиоактивных и редкоземельных элементов из низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов после кислотной обработки

План:

Состояние извлечения РЗМ и урана из фосфоритов

Химический и минералогический состав фосфоритных руд

Основные методы количественного изучения РЗМ

Господином Мохаммедом Монтасиром подготовлены тематические исследования и тестирование рамочной классификации ископаемых энергетических и минеральных запасов и ресурсов по заданию Организации Объединенных Наций за 2009 год, суть которой представлена ниже.

Среди прочих нетрадиционных ресурсов особое внимание привлекают фосфоритные руды. Основываясь на нынешних показателях производства фосфорной кислоты, можно отметить, что должным образом организованное извлечение урана из нее могло бы обеспечить до 20% мирового объема ежегодного потребления урана. Фосфоритная руда является одним из наиболее важных нетрадиционных ресурсов урана в мире. Содержание урана в фосфоритной руде может составлять от 20 ч/млн до 500 ч/млн. Результаты нескольких исследований свидетельствуют о том, что средняя концентрация урана в целом близка к 100 ч/млн в большей части фосфатных пород. В апреле 2015 года в Международном атласе месторождений урана (УДЕПО) Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) указывалось, что

месторождения фосфоритов содержат 13,8 млн. т урана. Месторождения фосфоритов классифицируются по двум основным категориям: магматические фосфоритные породы (13%), которые обнаружены в России, Южной Африке и Бразилии, и осадочные фосфоритные породы (87%), которые найдены в Марокко, Алжире, Иордании, Египте и Соединенных Штатах Америки. Фосфатные минералы обоих типов руды принадлежат к группе апатитов, наиболее распространенными представителями которой являются фторапатит и франколит.

В процессе влажного химического производства фосфорных удобрений в качестве промежуточного продукта выделяется фосфорная кислота. В ходе этого процесса около 80–90% урана, содержавшегося в фосфоритной руде, переходит в фосфорную кислоту. Концентрация урана во влажной фосфорной кислоте может изменяться от 30 до 350 мг/л в зависимости от первоначальной концентрации урана в фосфоритной руде. Согласно прогнозам, начиная с 2014 года, глобальный спрос на фосфорную кислоту будет возрастать на 2,4% в год и составит 48,3 млн. т P_2O_5 в 2019 году. В краткосрочной перспективе потенциальное глобальное предложение фосфорной кислоты и спрос на нее будут уравниваться друг друга, при этом в конце 2018 – начале 2019 годов будет отмечаться умеренное превышение предложения над спросом. В период 2014–2019 годов планируется построить около 30 новых предприятий для обработки фосфоритов. На долю Китая и Марокко в совокупности будет приходиться около половины этих предприятий. Другие предприятия будут сооружаться в Саудовской Аравии, Бразилии и Индии.

Уран может извлекаться из фосфорной кислоты несколькими способами, например такими, как осаждение, использование жидких мембран, экстракция растворителями использование твердых пропитанных частиц. Однако экстракция растворителем, которая широко практиковалась в течение 1970-х и 1980-х годов, является единственным методом, широко апробированным в условиях промышленной эксплуатации.

В настоящее время около 72% добываемых во всем мире фосфоритных пород используется для производства фосфорной кислоты мокрым способом и степень извлечения урана из фосфоритов составляет около 83,7%. Извлечение урана из дигидратной фосфорной кислоты осуществляется на основе использования метода экстракции (*Мунтасир Мохаммед. Применение РКООН-2009 к фосфоритам. Урановые ресурсы: тематическое исследование по проектам в эс-Себаие, долина Нила, Египет. Управление по ядерным материалам, Египет. ООН. Экономический и социальный совет. ECE/ENERGY/GE.3/2016/9. 18 с.*).

Содержание РЗЭ, урана и тория в минералах

Известно более 200 минералов, содержащих РЗЭ в количествах $>0,01\%$. Однако собственных минералов, содержание в которых $\text{Ln}_2\text{O}_3 > 5-8\%$, всего около 60 (3 фторида, 11 окислов, 13 карбонатов, 1 сульфат, 6 фосфатов, 20 силикатов, 1 вольфрамат, 1 арсенат). В большинстве своем редкоземельные минералы содержат некоторое количество тория, иногда урана. В породах и пегматитах преимущественно находятся минералы групп силикатов и сложных окислов, в гидротермалитах и корях выветривания - карбонаты, фосфаты, фториды.

Обычно в редкоземельных минералах наблюдается преобладание элементов одной из подгрупп (цериевой или иттриевой), хотя в небольших количествах присутствуют и остальные редкоземельные элементы. Подобные минералы относят к селективным. Примером селективных цериевых минералов могут служить: *монацит* (Ce, La) PO_4 - фосфат РЗЭ и Th, содержащий 50-68% $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$; *бастнезит* (Ce, La, Pr)(CO_3)F - фторокарбонат, содержащий 36,9-40,5% Ce_2O_3 и $\sim 36\%$ (La, Nd, Pr) $_2\text{O}_3$; *лопарит* (Na, Ca, Ce...) (Ti, Nb) O_3 - титано-танталониобат, содержащий 32-34% $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$. К селективным иттриевым минералам относят: *эвксениит* (Y, Er, Ce, U, Pb, Ca) (Nb, Ta, Ti) $_2(\text{O,OH})_6$ - титано-танталониобат,

содержащий 16,3-28,8% (Y, Er)₂O₃, 0,4-9,5 Ce₂O₃; ксенотим YPO₄-фосфат, содержащий 52-62% Y₂O₃.

Метод нейтронно-активационного анализа для определения РЗМ, урана и тория в рудах.

В химии, нейтронно-активационный анализ (НАА) — это ядерный процесс, используемый для определения концентраций элементов в образце. НАА позволяет дискретным образом помогает определять элементы, так как не учитывает химическую форму образца, и сосредотачивается исключительно на ядрах элементов. Метод основан на нейтронной активации и, следовательно, требуется источник нейтронов. Образец подвергается бомбардировке нейтронами, в результате чего образуются элементы с радиоактивными изотопами, обладающими коротким периодом полураспада. Радиоактивное излучение и радиоактивный распад хорошо известны для каждого элемента. Используя эту информацию, можно изучать спектры излучения радиоактивного образца и определять в нём концентрации элементов. Особым преимуществом этого метода является то, что он не разрушает образец, а продолжительность наведенной радиации обычно составляет от нескольких наносекунд до часов. НАА также может быть использован для определения активности радиоактивных образцов и благородных металлов в рудах.

Химический и минералогический состав фосфоритных руд.

Объектом исследования служила низкосортная фосфоритовая руда Центральных Кызылкумов из Джерой-Сардаринского месторождения со следующим, сложным, содержащим высокое количество карбонатов, химическим составом (табл.5.5.1): Для выполнения поставленной цели и задачи научного исследования, на Навоийском государственном горном институте были выполнены лабораторные исследования по выщелачиванию

различных элементов из низкосортных фосфоритов Джерой-Сардаринского месторождения, используя серную (H_2SO_4) и азотные кислоты (HNO_3), которые применяются при получении минеральных удобрений провести изучение состава фосфоритов.

Таблица 5.5.1

Химический состав фосфоритов Центральных Кызылкумов

№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %	№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %
1.	P_2O_5	8,0-12,0	8.	CO_2	8-15
2.	Al_2O_3	1,5-3,0	9.	Фтор	1,8-3,2
3.	SiO_2	6,0-8,0	10.	SO_3	2,5- 3,5
4.	CaO	42-48,1	11.	U	0,003-0,008
5.	MgO	2,5-3,5	12.	Сумма РЗЭ	0,04-0,089
6.	Fe_2O_3	0,6-0,8	13.	H_2O	10,0
7.	R_2O	0.9-1.4	14.	Нераств.остаток	8,0-8,2

На производстве в Кызылкумском фосфоритном комбинате, основным способом обогащения является термический способ для избавления от карбонатов. Главный фосфатный минерал - франколит (фторкарбонатапатит) и кальцит слагают фосфориты на 80-90% (табл. 5.5.2), в состав которых входят и карбонаты.

Таблица 5.5.2

Средний минералогический состав фосфоритов Центральных Кызылкумов

Наименование минералов	Химическая формула	Содержание, %	Наименование минералов	Химическая формула	Содержание, %
Франколит	$Ca_5(PO_4,CO_3)_3(F,O)$	56,0	Гипс	$Ca_2SO_4*2H_2O$	3,5
Кальцит	$CaCO_3$	22,5	Гётит	$Fe_2O_3*H_2O$	1,0
Фторапатиты, Гидроксилапатиты	$Ca_4(CaF)(PO_4)_3$ $Ca_4(CaOH)(PO_4)_3$	4,0	Цеолиты	Тетраэдр.фрагменты SiO_4 и AlO_4	меньше 1,0
Кварц	SiO_2	7,5-8,0	Органич. вещество	Оксалаты	Около 0,5

Гидрослюдистые минералы и полевые шпаты	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Na, Ca, Ba)	4,0-4,5	Сумма редких элементов	РЗЭ	0,03
---	---	---------	------------------------	-----	------

Изучение состава РЗЭ в фосфоритах методом нейтронно-активационного анализа (НАА)

Проведенный НАА анализ образцов фосфоритов, отобранных из Ташкуринского месторождения и различных стадий переработки на Кызылкумском фосфоритном комбинате показали следующее распределение элементов (табл. 5.5.3).

Таблица 5.5.3

Количество элементов при нейтронно-активационном анализе (НАА), в образцах фосфоритов (Ташкуринское месторождение) мкг/л

Элементы	I пласт	II пласт	II пласт темнокоричн.	Мин. масса	НМСК (кек)	Шлам	Пылевая фракция до обжига
1. Mn	320	240	280	490	340	450	370
2. Na	4200	4500	5400	3400	5400	4400	4700
3. K	1900	2300	1800	3800		5500	1800
4. Sm	9,8	7,9	7,8	5,6	10	3,9	6,2
5. Mo	2,0	33,0	17	7,1	0,93	30	46
6. Ca	31,0	31,5	29	31,0	33,0	27	29
7. Lu	1,7	1,35	1,3	0,84	1,7	0,56	0,97
8. U	57	62	52	33	66	26	46
9. Yb	12	9,5	9,2	6,1	12,5	4,0	7,1
10. Au	0,018	0,012	-	0,0087	0,017	0,011	0,019
11. Nd	41	28	39	29	43	17	30
12. As	6,7	3,7	13	4,2		4,9	3,0
13. Br	5,8	6,1	8,3	7,8	7,5	11	14
14. La	65	49	50	34	64	25	39
15. Ce	48	67	51	42	63	31	40
16. Se	4,2	66	12	3,9	41	19	98
17. Tb	3,4	2,6	2,7	1,8	3,3	1,4	2,0
18. Th	5,3	5,8	7,6	4,5	5,8	5,6	5,5
19. Cr	140	130	120	150	82	260	100
20. Hf	0,95	0,88	1,2	1,1	2,4	1,6	0,77
21. Ba	40	580		280	170	80	300
22. Sr	2200	1600	2000	1800	2700	1300	2100
23. Ag	-	-	2,2	-	-	-	0,94
24. Cs	1,5	1,3	1,0	2,0	0,62	3,8	1,5
25. Ni	300	100	300	260	170	380	350
26. Sc	4,9	3,2	4,6	4,2	4,5	5,8	4,1

27. Rb	-	6,7	11	26	-	42	17
28. Zn	100	68,0	110	-	90	130	140
29. Co	3,6	1,8	3,0	3,7	1,7	5,0	4,5
30. Ta	-	-	0,37	0,19	0,17	0,4	0,16
31. Fe	6200	1700	4300	7300	2200	9500	3900
32. Eu	-	1,7	2,4	1,8	3,5	1,2	2,0
33. Sb	2,4	2,0	2,7	2,2	1,5	3,2	2,3

Содержание марганца в составе руды составляет в 1 пласту 320 г/т, во втором – 240 г/т. после отмывки руды, содержание марганца в составе шлама возрастает до 450 г/т. в пылевую фракцию переходит почти весь марганец (370 г/т). Относительно высокое содержание марганца – 490 г/т, в минерализованной массе совпадает с его содержанием в шламе.

Количественное изучение щелочно-земельных металлов – натрия и калия показали, что содержание натрия (4500 г/т) вдвое выше, чем калия (2300 г/т).в минерализованной массе содержание обоих элементов возрастает до 3400-3800 г/т. В кеке остается натрий (5400 г/т), а весь калий в виде мелкодисперсной массы переходит в состав шлама. В пылевой фракции также отмечено наличие натрия и калия в таком же количестве, которое отмечено в составе руды. По сравнению с натрием, калий оказался более подвижным и растворимым и сильнее проявляет миграционные свойства. Содержание бария в земной коре составляет 0,05 % по массе; в морской воде среднее содержание бария составляет 0,02 мг/литр. Барий активен, он входит в подгруппу щелочноземельных металлов и в минералах связан достаточно прочно. Основные минералы: барит ($BaSO_4$) и витерит ($BaCO_3$). Барий входит в комплекс с минералами фосфоритов и может содержаться совместно с кальцием, железом и фтором. Из таблицы видно, что в 1 пласту содержание его незначительно (40 г/т), однако во 2 пласту его содержание возрастает в 14 раз и составляет 580 г/т. По различным переделам барий мигрирует неравномерно. В минерализованной массе его содержание составляет 280 г/т, в кеке 170 г/т а в шламе всего 80 г/т. Много бария находится в составе пылевой фракции – 300 г/т, что говорит о его

нахождении в мелкой фракции и высокой способности растворяться и активно мигрировать. По всей видимости, максимальное количество бария сконцентрировано в виде гидроокисей и карбонатов. По свойствам стронций относится к щелочно-земельным металлам, радиоактивен, а также по своим химическим свойствам близок к кальцию и барию, занимая промежуточное положение между ними. Сравнительная характеристика стронция показала, что в 1 пласту (2200 г/т) его больше, чем во 2 (1600 г/т).

Много стронция обнаружено в составе минерализованной массы (1800 г/т) и кеке (2700 г/т).в шлам переходит до 1300 г/т стронция и больше всего его обнаружено в пылевой фракции – 2100 г/т. Стронций остеотроп – то есть элемент, который накапливается избирательно в определенных тканях живых существ, в том числе и человека. Этим органом (тканью) является скелет (кости). Объясняется такая закономерность очень просто – по химическим свойствам стронций подобный кальцию, который является основным строительным элементом скелета всех организмов. При дефиците кальция и при наличии радиоактивного стронция – организм без разбору накапливает в костях этот радионуклид. Таким образом, в эволюционном отношении учитывая органическое происхождение стронция, его накопление в больших количествах обусловлено его наличием в моллюсках. Накопления стронция в костях вызывает и другую важную проблему – радионуклид очень медленно выводится из человеческого организма (скелета). Через двести дней выводится только половина накопленного стронция.

Изучение кальция во всех переделах переработки фосфоритов показало, что его количество остается неизменным и варьирует в пределах 27-33 г/т, т.е. кальций содержится в неизменной форме во всех циклах переработки фосфоритов, что означает его нахождение в нерастворимой форме.

Изучение такого токсичного элемента, как мышьяк, в составе фосфоритов показало, что в составе руды 1 пласта его количество составляет 6,7 г/т, во втором почти в два раза меньше и составляет 3,7 г/т.

В фосфоритовом кеке он отсутствует, однако в составе шлама и пылевой фракции его количество равно 4,9 и 3,0 г/т соответственно. Эти обстоятельства говорят о его массовом нахождении в наиболее мелких фракциях руды.

Из редких металлов, содержание молибдена во 2 пласту составляет 33 г/т, тогда как в минерализованной массе и в кеке его содержание незначительно и находится в пределах 7,1 и 0,93 г/т. почти весь молибден после отмывки руды переходит в шлам (30 г/т) и точно также он обнаруживается в пылевой фракции (46 г/т). значит минеральные соединения молибдена также находятся в мельчайших фракциях шлама и пыли.

Железо - один из самых распространённых в земной коре металлов: второе место после алюминия. Железо также как и другие важные микроэлементы входило в состав живых организмов, из которых сформировались фосфориты и его максимальное количество в 1 пласту (6200 г/т) говорит, что в процессе эволюции он активно мигрирует. Если содержание P_2O_5 в первом пласту сравнительно низкое, это позволяет сделать вывод о миграции железа из 2 пласта, в котором содержание железа составляет всего 1700 г/т. в минерализованной массе его содержание возрастает до 7300 г/т, в кеке – 2200 г/т, а в шламе – 9500 г/т. в пылевую фракцию попадает 3900 г/т железа. Таким образом массовое количество железа находится в мелких фракциях, которые переходят в шлам.

Содержание других элементов в фосфоритовых рудах находится в сравнительно небольших количествах, которые в эволюционном прошлом играли роль микроэлементов в составе морских организмов.

Фосфориты наряду с основными компонентами содержат фтор, РЗЭ, уран и другие ценные элементы. Содержание фтора и РЗЭ в фосфоритах достаточно высокое и может варьировать в пределах 15-35 кг/т, поступление

этих элементов в растения и накопление их в плодородных почвах приводит к загрязнению окружающей среды (табл. 5.5.4).

При разложении природных фосфатов азотной кислотой образуется так называемая азотнокислотная вытяжка – раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода последующей переработки вытяжки можно получать как однокомпонентные азотные и фосфорные, так и сложные, двойные (N–P) или тройные (N–P–K) удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ.

Таблица 5.5.4

Количество обнаруженных РЗЭ при НАА в образцах фосфоритов
(Ташкуринское месторождение), мкг/л

	I пласт	II пласт	II пласт темно- коричн.	Мин. масса	НМСК (кек)	Шлам	Пылевая фракция до обжига
Sm	9,8	7,9	7,8	5,6	10	3,9	6,2
Lu	1,7	1,35	1,3	0,84	1,7	0,56	0,97
Yb	12	9,5	9,2	6,1	12,5	4,0	7,1
Nd	41	28	39	29	43	17	30
La	65	49	50	34	64	25	39
Ce	48	67	51	42	63	31	40
Tb	3,4	2,6	2,7	1,8	3,3	1,4	2,0
Eu		1,7	2,4	1,8	3,5	1,2	2,0
U	57	62	52	33	66	26	46
Th	5,3	5,8	7,6	4,5	5,8	5,6	5,5

В отличие от сернокислотного метода при азотнокислотном разложении фосфатного сырья используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Такое комбинированное

использование кислоты экономически весьма выгодно.

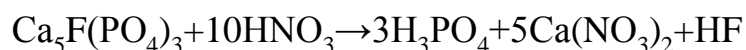
Недостатком этого способа является необходимость удалять из азотнокислотной вытяжки часть кальция или связывать его в нерастворимые соли – в последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия большого количества балласта. Кроме того, наличие в вытяжке кальция не позволяет получать, по крайней мере, простыми путями, удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме. Несмотря на это азотнокислотная переработка фосфатов применяется в широких масштабах.

Переработку азотнокислотной вытяжки можно осуществлять с отдельным получением фосфатов (дикальцийфосфата, монокальцийфосфата) и нитратов (кальциевой или аммиачной селитры) или с получением сложных удобрений.

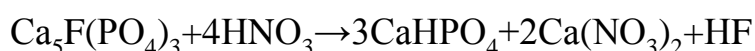
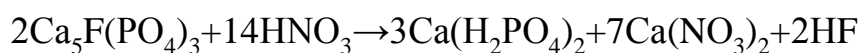
Химизм процесса разложения фосфоритов при азотнокислотной обработке:

Химизм процесса азотнокислотной переработки фосфатов вследствие многокомпонентности системы весьма сложен.

Полное разложение главных компонентов апатита азотной кислотой протекает по реакции:



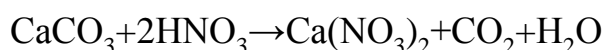
При уменьшении количества азотной кислоты разложение апатита может происходить с образованием моно или дикальций фосфата, нитрата кальция и фтористоводорода.



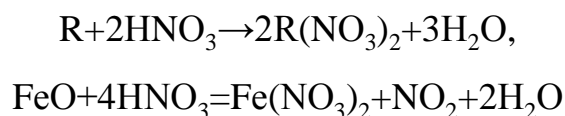
Реакция (1) при стехиометрическом соотношении (или избытке азотной кислоты) протекает почти полностью. При недостатке азотной

кислоты реакция не проходит строго по уравнениям (2) или (3), в продуктах разложения одновременно с фосфатами кальция может присутствовать и свободная фосфорная кислота. Обычно при разложении фосфатов азотной кислотой (47–55%) в количестве 40–100% от стехиометрической нормы по реакции (1) степень извлечения P_2O_5 из исходного сырья практически равна норме кислоты.

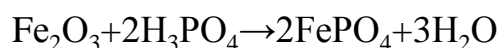
Имеющиеся в сырье карбонаты кальция и магния разлагаются азотной кислотой с образованием нитратов и выделением CO_2 :



Выделяющаяся CO_2 приводит к пенообразованию раствора и способствует ускорению процесса разложения фосфата. Соединения полуторных окислов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) переходят в раствор:



Полуторные окислы железа и алюминия могут взаимодействовать с выделяющейся фосфорной кислотой с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере фосфора:



Поэтому фосфаты, содержащие $Fe_2O_3 > 12\%$ по отношению к P_2O_5 , считаются пригодными для химической переработки только после их обогащения.

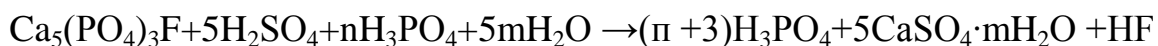
В азотнокислотном растворе фосфатов фтор находится в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 , которая может оказывать отрицательное влияние при дальнейшей переработке продукта.

Таким образом, азотнокислотный раствор фосфатов представляет собой сложную систему, содержащую в основном фосфорную кислоту,

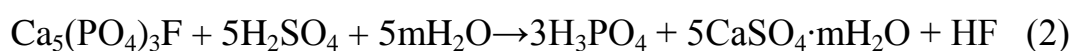
нитрат кальция, а также нитраты магния и полуторных окислов, кремниевую кислоту, кремнефтористоводородную кислоту и другие соединения. Поскольку разложение фосфатов осуществляется с избытком азотной кислоты, в растворе присутствует и свободная кислота. При нейтрализации данных растворов высокое содержание в них нитрата кальция способствует образованию более основных фосфатов. Часть нитрата кальция конвертируется в фосфаты, в т.ч. неусвояемые, часть остается в готовой продукции, ухудшая его физические свойства. Снижение соотношения кальция и фосфора достигается вымораживанием нитрата кальция.

Химизм процесса разложения фосфоритов при сернокислотной обработке:

Процесс получения экстракционной фосфорной кислоты заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой, сопровождающееся кристаллизацией сульфата кальция, и отделении последнего на вакуум-фильтрах. Этот метод носит название сернокислотного. Процесс разложения фосфатов описывается реакцией:



или



При этом разлагаются и другие минералы, входящие в состав сырья. Кроме того, протекают и побочные реакции, которые приводят, в частности, к образованию четырехфтористого кремния и кремнефтористоводородной кислоты. В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или ангидрита (CaSO_4). Наиболее распространен процесс, приводящий при 75 – 80 °С к выделению дигидрата и кислоты с концентрацией 25 – 32% P_2O_5 . На практике для разложения фосфата применяют серную кислоту, разбавленную раствором фосфорной кислоты («раствор разбавления»). Образующийся осадок сульфата кальция (гипс)

должен быть получен в виде однородных крупнокристаллических частиц, которые можно было бы легко отфильтровать от фосфорной кислоты и хорошо промыть небольшим количеством воды. Продолжительность и технологический режим процесса экстракции определяются в основном условиями кристаллизации гипса, так как скорость самого разложения фосфатов достаточно велика. Время, необходимое для разложения фосфата, зависит от сорта сырья и колеблется в пределах 4 – 8 ч.

Так как по представленному суммарному уравнению (2) не представляется возможным рассчитать материальный баланс в полном объеме, то составляется ряд балансовых уравнений, по которым и производится расчет:



Разложение низкосортных фосфоритов выполнена в следующем соотношении: масса фосфоритов составляла 500 г, отдельно добавлено концентрированной серной и азотной кислоты в стехиометрическом соотношении по 250 мл. Полученные результаты кислотного разложения представлены в таблице 5.5.5.

Таблица 5.5.5.

Результаты распределения плотности при разложении фосфоритов азотной и серной кислотой.

Низкосортный фосфорит, 500 г.	Разложение H_2SO_4		Разложение HNO_3	
	Масса осадка, г	Плотность жидкой фазы, г/л	Масса осадка, г	Плотность жидкой фазы, г/л
	1015,58	1030	360	1072

По результатам сернокислотной обработке обнаружено связывание кальция и фосфора с сульфат ионами и образование не только гипса ($5\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), но и фосфогипса ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (реакции 1, 2 и 3). Поэтому масса осадка увеличилась до 1015 г. Плотность жидкой фазы увеличилась на

30 г, что говорит о переходе в жидкую фазу экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), железа, части фторидов, урана и суммы редкоземельных элементов (РЗЭ). При азотнокислотном разложении из 500 г фосфоритов в осадке осталось 360 г, а остальное перешло в жидкую фазу и составляло по плотности 1072 г/л.

Отделение соединений железа, фтора и суммы РЗЭ проводили селективными реагентами – карбонатом натрия (Na_2CO_3) для осаждения ЭФК, гидроксидом аммония (NH_4OH) железа, жидким стеклом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) фторидов, а осаждение суммы РЗЭ – щавелевой кислотой ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Попытка отделения из жидкой фазы железа, фторидов и суммы РЗЭ приведена в табл. 6, где после кислотного разложения, фильтрации и отделения жидкой фазы, последовательно добавляли гидроксид аммония, где в осадок выпадали соединения железа. После фильтрации раствора, в него добавляли жидкое стекло с выпадением в осадок фторидов. На конечной стадии добавляли щавелевую кислоту для получения осадка в виде суммы РЗЭ (табл. 5.5.6).

Таблица 5.5.6

Количественное распределение вредных компонентов после применения селективных реагентов

Наименование	HNO_3 (250мл)		H_2SO_4 (250 мл)	
	H_2O (1000 мл)		H_2O (1370 мл)	
	Осадок	Жидкая фаза, г/л	Осадок	Жидкая фаза, г/л
Масса, г	397	1096	935,8	1262
Na_2CO_3 (3%)	0,08г	Белый осадок	-	–
NH_4OH	0,88г	Белый осадок	0,05 г	Светло-желтый осадок
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,02гр	Белый осадок	0,02 г	После нагревания белый осадок
Жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1,48г	Белый кристаллический осадок	0,89 г	Светло-желтый кристалл. осадок

После сернокислотной обработки в осадок ничего не выпало, только после нагревания раствора в осадок выпало 0,02 г белого осадка.

Последовательная обработка фосфоритной руды и шлама щавелевой кислотой показало распределение суммы РЗЭ в следующем порядке. При этом щавелевую кислоту использовали в количестве 50 мл в кипяченой форме.

Предлагается новая технологическая схема (5.5.1) по извлечению урана из фосфоритов после сернокислотной обработки. При сернокислотном выщелачивании в режиме получения суперфосфата в раствор переходит до 40 % РЗЭ. Из раствора в режиме осаждения урана соосаждалось до 50 % РЗЭ и при этом сквозное извлечение РЗЭ составило 25-30 отн.% от исходного. Извлечение урана из сернокислотного фосфоритного раствора осуществляется применением ионообменной смолы АМП. После сорбции урана и РЗЭ на смолу осуществляется последовательная рекстракция урана и РЗЭ из сорбента (рис. 1). При этом, для дополнительного разложения в процессе применяются гидроксид аммония, сульфат аммония. На барабанной грануляторной установке (БГС) из осадка получают гранулированный суперфосфат.

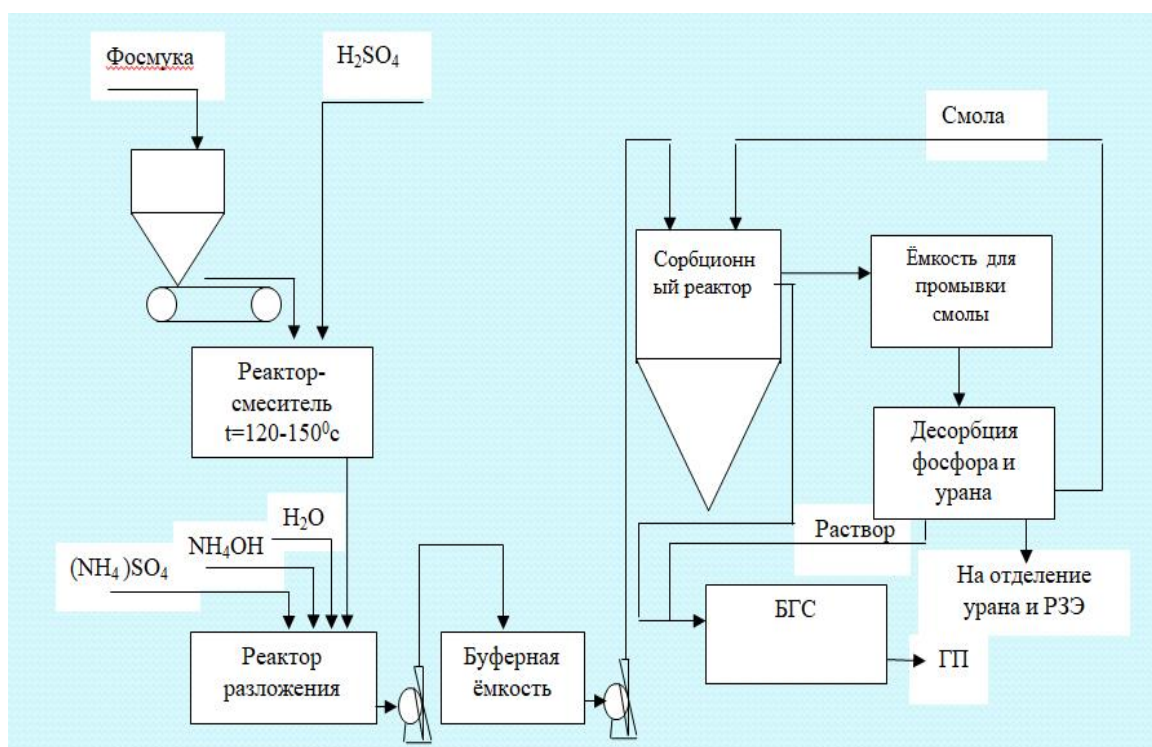


Рис. 5.5.1. Технологическая схема извлечения урана и РЗЭ с получением суперфосфата

Таким образом, имеются реальные предпосылки для последовательного извлечения урана и РЗЭ из низкосортных фосфоритов и их отходов в виде шламов.

Вопросы:

Опишите химический и минералогический состав фосфоритов?

Какое количество РЗЭ, урана и тория содержатся в фосфоритах?

Опишите метод нейтронно-активационного анализа?

Какие соединения образуются при азотнокислотной обработке фосфоритов?

Какие соединения образуются при сернокислотной обработке фосфоритов?

Назовите основные селективные экстрагенты РЗЭ для фосфоритов?

5.6. Разработка комплексной технологии извлечения соединений редких и радиоактивных металлов из кислых стоков ВЮХ в Узбекистане

План:

Химический состав сульфидных руд

Характеристика пирита и арсенопирита

Технология бактериального выщелачивания

Химический состав кислых стоков БИОКС

Химический и минералогический состав сульфидных руд

При полном химическом анализе руд выявлены составляющие породу минералы. Наиболее эффективная флотация позволяет извлечь во флотоконцентрат 15-18% минералов, в том числе золотосодержащие пирит и арсенопирит. В качестве флотореагентов применяются гидросульфид натрия

(NaHS), бутиловый ксантогенат калия (БКК), Т-80 (оксаль) и медный купорос.

Все месторождения полезных ископаемых состоят преимущественно из трех типов минералов, к которым относятся породобразующие, акцессорные и рудные минералы. Основную массу представляют собой породобразующие минералы, из которых гидрослюда, каолинит, диккит и анкерит составляют 25-60% всей массы. На втором месте по весовому содержанию составляют кварц и полевые шпаты, составляющие 22-57% массы руды. Вторая группа минералов – акцессорных, по общей массе представляют незначительное количество. Минералы, содержащие ценные металлы, представлены третьей группой породобразующих минералов – рудных. К ним относятся сульфидные минералы - пирит, арсенопирит, антимонит HSbO_2 , сфалерит, пирротин, блеклые руды, халькопирит, буланжерит, галенит, фрейсбергит и др. Их содержание в составе руды занимает от 0,1 до 3 и 9 %. Если в руде имеется самородное золото, то оно может быть представлено единичными зернами.

При гравитационном и флотационном обогащении, в концентрат переходит около 50% породобразующих минералов, часть из которых полностью растворяется в сернокислой среде, остальная часть имеет склонность растворяться частично, состоят из минералов, нерастворимых в любых средах в течение длительного времени.

При сравнении химического состава руд и кека БИОКС, из таблицы 5.6.1 видно, что во флотоконцентрат, кроме золота и серебра, извлекаются более 50% оксидов кремния, и 100% соединений алюминия. Предполагается, что соединения кремния и алюминия при бактериальном выщелачивании образуют новые комплексы в виде поверхностно-активных (ПАВ), липких и глинистых веществ, которые усиливают пенообразование в реакторах окисления и приводят к появлению на поверхности пены не окисленных агрегатов пирита и арсенопирита вместе с органическим углеродом.

В этих агрегатах находятся прилипшие к пене и агрегатам погибшие бактерии, которые вызывают дополнительное уплотнение пены.

Таблица 5.6.1

Химический состав проб руд Кокпатас и Даугызтау (данные УзНИИМР, ТашГТУ и НГГИ)

№ п.п	Состав руды	Кокпатас, %	Даугызтау, %	№ п.п	Состав руды	Кокпатас, %	Даугызтау, %
1	SiO ₂	52,0-62,1	69-72	11	H ₂ O	1,6-2,0	1,8-2,8
2	Fe ₂ O ₃	3,4-3,3	2,2-3,2	12	Au	1,24-2,0	2,8-2,86
3	FeO	2,2-2,8	2,5-1,7	13	Ag	12,3-13,8	8,8
4	TiO ₂	0,94-1,06	0,57-0,43	14	Al ₂ O ₃	1,3	0,5-0,9
5	MnO	0,09-0,13	0,09	15	Na ₂ O	3,8-4,1	2,2-2,7
6	CaO	3,9-6,2	1,7-2,0	16	K ₂ O	0,5	0,25
7	MgO	0,2-0,27	0,1-0,04	17	As	1,4	1,86
8	P ₂ O ₅	1,7-2,8	2,5-2,8	18	CO ₂	1,96	2,95
9	S _{общ.}	1,7	2,4	19	C _{общ.}	1,96	2,95
10	Ss	0,2-0,34	0,1-0,2	20	C _{орг.}	1,4	1,86

Эти не окисленные агрегаты из пирита, арсенопирита и погибших бактерий, которые впоследствии составляют хвосты сорбции и обнаруживаются в жидкой фазе противоточной декантации в виде сульфидной серы и органического углерода.

Результаты рационального анализа проб на золото и серебро приведены в таблице 5.6.2. Рациональный анализ выполнен на руде, измельченной до крупности 85%, класса -0,074 мм.

Таблица 5.6.2

Результаты рационального анализа руды на золото и серебро (данные УзНИИМР, ТашГТУ и НГГИ)

Форма нахождения благородных металлов и их связи с рудными компонентами	Кокпатас		Даугызтау	
	Содержание Au, г/т	Распределение, %	Содержание Au, г/т	Распределение, %
Золото, в виде свободных металлических зерен и сростков с	0,16	8,9	0,2	11,1

рудными компонентами				
Золото, связанные с карбонатами, оксидами, гидроксидами железа и марганца	0,46	25,6	0,3	16,7
Золото, тонковкрапленные в пирите и арсенопирите	1,12	62,2	1,2	66,6
Золото, вкрапленные в кварце, алюмосиликате и др. породообразующих минералах	0,06	3,3	0,1	5,6
Итого в руде:	1,8	100	1,8	100

Как следует из таблицы 5.6.2, золото в вышеуказанных пробах на 62,2 и 66,6% связано с сульфидными минералами, часть золота 25,6 и 16,7% связано с оксидами и гидроксидами железа и марганца, с породообразующими минералами – 3,3 и 5,6% соответственно.

Морфологическая структура и состав сульфидных минералов – пирита и арсенопирита.

Золото. Основной формой нахождения золота в изучаемой руде (Кокпатас) является ультра- и коллоиднодисперсная в пирите и арсенопирите. Подтверждением тому является очень низкая частота встречаемости видимого золота.

Во время изучения проб при большом увеличении (1250 раз) выявлены микронные частицы самородного золота размером 2,5-6,5 мкм овальной и угловатой формы, 0,05-0,25 мкм неправильных форм. Золотинки находились в виде микровключений в пирите и арсенопирите. По результатам анализов, выполненных электронным микроскопом золото высокопробное (750-800%).

В отдельных участках кристаллов пирита определено до 3% содержания невидимого золота, которое вероятно присутствует в кластерной форме. Это подтверждает его присутствие в виде кластерных наночастиц. По данным химического анализа в более сульфидизированных породах, содержание золота увеличивается (1,96-4,5 у.е.), в кварц-карбонатных

породах золото находится в незначительных количествах ((0,12-0,28 у.е.). В гравиконцентрате содержание золота достигает 19,6 у.е. и прямо пропорционально концентрации пирита и арсенопирита.

Серебро. Единичные зерна самородного серебра обнаружены в трещине кварца и окварцованной зоне сланца в ассоциации с пиритом и блеклой рудой. Размер серебра от 4 до 25 мкм. Форма неправильная и овальная. Основная часть серебра в виде элемента-примеси входит в состав высокопробного золота (Ag-20-25%). Возможно, незначительная часть элемента находится в блеклой руде-тетраэдрите.

В результате исследований установлено, золото месторождения Даугызтау сконцентрировано в пирите и арсенопирите. Видимые золотины в продуктивных сульфидах крайне редки и повышенная золотоносность последних обусловлена, главным образом, присутствием тонкорассеянного (невидимого) золота, улавливаемого при электронно-микронном анализе по повышенным локальным концентрациям.

Соотношение пирита к арсенопириту в руде Кокпатас 3:2, в руде Даугызтау 7:1 (рис. 5.6.1.). Кроме того, руда Даугызтау содержит большое количество углистых веществ – до 5%, а также бертьерит – минерал, с которым связана сурьма, что позволяет отнести этот продукт к категории особоупорного сырья. Частицы пирита и арсенопирита пронизаны включениями углистых веществ.

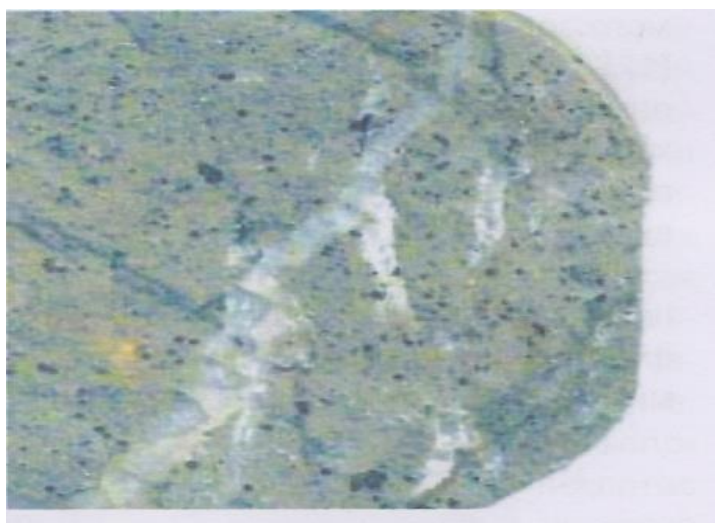


Рисунок 5.6.1. Тонковкрапленная равномерная текстура сульфидов (пирит, арсенопирит) в углеродистом алевролите).

Характеристика пирита (рис. 5.6.1 и 5.6.2). FeS_2 (Fe-46,55%, S-53,45%). Главными сопутствующими минералами являются халькопирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, кварц. Молекулярная масса – 120, плотность 4,9-5,2 г/см³. Хрупкий. Температура плавления 1150⁰С. Бледно-желтый или бурого цвета. В составе сульфидных руд его масса составляет 5,4-6,3%. Присутствует в двух генерациях: 1. - более крупные зерна с микроструктурными замещающими по микротрещинам в пирите отлагаются кварц, карбонаты, углеродистые вещества.

Пирит содержит единичные тонкодисперсные таблитчатые включения пирротина, а также арсенопирита, халькопирита, а также образует тесные сростания с арсенопиритом.

– находится в тонких и тонкодисперсных выделениях хорошо образованных кристалликов, их агрегатов и скоплений: тесно ассоциирует с арсенопиритом.

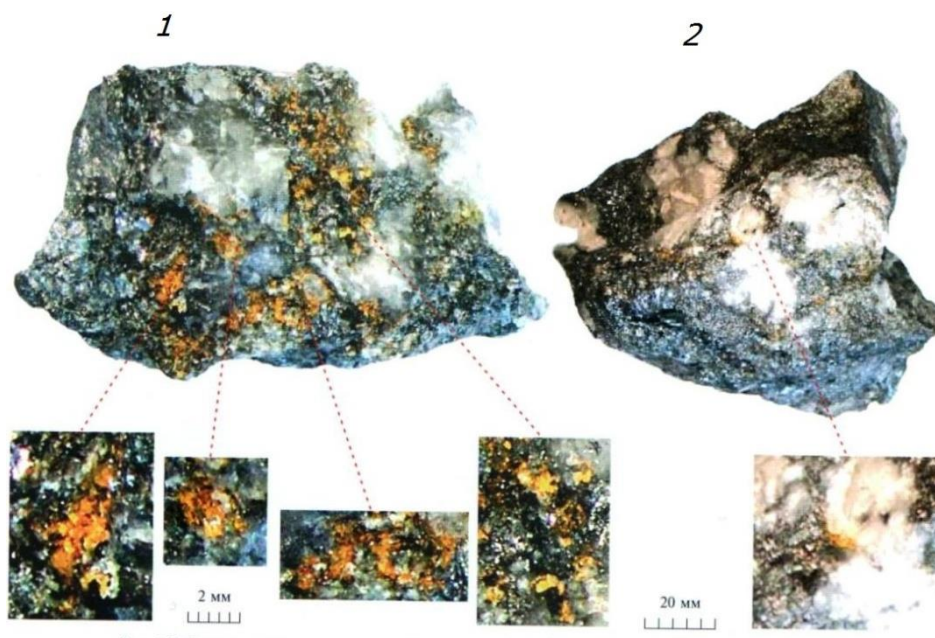


Рис. 5.6.2. Видимое золото, тонковкрапленное в 1. пирите и 2. арсенопирите.

Пирит первой генерации составляет преобладающую долю. По форме выделений отмечаются кристаллы кубических и пентагондодокаэдрического облика. Встречаются комбинации куба с октаэдром и глобулярный пирит. Цвет пирита с характерным металлическим и золотистым блеском.

Характеристика арсенопирита. FeAsS (Fe-34,34%, As-46,01%, S-19,65%). Главными сопутствующими минералами являются халькопирит, пирит, сфалерит, касситерит. Молекулярный вес 162,8, плотность – 6,0-6,2 г/см³. Температура разложения 430⁰С. Цвет от серебристо-белого до серо-стального. В составе сульфидных руд по массе уступает пириту, колеблется от 4,6 до 10%. По форме – игольчатые, шестоватые, коротко шестоватые кристаллики от 0,3-0,5x0,2-0,005 мм и менее. Присутствует в генерациях: в единичных хорошо образующих кристаллах с ромбоэдрическим сечением, звездчатых агрегатах и сростаниях неправильной формы зерен. Находится в виде редкой рассеянной вкрапленности, гнездовых скоплений, полосчатых выделений тонких и тонкодисперсных зерен совместно с пиритом 2. генерации. Зерна арсенопирита, также как и пирита характеризуются микроструктурными замещениями. В них наблюдаются незначительные участки развития гидрооксидов железа, фиксированные в центральных частях зерна в пределах развития микротрещин. Совместно с пиритом, арсенопирит в раздроблен и растянут по сланцеватости. Цвет зерен арсенопирита серый и матово серый. Разновидность арсенопирита – рутил, до 2,5 мм имеют темный, почти черный цвет за счет загрязнения жирным углеродистым веществом.

Степень изменения поверхности минералов зависит от крупности зерен. Более крупные зерна лучше освобождаются от сростания с другими пороодообразующими минералами.

Содержание в рудах углеродистых веществ

Углеродистые вещества находятся рассеянно. Выделение углистоого вещества из коллективного концентрата флотационным методом не может

быть достигнута по причине его тонкого прорастания с сульфидами. Рассеянное углеродистое вещество в пробах руды представлена растворимой (битумоидной) и нерастворимой (кероген) компонентами. Растворимая структура состоит из эфиров карбоновых кислот и метано-нафтенного угля водородов. Кероген – составляет основную массу углеродистого вещества: более 90%. В нем содержится Fe-10%, As-более 3%, Au-30 г/т.

Углеродистые образования, которые являются характерной особенностью Кокпатасских руд по данным рентгеноструктурного анализа представляют собой агрегаты тонкодисперсных частиц органики, кварца, карбонатов, слюд, сульфидов.

Органическое вещество присутствует в субмикроскопических до коллоидного рассеянном состоянии, пигментирует поверхность других минералов и цементирует их. Само углеродистое вещество является рентгено-аморфным. Степень его метаморфизма низкая, соответствующая зеленокаменной формации. Общее количество углеродистых агрегатов в пробах руды в общем невелико, их масса находится в пределах 1-5%.

Содержание золота в углистом веществе месторождения может быть связано: с тонкодисперсными, до субмикроскопических, включениями пирита и арсенопирита. Примесью порообразующих минералов, а также субтонких частиц самородного золота. Наличие в составе углистого вещества полужидких битумоидных соединений при тонкой дезинтеграции материала, по-видимому, приводит к обволакиванию поверхности минералов жирными пленками и налипанию на них пелитовых частиц других органических и минеральных компонентов. Это обуславливает сглаживание различий в физико-химических свойствах поверхности отдельных минералов.

При флотации во флотоконцентрате руды Кокпатас концентрируется 60-65% сульфидов, из которых 20-25% - арсенопирит, 20-30% - пирит. В флотоконцентрате руды Даугызтау концентрируется 5-15% арсенопирита, 50-70% - пирита и 1-3% - бертьерита. Прямое цианирование этих концентратов обеспечивает извлечение золота на 15-20%.

При подготовке пульпы измельченные концентраты смешиваются с регенерированным бактериальным (оборотным) раствором при определенном соотношении Т:Ж.

После отмывки биокека на противоточной декантации выделяется около 28 тыс. м³ кислых стоков, которые нейтрализуются известковым раствором и отправляются на хвостохранилище. Основное количество в кислых стоках занимают железо (около 40 т/сут), сера в виде сульфатов (около 400 т/сут) и мышьяк (около 6 т/сут) пирита и арсенопирита в сульфидных рудах. В составе кислых стоков кроме основных элементов обнаружены редкие и радиоактивные металлы, часть из которых выпадает в раствор, а часть остается в осадке. После извлечения основных металлов, перед направлением в хвостохранилище, осажденные редкие металлы можно доизвлечь.

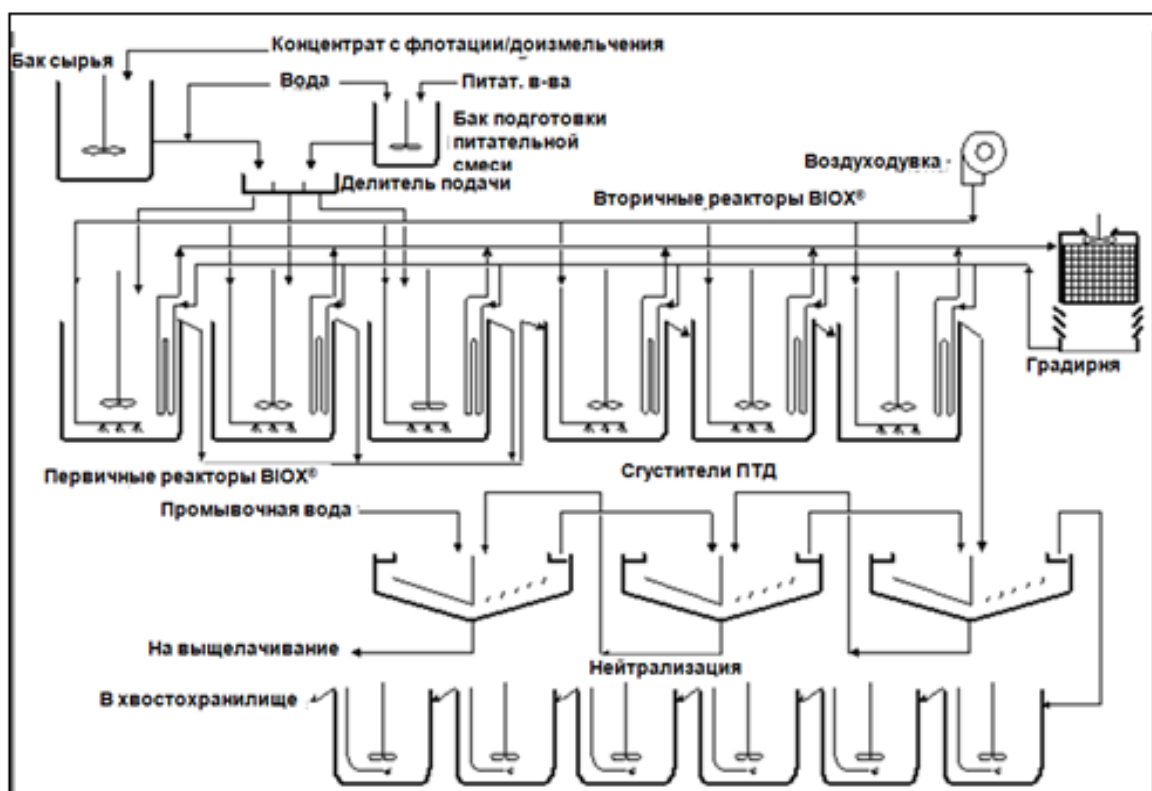


Рис. 5.6.3. Принципиальная технологическая схема БИОКС

В этот цикл подаются необходимые для биомассы питательные соли, устанавливается температурный режим, необходимая кислотность и заданная

производительность, а также воздух для перемешивания и аэрации (рис. 5.6.3).

Из таблицы 5.6.4 по результатам полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа видно наличие редких, рассеянных и благородных металлов, таких как титан, ванадий, никель, кобальт, молибден и церий. Разработав соответствующие технологические схемы по данным элементам, их можно извлечь из раствора и осадка.

Таблица 5.6.4

Результаты ПАЭСА (полуколичественный атомно-эмиссионный спектральный анализ) углистого продукта при массе CO_2 орг. *19-21 %

Элементы	Массовая доля, %	Элементы	Массовая доля, %
Si	30,0	B	0,05
Al	3,0	Mn	0,01
Mg	1,5	V	0,002
Ca	0,03	Ni	0,003
Fe	10,0	Co	0,002
Na	0,05	Cr	0,006
K	0,5	Mo	0,0003
Ti	0,8	Sn	не обнаружено
Cu	0,1	Pb	0,02
Zn	0,1	Zr	0,015
As	менее 3,0	Hf	не обнаружено
Ba	0,004	Ag	0,001

Это позволит в будущем существенно снизить себестоимость производства золота.

Вопросы:

Дайте характеристику месторождениям Кокпатас и Даугызтау?

Опишите химический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау?

Опишите минералогический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау?

Опишите характер встречаемых включений золота и серебра в сульфидных рудах?

5.7. Количественный состав редкоземельных металлов в растворах подземного выщелачивания урана

План:

Природные источники РЗЭ

Состав и содержание РЗЭ в отходах ПВ урана

Перспективные источники извлечения РЗЭ

Опыт Казатомпрома по извлечению РЗЭ

В последние несколько лет в связи с недостатком РЗЭ на мировом рынке, работы по извлечению РЗЭ из различных источников интенсифицировались.

Учитывая, что природные рудные источники РЗЭ на данный момент и ближайшую перспективу далеки от освоения, встает задача попутного извлечения РЗЭ на действующих производствах горно-металлургического и химического комплекса, а также переработки накопленных техногенных отходов, которые отличаются приемлемым, для промышленного освоения, содержанием РЗЭ. Широкое использование таких источников позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет экономии эксплуатационных и капитальных затрат на разведку и добычу минерального сырья, отчасти решит экологическую проблему и позволит в короткий срок запустить добычу РЗЭ.

Среди перспективных источников, богатых редкоземельными элементами, следует выделить промпродукты переработки урановых руд - растворы подземного выщелачивания (ПВ) урана. К особенностям переработки растворов ПВ урана следует отнести, как правило, низкое содержание РЗЭ и сложный химический состав.

В этой связи, многие отработанные промышленностью технологии концентрирования и извлечения РЗЭ оказываются непригодными и малопродуктивными. Сорбционное извлечение РЗЭ представляются наиболее целесообразными на этапе первичного концентрирования.

Известные в настоящее время технологии выделения РЗЭ из высокоминерализованных растворов и пульп не отвечают совокупности требований, предъявляемых к современным ресурсосберегающим технологиям, что делает актуальным проведение исследований по поиску и синтезу сорбентов с улучшенными характеристиками для эффективного решения таких технологических задач.

Накопленный практический опыт показал, что на объектах сернокислотного ПВ (рис. 5.7.1) уровни концентраций сопутствующих редких элементов находятся в следующих пределах: Re - $0,2 \div 0,5$ мг/дм³; Sc - $0,15 \div 1,0$ мг/дм³; V - $10 \div 40$ мг/дм³; Li - $0,3 \div 1$ мг/дм³; Rb - до 1 мг/дм³; Sr - до 10 мг/дм³; сумма иттрия и лантаноидов - $10 \div 50$ мг/дм³.

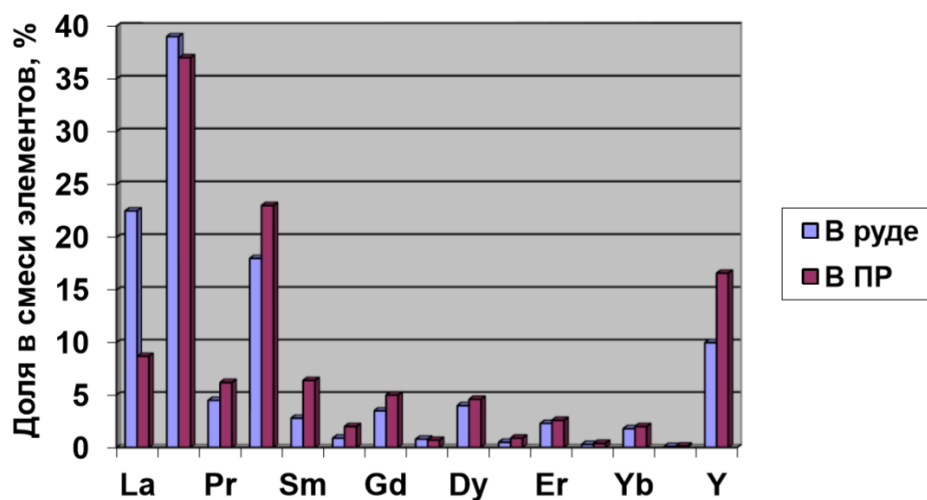


Рис. 5.7.1. Результаты отдельного определения РЗЭ в групповой пробе опытного участка и продуктивных растворах ПВ урана.

Реальным представляется попутная добыча при ПВ урана - Re, Sc, РЗЭ, а на отдельных объектах и Мо. В подавляющем большинстве случаев в качестве способа для первичного концентрирования или селективного извлечения использовалась сорбция.

Состав возвратных растворов урана при ПВ

Элемент	Содержание, мг/дм ³	Элемент	Содержание, мг/дм ³
Медь	0,63	Церий	9,66
Цинк	23	Празеодим	1,77
Железо	692	Неодим	6,25
Кальций	339	Самарий	1,24
Магний	252	Европий	0,34
Алюминий	1111	Гадолиний	1,03
Бериллий	0,56	Тербий	0,13
Молибден	0,23	Диспрозий	0,93
Рений	0,005	Гольмий	0,16
Марганец	15	Эрбий	0,46
Кадмий	0,1	Тулий	0,075
Хром	16	Иттербий	0,51
Бор	24,6	Лютеций	0,073
Барий	0,044	Гафний	0,014
Индий	0,009	Скандий	1,18
Иттрий	4,68	Горий	11,7
Лантан	2,10	Уран	5,7

Микроаналитическими исследованиями содержаний иттрия и суммы РЗЭ в урановых минералах (табл. 5.7.1). По отдельным определениям содержание иттрия и суммы РЗМ достигает в настуране 240-770 г/т и 550-1130 г/т соответственно, содержание иттрия в браннерите – 270 г/т, РЗМ – 580 г/т.

В результате проведенных лабораторных исследований и стендовых испытаний предложена технология извлечения РЗЭ из продуктивных растворов ПВ урана:

1. Сорбция РЗЭ катионитом КУ-2х8. На сорбционную переработку поступают растворы, ориентировочно содержащие, г/м³: 40-50 редких земель, 500-700 железа, 1600-1650 алюминия, 4-5 кг/м³ серной кислоты.
2. Отмывка насыщенного катионита водой.
3. Замена влаги катионита. Выполняется частью товарного десорбата.

4. Десорбция РЗЭ. Десорбция осуществляется раствором, содержащим: сульфат натрия (аммония) и серную кислоту.

5. Отмывка регенерированного катионита водой. 6. Получение готовой продукции из десорбата. Осаждение комплексного концентрата осуществляется едким натром или кальцинированной содой при pH=7,5. Полученный после осаждения концентрат содержит %: РЗЭ – 1; железо – 2,0-2,2; алюминий – 15-18; вода – 82.

5.8. Создание опытно-промышленного производства коллективных концентратов РЗЭ из отходов уранового производства.

*(ТОО «SARECO», АО «НАК Казатомпром», Степногорск, Казахстан
АО «НАК Казатомпром», Астана, Казахстан).*

Промышленно-экономический уровень страны, по оценке экспертов, определяется, в том числе, и масштабами потребления редкоземельных элементов, которые играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологических сфер потребления. Увеличение спроса на РЗЭ, в свою очередь, требует изыскания дополнительных сырьевых источников. Одним из них могут быть промпродукты и отходы урановой отрасли.

В основу проекта заложена технология сульфатизирующего обжига смеси моноцитового концентрата с содержанием до 14,0% TREO (АО УМЗ) и техногенных минеральных образований (ТМО) от переработки фосфатных урановых руд бывшего Прикаспийского горно-химического комбината (г. Актау) с содержанием до 5,0 % TREO. Обжиг, согласно технологическому регламенту, проводят при температуре 600-650⁰ С во вращающихся электропечах. Полученный спек легко растворяется в воде и отделяется от нерастворимого осадка. Из сернокислых растворов, после очистки от железа и фосфора, в виде оксалатов, осаждают коллективный концентрат (ККРЗМ), который является готовой продукцией.

Однако, при промышленном опробовании было выявлено, что предусмотренные технологическим регламентом пылегазоулавливающие системы не обеспечивала очистку отходящих газов от вредных веществ и, в частности, от радионуклидов до допустимых норм выброса в воздушный бассейн.

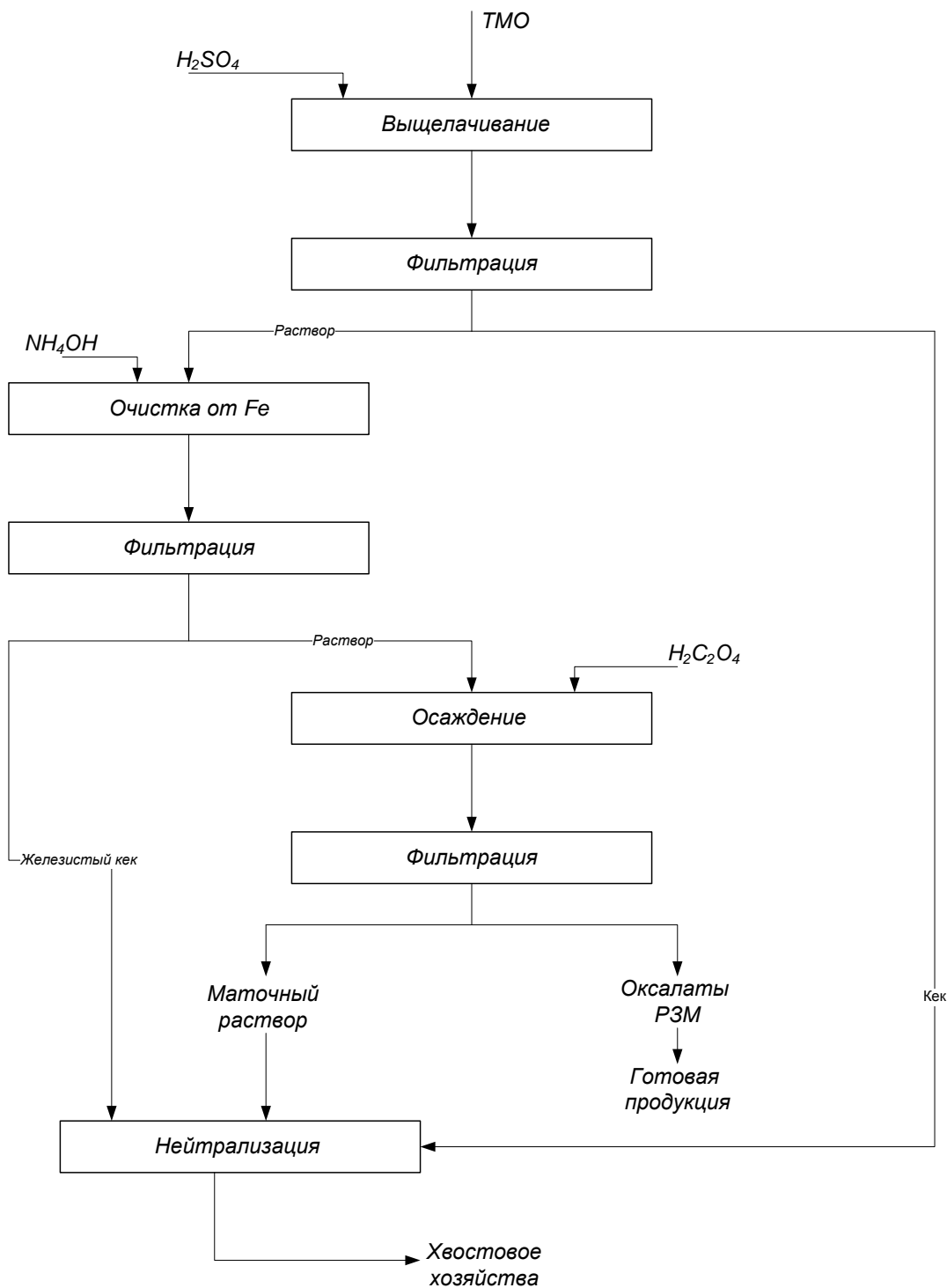


Рис. 5.7.2. Технологическая схема переработки ТМО урана

Было принято решение исключить из технологической схемы передел сульфатизирующего обжига, а также не использовать сырье моноцитового концентрата. В результате откорректирована технологическая схема (рис. 5.7.2), из которого следует, что технология базируется на прямом сернокислотном вскрытии сырья, в качестве которого используют только техногенные минеральные образования (ТМО).

Следует отметить, что данная технология позволяет получать конечную продукцию, отвечающую следующим требованиям: содержание U 40 ppm, Th менее 10 ppm. Именно эти требования были озвучены японской компанией - потребителем Shin-Etsu по отношению к образцу продукции, произведенной АО «УМЗ» на прединвестиционном этапе, на основании разработанного, на тот момент, технологического регламента.

С целью повышения извлечения РЗМ в готовую продукцию и для выполнения требований потребителя по качеству были разработаны и опробованы следующие основные технологические решения:

Для очистки первичных концентратов – карбонатов РЗМ - от урана, согласно технологическому регламенту, предусматривалось осаждение редкоземельных элементов карбонатом аммония, который нами был заменен на щавелевую кислоту (щавелевая кислота селективна к РЗМ). Однако опытно - промышленное производство оксалатов РЗМ на ТОО «SARECO» в период с марта по октябрь месяцы 2017 года не подтвердило получение готовой продукции, требуемой чистоты по U+Th. В этой связи, для более глубокой очистки оксалатов РЗМ от урана и тория, в период с января по март 2018 года ТОО«SARECO» совместно с ТОО МАСТ (Россия) провели испытания технологии экстракционной очистки продуктивных сернокислых растворов, содержащих редкоземельные элементы, от U+Th перед осаждением первичных концентратов РЗМ. Полученные коллективные концентраты РЗМ содержат U+Th более 2ppm., радиоактивность менее 3 кБк/кг, Аэфф менее 740 Бк/кг и удовлетворяют требованиям мирового рынка.

В связи с внедрением прямого сернокислотного вскрытия ТМО, высвобожденные печи сульфатизации использованы для прокалки оксалатов РЗМ. Следует отметить, что исходное сырье – техногенные минеральные образования – содержит значительное количество влаги (до 43%) и примесей органических соединений, что увеличивает затраты на его транспортировку и усложняет процесс фильтрации продуктивных растворов, полученных при вскрытии ТМО. С целью решения данных проблем, предусматривается создать производственный передел сушки – прокалки ТМО на площадке хранилища (г.Актау).

Как видно из итоговой технологической схемы, практически все ее переделы предусматривают процесс фильтрации, в связи с чем, потребовалось предусмотреть дополнительные фильтрационные оборудования и реакторов с перемешивающими устройствами в проектирование реконструкции производства.

Принятое решение позволит:

- производить выпуск продукции, соответствующей требованиям потребителей по содержанию урана и тория;
- увеличить выпуск продукции со 180 до ~1 000 тонн в год (в расчете на TREO, содержащихся в ККРЗМ);
- повысить сквозной коэффициент извлечения TREO в ККРЗМ от 77% до 85% за счет введения дополнительной операции промывки и фильтрации не выщелоченного остатка (после очистки от железа) и возврата его в «голову» процесса, до выщелачивания РЗМ из железистого кека.

По химическим показателям готовая продукция соответствует требованиям, указанным в таблице 5.7.2.

ККРЗМ в виде прокаленных оксалатов могут применяться исключительно для разделения на индивидуальные редкоземельные металлы. Испытания поведения ККРЗМ, произведенного в ТОО «SARECO», в

технологическом цикле ТОО «ИРЗК» подтвердили его полную пригодность для используемого процесса разделения на индивидуальные РЗМ.

Таблица 5.7.2.

Химические показатели готовой продукции

Наименование показателя		Распределение, % REO/TREO
TREO, %	86,6%	100
Оксидлантана	La ₂ O ₃	7,7
Оксидцерия	CeO ₂	18,2
Оксидпразеодима	Pr ₆ O ₁₁	3,5
Оксид неодима	Nd ₂ O ₃	12,5
Оксид самария	Sm ₂ O ₃	3,2
Оксид европия	Eu ₂ O ₃	0,9
Оксид гадолиния	Gd ₂ O ₃	4,8
Оксид тербия	Tb ₄ O ₇	0,9
Оксид диспрозия	Dy ₂ O ₃	5,3
Оксидгольмия	Ho ₂ O ₃	1,1
Оксидэрбия	Er ₂ O ₃	2,8
Оксидтулия	Tm ₂ O ₃	0,4
Оксидиттербия	Yb ₂ O ₃	2,3
Оксидиттрия	Y ₂ O ₃	36,1
Оксид лютетия	Lu ₂ O ₃	0,4
Массовые доли примесей, %, не более		
Алюминий	Al	0,30
Железо	Fe	0,10
Кальций	Ca	0,30
Кремний	Si	0,10
Магний	Mg	0,10

Вопросы:

Опишите перспективные источники РЗЭ в Узбекистане?

Какое количество редких металлов и РЗЭ содержится в масточных растворах урана?

Каким образом получают коллективный концентрат РЗМ?

Опишите технологию извлечения РЗЭ в Казатомпроме?

Какие селективные реагенты использованы при извлечении РЗЭ?

ГЛАВА 6. КЛАСС РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

6.1. Радиоактивность и свойства радиоактивных металлов.

Механизм появления изотопов

План:

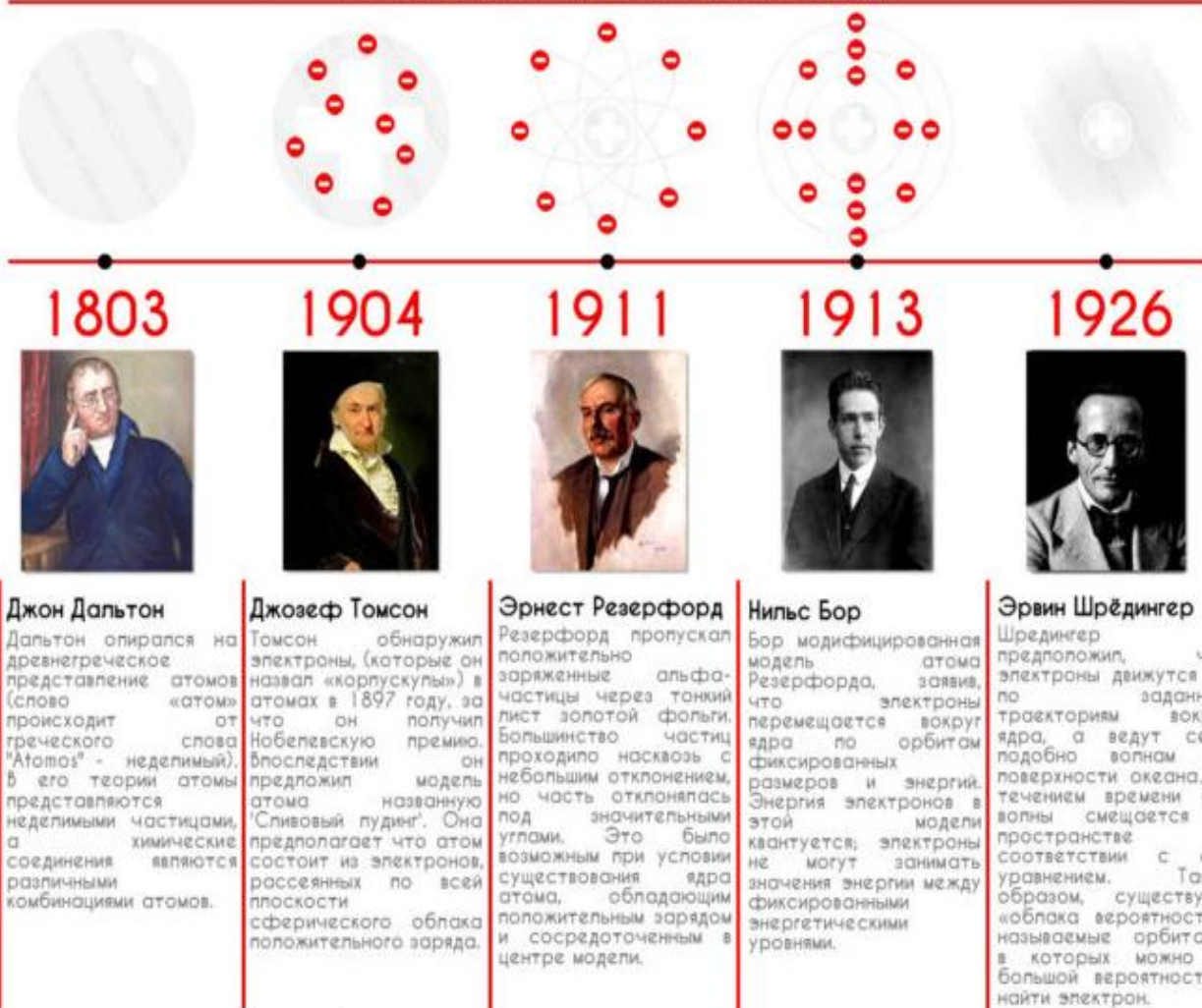
История открытия радиоактивности

Основные сведения

Основные элементы, входящие в группу радиоактивные

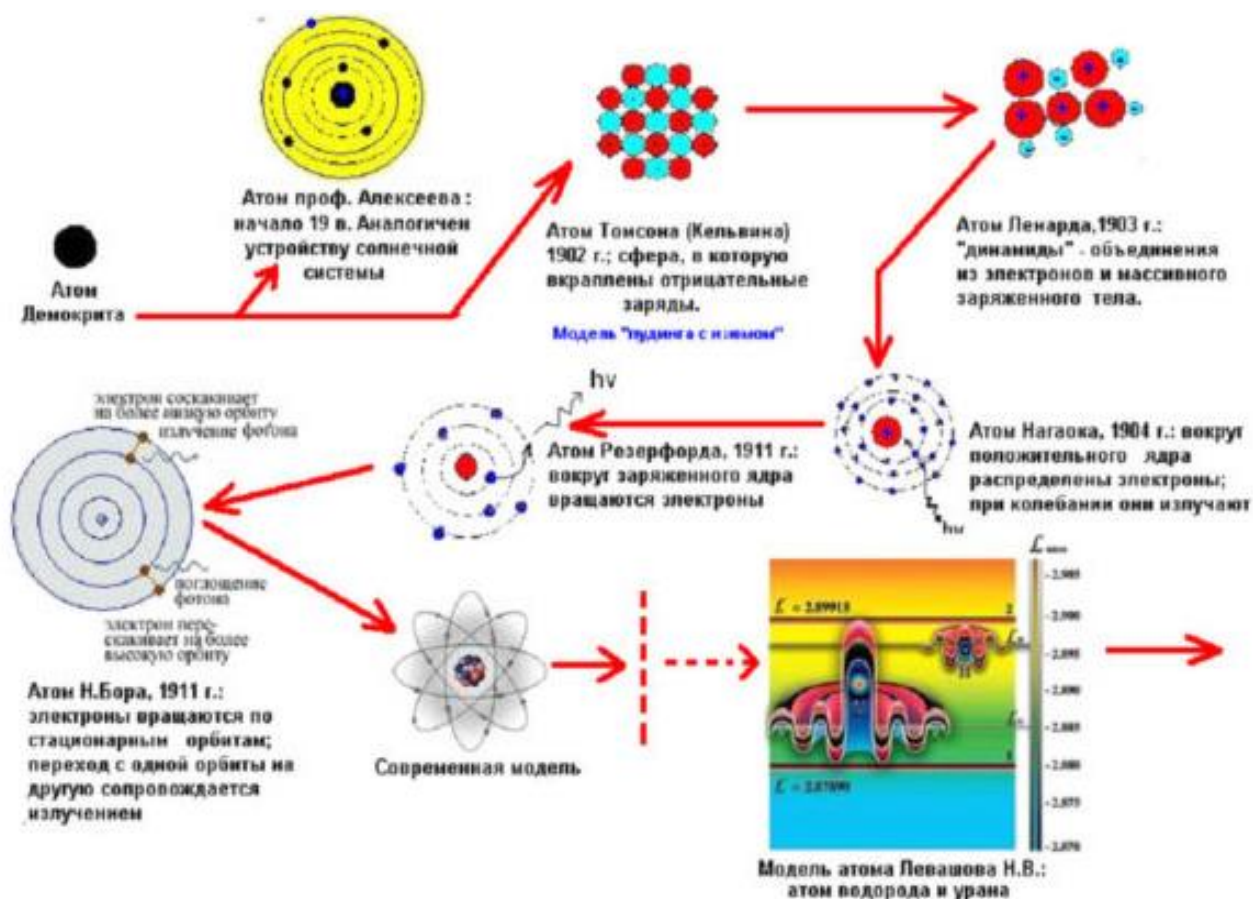
Нептуний, торий и радий

ИСТОРИЯ АТОМА: ТЕОРИИ И МОДЕЛИ



Радиоактивные металлы

Впервые радиоактивный металл радий был открыт французским физиком Пьером Кюри (1859-1906) в 1898 году. Ученый носил пробирку со своим «открытием» в нагрудном кармане, получил роковую дозу облучения и рано умер. За свое открытие вместе с женой Марией Склодовской-Кюри (1867-1934) и ученым Антуаном Анри Беккерелем (1852-1908) Пьер Кюри получил Нобелевскую премию. Это было в 1903 году.



Развитие представлений об атоме

Итак, что такое радиоактивные металлы, к которым принадлежат уран, радий, торий и нептуний? Это такие металлы, которые обладают способностью превращаться в другие химические элементы, испуская при этом различные частицы. Ученые называют их гамма-квантами.

Невероятную силу радиоактивных элементов люди узнали после взрывов ядерных бомб в японских городах Хиросима и Нагасаки в 1945 году. За считанные минуты было убито и ранено более 200 тысяч человек.

Итальянский городок Орвието однажды облетела сенсационная весть: местные специалисты обнаружили, что внутри католического собора, который был построен в XIII-XIV веках, радиоактивность повышена в 15 раз по сравнению с естественной. «Что такое? Почему? - заволновались жители Орвието. - Куда же нам теперь ходить молиться?» «Все в тот же собор, - ответили ученые. - Ничего страшного с вами не случится, вы же находитесь в соборе не круглые сутки, а довольно короткое время, пока длится служба. Во всем же виноват мрамор, из которого построили в свое время собор. Он содержит много радиоактивных элементов: урана, тория и других...»

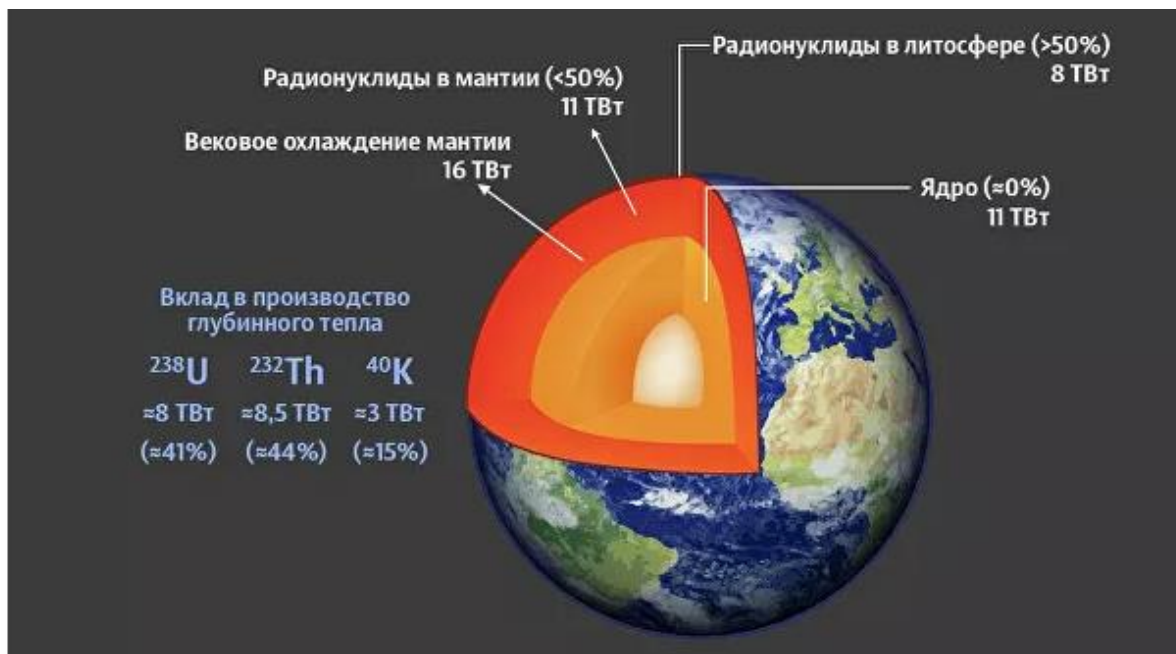
За естественную радиоактивность Земли отвечают 34 долгоживущих изотопа, наибольший вклад вносят всего три: уран-238, торий-232 и калий-40. Согласно общепринятой модели Земли — силикатной (Bulk Silicate Earth) — большая часть радионуклидов содержится в верхней оболочке Земли — литосфере, примерно в два раза меньше их рассеяно в мантии, в ядре практически нет.

Такое распределение радионуклидов стало следствием формирования планеты. Сразу после рождения из плотного газопылевого облака Земля представляла собой расплавленный шар. Этому способствовали два условия: очень высокое содержание радионуклидов (в частности, тогда было в два раза больше урана-238, период его полураспада равен времени существования Земли — 4,5 миллиарда лет) и интенсивная бомбардировка метеоритами.

По мере остывания вещество планеты стало расслаиваться. Железо и никель опустились внутрь, образовав ядро, сверху скопился силикатный расплав, вобравший в себя литофильные элементы, в том числе калий, торий, уран.

При бета-распаде энергия, которую несут электроны, преобразуется в тепловую, а антинейтрино уносят свою часть энергии в космическое пространство. Если знать их параметры, можно вычислить концентрацию

родительских радионуклидов в коре и мантии и уточнить, сколько тепла они генерируют.



Источники внутреннего тепла планеты. Общепринятая модель Земли утверждает, что радионуклиды рассеяны в земной коре и мантии и отсутствуют в ядре

Нынешние оценки суммарного теплового потока Земли и доли каждого из источников сильно разнятся в зависимости от метода подсчета. В среднем вклад радиогенного тепла — примерно 20 процентов. Остальное приходится на вековое охлаждение мантии (которая изначально была расплавлена и с тех пор остывает) и тепло ядра планеты.

Благодаря внутренним источникам тепла происходит перемешивание (конвекция) мантии, образуются плюмы и, как следствие, проявляется тектоническая активность на поверхности планеты: движение плит земной коры, образование крупных разломов и горных систем, землетрясения и вулканизм.

Еще одна фундаментальная задача — установить соотношение изотопов тория и урана. Анализ хондритовых метеоритов и сопоставление проб, взятых в земной коре, позволили вычислить, что тория-232 в 3,9 раза больше,

чем урана-238. Чтобы понять раннюю эволюцию Земли, нужна точная оценка, которую можно получить, изучая геонейтрино.

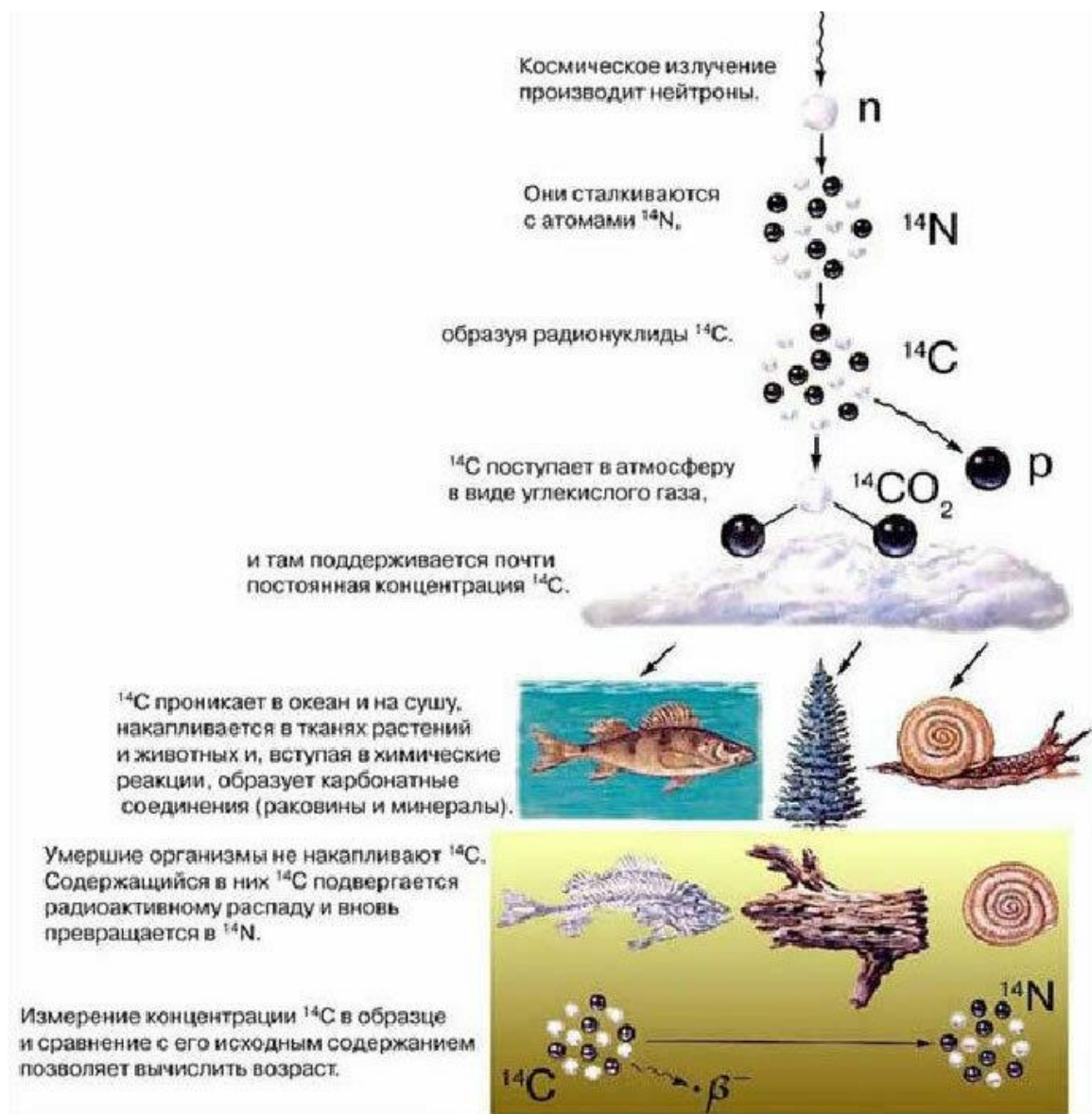
Однако предварительно рассчитанная масса тория и урана в коре и мантии не объясняет всего радиогенного потока тепла. В связи с этим в 1990-х появилась гипотеза, что на начальном этапе формирования Земли часть радионуклидов вошла в состав ядра. Этот природный геореактор служит источником энергии для мантийных плюмов и магнитного поля планеты. Проверить это предположение поможет детектор JUNO.

Радиоактивный элемент — химический элемент, все изотопы которого радиоактивны. На практике этим термином часто называют всякий элемент, в природной смеси которого присутствует хотя бы один радиоактивный изотоп, то есть если элемент проявляет радиоактивность в природе. Кроме того, радиоактивными оказываются все изотопы любого из синтезированных на сегодняшний день искусственных элементов.

Основные сведения

Радиоактивными элементами в строгом смысле являются все элементы, идущие в таблице Менделеева после свинца (включая висмут), а также элементы технеций и прометий. Следующие элементы содержат в природных смесях хотя бы один радиоактивный изотоп: калий, кальций, ванадий, германийселен, рубидий, цирконий, молибден, кадмий, индий, теллур, лантан, неодим, самарий, гадолиний, лютеций, гафний, вольфрам, рений, осмий, платина, висмут, торий, уран (в список не включены дочерние элементы из рядов урана и тория, такие как радий, радон и астат, а также образующиеся в атмосфере под действием космических лучей, такие как углерод-14).

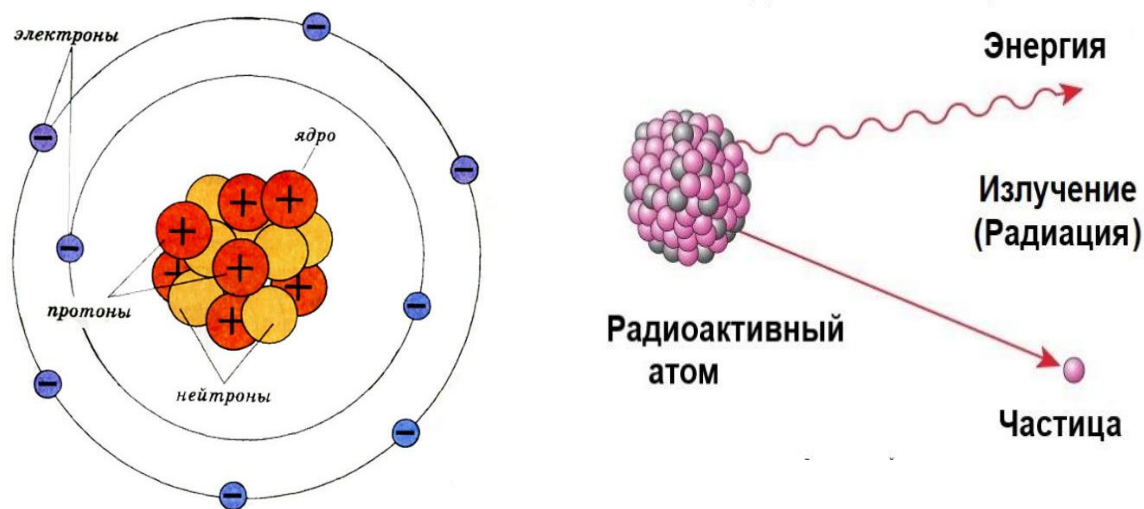
Все элементы, идущие за ураном, называются трансурановыми элементами. Есть предположения, что некоторые далёкие трансурановые элементы могут быть не радиоактивными или, во всяком случае, иметь достаточно долгоживущие изотопы, чтобы присутствовать в природе.



Многие радиоактивные элементы имеют важное практическое значение. Уран и плутоний используют как делящийся материал в атомных реакторах и в ядерном оружии. Некоторые радиоактивные элементы применяют для изготовления атомных электрических батареек со сроком непрерывной работы до нескольких лет. Долгоживущие изотопы природных радиоактивных элементов используются в геохронологии.

Радиоактивный распад (от лат. Radius «луч» и *actīvus* «действенный») — спонтанное изменение состава нестабильных атомных ядер (заряда Z , массового числа A) путём испускания элементарных частиц или ядерных фрагментов. Процесс радиоактивного распада также называют радиоактивностью, а соответствующие элементы радиоактивными.

Радиоактивными называют также вещества, содержащие радиоактивные ядра.



Установлено, что радиоактивны все химические элементы с порядковым номером, большим 82 (то есть начиная с висмута), и многие более лёгкие элементы (протий и технеций не имеют стабильных изотопов, а у некоторых элементов, таких как индий, калий или кальций, часть природных изотопов стабильны, другие же радиоактивны).

Естественная радиоактивность — самопроизвольный распад ядер элементов, встречающихся в природе.

Искусственная радиоактивность — самопроизвольный распад ядер элементов, полученных искусственным путем через соответствующие ядерные реакции (рис. 6.1.1).

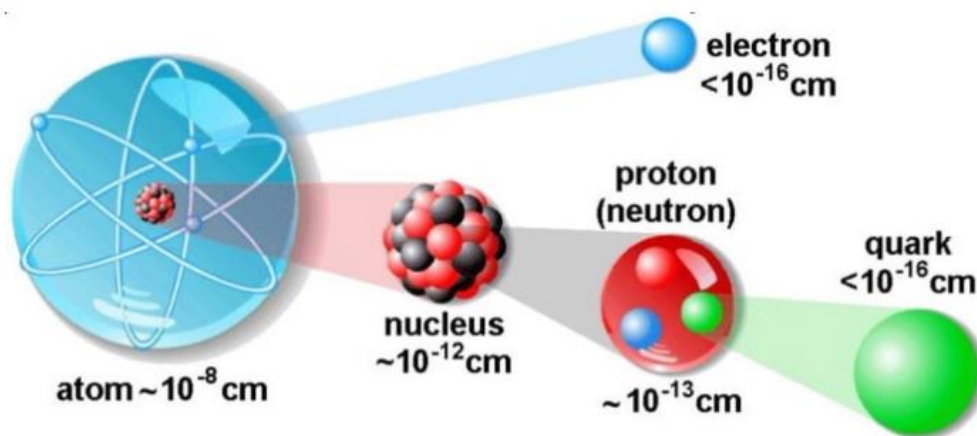


Рис. 6.1.1. Структурное строение атома

Энергетические спектры α -частиц и γ -квантов, излучаемых радиоактивными ядрами, прерывистые («дискретные»), а спектр β -частиц — непрерывный.

Распад, сопровождающийся испусканием альфа-частиц, назвали альфа-распадом; распад, сопровождающийся испусканием бета-частиц, был назван бета-распадом (в настоящее время известно, что существуют типы бета-распада без испускания бета-частиц, однако бета-распад всегда сопровождается испусканием нейтрино или антинейтрино). Термин «гамма-распад» применяется редко; испускание ядром гамма-квантов называют обычно изомерным переходом. Гамма-излучение часто сопровождает другие типы распада.

В настоящее время, кроме альфа-, бета- и гамма-распадов, обнаружены распады с эмиссией нейтрона, протона (а также двух протонов), кластерная радиоактивность, спонтанное деление (рис. 6.1.2).

Виды радиоактивного излучения.

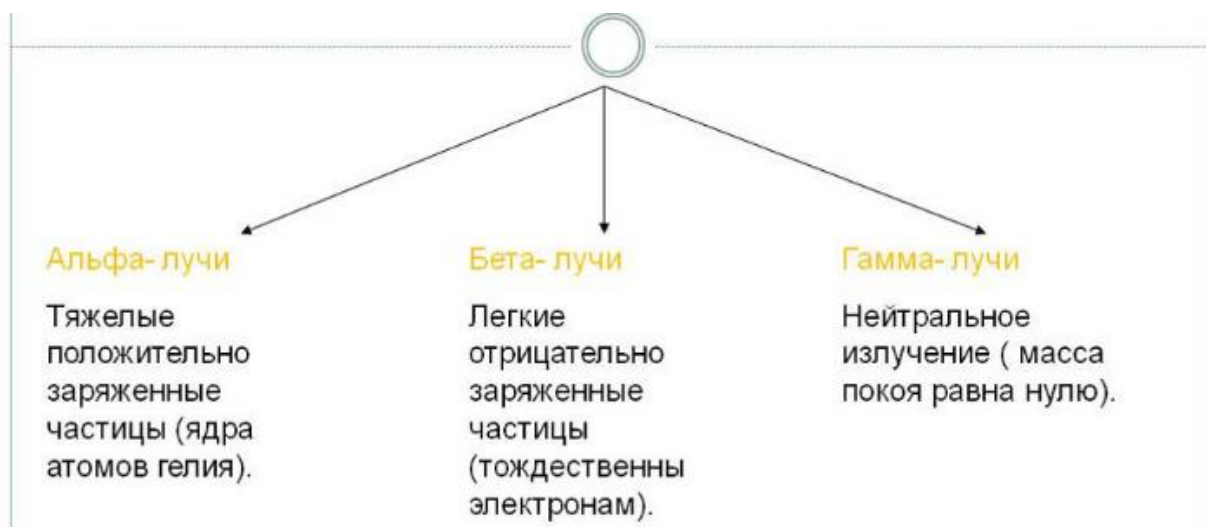


Рис. 6.1.2. Виды радиоактивного излучения

Электронный захват, позитронный распад (или β^+ -распад), а также двойной бета-распад (и его виды) обычно считаются различными типами бета-распада.

Некоторые изотопы могут испытывать одновременно два или более видов распада. Например, висмут-212 распадается с вероятностью 64 % в

таллий-208 (посредством альфа-распада) и с вероятностью 36 % в полоний-212 (посредством бета-распада).

Образовавшееся в результате радиоактивного распада дочернее ядро иногда оказывается также радиоактивным и через некоторое время тоже распадается.

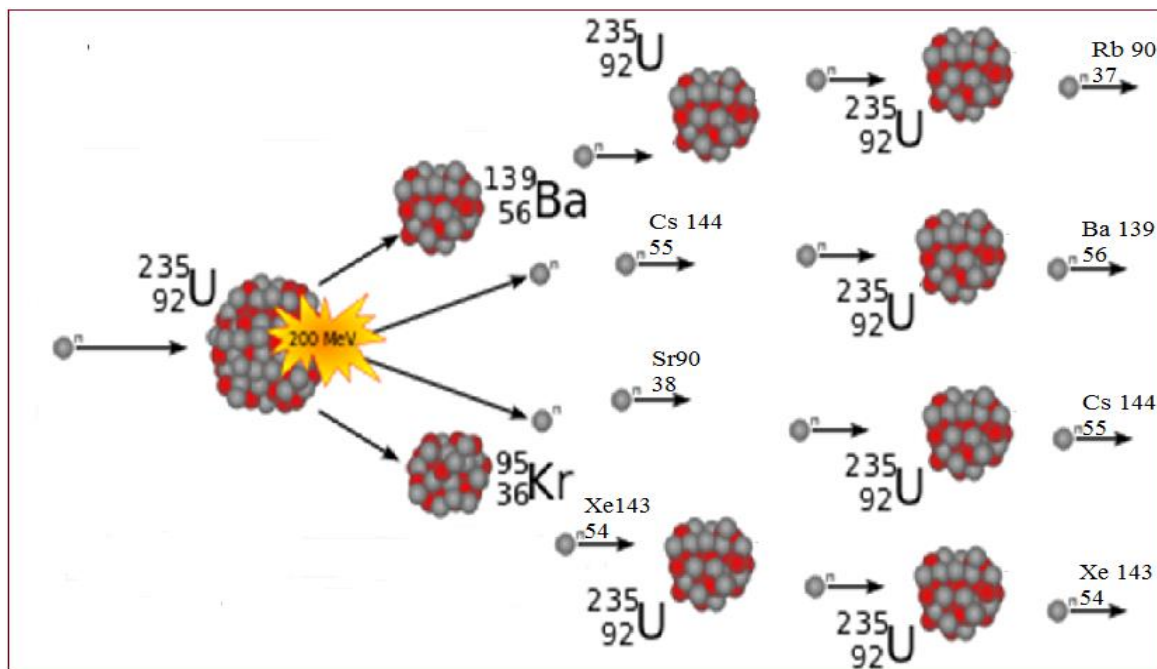


Рис. 6.1.3. Процесс радиоактивного распада урана 235

Процесс радиоактивного распада будет происходить до тех пор, пока не появится стабильное, то есть нерадиоактивное ядро, а последовательность возникающих при этом нуклидов называется радиоактивным рядом. В частности, для радиоактивных рядов, начинающихся с урана-238, урана-235 и тория-232, конечными (стабильными) нуклидами являются соответственно свинец-206, свинец-207 и свинец-208 (рис. 6.1.3).

История радиоактивности началась с того, как в 1896 году А. Беккерель занимался люминесценцией и исследованием рентгеновских лучей.

Беккерелю пришла в голову мысль: не сопровождается ли всякая люминесценция рентгеновскими лучами? Для проверки своей догадки он случайно взял одну из солей урана, фосфоресцирующего желто-зеленым светом. Осветив её солнечным светом, он завернул соль в чёрную бумагу и

положил в темном шкафу на фотопластинку, тоже завернутую в чёрную бумагу. Через некоторое время, проявив пластинку, Беккерель действительно увидел изображение куска соли. Но люминесцентное излучение не могло пройти через чёрную бумагу, и только рентгеновские лучи могли в этих условиях засветить пластинку. Беккерель повторил опыт несколько раз и с одинаковым успехом. В конце февраля 1896 г. на заседании Французской Академии наук он сделал сообщение о рентгеновском излучении фосфоресцирующих веществ.

Через некоторое время в лаборатории Беккереля была случайно проявлена не облученная Солнцем пластинка, на которой лежала урановая соль. Она, естественно, не фосфоресцировала, но отпечаток на пластинке получился! Тогда Беккерель стал испытывать разные соли урана (в том числе годами лежащие в темноте). Пластинка неизменно засвечивается. Поместив между солью и пластинкой металлический крестик, Беккерель получил слабые контуры крестика на пластинке. Тогда стало ясно, что открыты новые лучи, не являющиеся рентгеновскими.

Беккерель установил, что интенсивность излучения определяется только количеством урана в препарате и совершенно не зависит от того, в какие соединения он входит. То есть это свойство присуще не соединениям, а химическому элементу — урану.



Своим открытием Беккерель делится с учёными, с которыми он сотрудничал. В 1898 г. Мария Кюри и Пьер Кюри обнаружили радиоактивность тория, позднее ими были открыты радиоактивные элементы полоний и радий.

Они устанавливают, что свойством естественной радиоактивности обладают все соединения урана и в наибольшей степени сам уран. Беккерель же возвращается к интересующим его люминофорам. Правда, ему суждено сделать ещё одно крупное открытие в атомной физике. Как-то для публичной лекции Беккерелю понадобилось радиоактивное вещество, он взял его у супругов Кюри, и пробирку положил в жилетный карман. Прочтя лекцию, он вернул владельцам радиоактивный препарат, а на следующий день обнаружил на теле под жилетным карманом покраснение кожи в форме пробирки. Беккерель рассказывает об этом Пьеру Кюри, тот ставит на себе опыт: в течение десяти часов носит привязанную к предплечью пробирку с радием. Через несколько дней у него тоже наблюдается покраснение, перешедшее затем в тяжелейшую язву, от которой он страдал в течение двух месяцев. Так впервые было открыто биологическое действие радиоактивности.

Но и после этого супруги Кюри мужественно делали свое дело. Достаточно сказать, что Мария Кюри умерла от лучевой болезни.

В 1955 г. были обследованы записные книжки Марии Кюри. Они до сих пор излучают благодаря радиоактивному загрязнению, внесенному при их заполнении. На одном из листков сохранился радиоактивный отпечаток пальца Пьера Кюри.

Изотопами называются ядра одного и того же химического элемента, отличающиеся числом нейтронов N .
Изотопы – нуклиды с одинаковыми Z .

протий	дейтерий	тритий
${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$
		

Активация V

Виды лучей радиоактивного распада

Э. Резерфорд экспериментально установил (1899), что соли урана испускают лучи трёх типов, которые по-разному отклоняются в магнитном поле:

Опыт Резерфорда



Наблюдения рассеянных α -частиц в опыте Резерфорда можно было проводить под различными углами ϕ к первоначальному направлению пучка.

От радиоактивного источника, заключенного в свинцовый контейнер К, α -частицы направлялись на тонкую металлическую фольгу Ф.

Рассеянные частицы попадали на экран Э, покрытый слоем кристаллов сульфида цинка, способных светиться под ударами быстрых заряженных частиц.

Сцинтилляции (вспышки) на экране наблюдались глазом с помощью микроскопа М.

- лучи первого типа отклоняются так же, как поток положительно заряженных частиц; их назвали α -лучами;

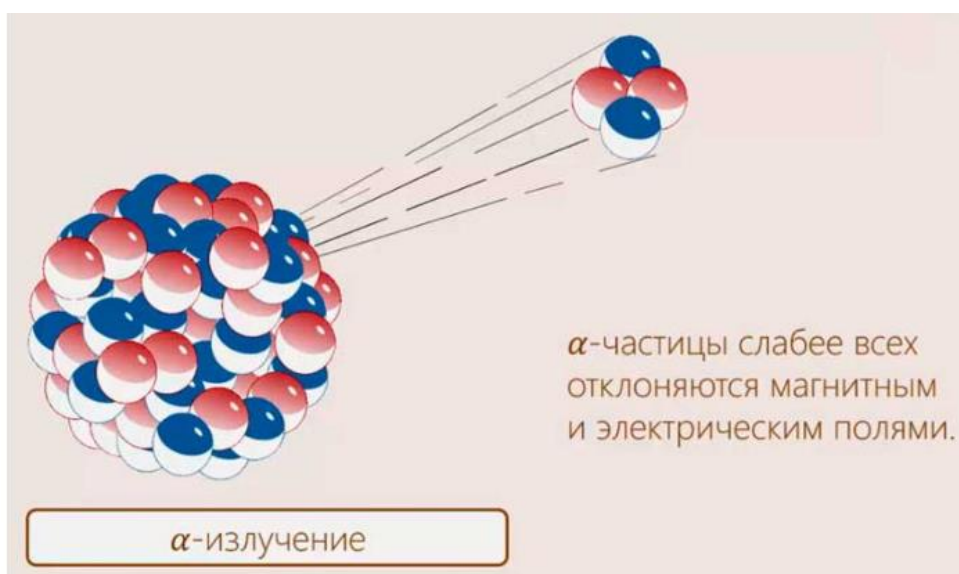
- лучи второго типа обычно отклоняются в магнитном поле так же, как поток отрицательно заряженных частиц, их назвали β -лучами (существуют, однако, позитронные бета-лучи, отклоняющиеся в противоположную сторону);

- лучи третьего типа, которые не отклоняются магнитным полем, назвали γ -излучением.

Альфа-распад

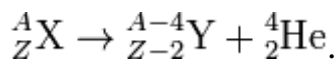
α -распадом называют самопроизвольный распад атомного ядра на дочернее ядро и α -частицу (ядро атома 4He).

α -распад, как правило, происходит в тяжёлых ядрах с массовым числом $A \geq 140$ (хотя есть несколько исключений). Внутри тяжёлых ядер за счёт свойства насыщения ядерных сил образуются обособленные α -частицы, состоящие из двух протонов и двух нейтронов. Образовавшаяся α -частица подвержена большему действию кулоновских сил отталкивания от протонов ядра, чем отдельные протоны. Одновременно α -частица испытывает меньшее ядерное притяжение к нуклонам ядра, чем остальные нуклоны. Образовавшаяся альфа-частица на границе ядра отражается от потенциального барьера внутрь, однако с некоторой вероятностью она может преодолеть его (см. Туннельный эффект) и вылететь наружу.

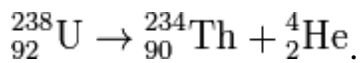


С уменьшением энергии альфа-частицы проникаемость потенциального барьера экспоненциально уменьшается, поэтому время жизни ядер с меньшей доступной энергией альфа-распада при прочих равных условиях больше.

Правило смещения Содди для α -распада:



Пример:



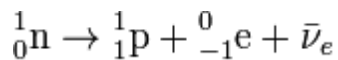
В результате α -распада элемент смещается на 2 клетки к началу таблицы Менделеева, массовое число дочернего ядра уменьшается на

Бета-распад

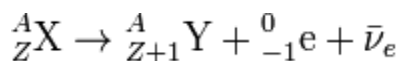
Беккерель доказал, что β -лучи являются потоком электронов. β -распад — это проявление слабого взаимодействия.

β -распад (точнее, бета-минус-распад, β^- -распад) — это радиоактивный распад, сопровождающийся испусканием из ядра электрона и антинейтрино.

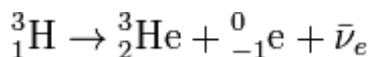
β -распад является внутринуклонным процессом. Он происходит вследствие превращения одного из d-кварков в одном из нейтронов ядра в u-кварк; при этом происходит превращение нейтрона в протон с испусканием электрона и антинейтрино:



Правило смещения Содди для β^- -распада:



Пример:



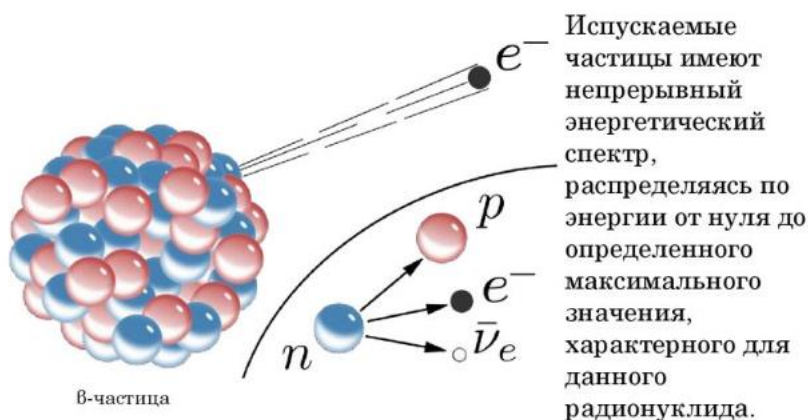
Радиоактивность урана. Атомная энергетика.

После β^- -распада элемент смещается на 1 клетку к концу таблицы Менделеева (заряд ядра увеличивается на единицу), тогда как массовое число ядра при этом не меняется.

Существуют также другие типы бета-распада. В позитронном распаде (бета-плюс-распаде) ядро испускает позитрон и нейтрино. При этом заряд

ядра уменьшается на единицу (ядро смещается на одну клетку к началу таблицы Менделеева).

Бета-излучение



Позитронный распад всегда сопровождается конкурирующим процессом — электронным захватом (когда ядро захватывает электрон из атомной оболочки и испускает нейтрино, при этом заряд ядра также уменьшается на единицу). Однако обратное неверно: многие нуклиды, для которых позитронный распад запрещён, испытывают электронный захват.

Наиболее редким из известных типов радиоактивного распада является двойной бета-распад, он обнаружен на сегодня лишь для десяти нуклидов, и периоды полураспадов превышают 10¹⁹ лет. Все типы бета-распада сохраняют массовое число ядра.

Гамма-распад (изомерный переход)

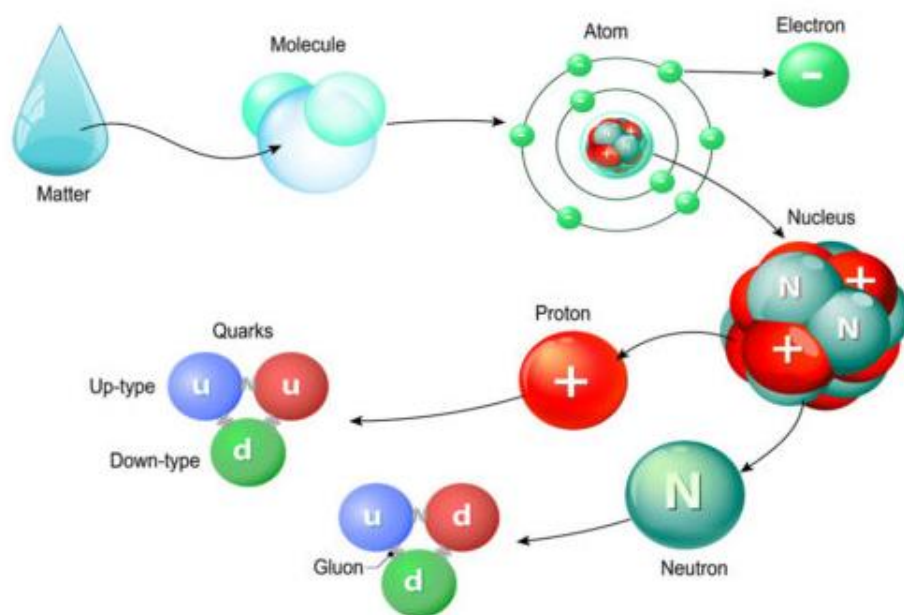
Почти все ядра имеют, кроме основного квантового состояния, дискретный набор возбуждённых состояний с большей энергией (исключением являются ядра ¹H, ²H, ³H и ³He). В отличие от α- и β-радиоактивности γ-радиоактивность ядер не связана с изменением внутренней структуры ядра и не сопровождается изменением зарядового или массового числа. Как при α- и β- распаде дочернее ядро может оказаться в некотором возбужденном состоянии и иметь избыток энергии. Переход ядра из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием одного

или нескольких γ -квантов, энергия которых может достигать нескольких МэВ

Возбуждённые состояния могут заселяться при ядерных реакциях либо радиоактивном распаде других ядер.



Большинство возбуждённых состояний имеют очень малые времена жизни (менее наносекунды). Однако существуют и достаточно долгоживущие состояния (чьи времена жизни измеряются микросекундами, сутками или годами), которые называются изомерными, хотя граница между ними и короткоживущими состояниями весьма условна.



Кварки — это новая модель, позволяющая лучше объяснить поведение атомов в реальном мире. И так же, как раньше ученые стремились получить экспериментальные доказательства существования атомов, сейчас они ищут реального подтверждения существования кварков.

Источник: <https://kipmu.ru/teoriya-atomov/>

Изомерные состояния ядер, как правило, распадаются в основное состояние (иногда через несколько промежуточных состояний). При этом излучаются один или несколько гамма-квантов; возбуждение ядра может сниматься также посредством вылета конверсионных электронов из атомной оболочки. Изомерные состояния могут распадаться также и посредством обычных бета- и альфа-распадов.

Возбуждённые состояния могут заселяться при ядерных реакциях либо радиоактивном распаде других ядер.



Основные элементы, входящие в группу радиоактивные.

Нептуний

	93	4 июня 1934 г. итальянский физик Орсо Марио Корбино произнес речь на сессии академии Линчей*. Он
№	9	рассказал о нейтронных бомбардировках урана и
НЕПТУНИЙ	22	поисках 93-го элемента, предпринятых физиками
	32	Римского университета во главе с Энрико Ферми.
(237)	18	* так называется старинная итальянская академия
	8	«рысьеголазых», членом которой был еще Галилео
$5f^4 6d^1 7s^2$	2	Галилей.

Всемирно известные нейтронные опыты Энрико Ферми навсегда вошли в историю естествознания как первая научно обоснованная попытка синтезировать трансурановый элемент. Особенно большие надежды физики связывали с облучением элемента №92, занимавшего тогда в таблице Менделеева последнюю клетку. «Папа» Ферми (прозванный так друзьями за непогрешимость во всех делах, касавшихся физики) ожидал, что естественный уран, захватив нейтрон, перейдет в искусственный изотоп ^{239}U , а затем уран-239, испустив бета-частицу, превратится в изотоп первого за уранового элемента с атомным номером 93!

Из облученного нейтронами урана Д'Агостино выделил излучатель с периодом полураспада 13 минут. Во всех химических процедурах неизвестная активность следовала за рением. Напрашивался вывод: химические свойства рения и полученного в нейтронной бомбардировке радиоактивного изотопа близки между собой. Из урана после нейтронного захвата мог получиться только очень тяжелый элемент. Среди тяжелых элементов химическим аналогом рения мог быть только элемент №93.

В 1938 г. немецкие химики Отто Хан и Фриц Штрассман, открывшие деление урановых ядер под действием нейтронов. Стали понятны ошибки тридцать четвертого года. Нейтроны расщепляли урановые ядра на десятки

Самый долгоживущий изотоп элемента № 93 рождается в ядерной реакции: быстрый нейтрон поражает ядро урана и захватывается им. Энергия быстрого нейтрона велика, и нуклонное образование уран + нейтрон оказывается возбужденным. В некоторых случаях оно разваливается на два осколка, а иногда из него вылетают один за другим два нейтрона и уносят избыток энергии. Баланс подвести несложно – в ядре остается 237 частиц. Продукт ядерной реакции – уран-237 – неустойчив: испустив бета-частицу, он переходит в нептуний. Благодаря этому процессу уже накапливают килограммы нептуния.

Нептуний-237 –стартовый материал для накопления плутония-238 – ценного топлива ядерных космических батарей и других устройств. Остальные известные изотопы элемента №93 исследуют физики.

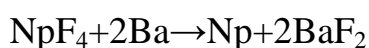
Природный нептуний существует. Он образуется из ядер урана под действием нейтронного потока космического излучения и нейтронов, рождающихся при спонтанном делении урана-238. Поэтому в урановых рудах можно обнаружить нептуний, но в лучшем случае один атом нептуния-237 приходится на триллион атомов урана.

Нахождение в природе

Природные источники нептуния никакого практического значения не имеют. В настоящее время нептуний извлекается из продуктов длительного облучения урана в ядерных реакторах как побочный продукт при извлечении плутония.

Получение

Нептуний получают восстановлением фторида нептуния парами бария при 1600 К:



Свойства

Элементарный нептуний — ковкий, сравнительно мягкий металл с серебристым блеском.

В соединениях имеет степени окисления от +2 до +7. В растворах нептуний образует ионы Np_3^+ , Np_4^+ , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} и NpO_5^{3-} .

Многие соединения нептуния (VII) весьма устойчивы. Для всех трансурановых элементов характерно образование прочной связи с двумя атомами кислорода. Семивалентные нептуний и плутоний во всех полученных соединениях тоже связаны с кислородом. Единственная форма существования нептуния (VII) и плутония (VII) в щелочных растворах — это анион состава MeO_5^{3-} .

Ионы нептуния склонны к гидролизу и комплексообразованию.

Электроны в атоме или ионе распределяются по оболочкам, обозначаемым заглавными буквами латинского алфавита: *K*, *L*, *M* и т.д., а внутри оболочек — по подоболочкам, *p*, *d*, *f*. В зависимости от того, как электроны заполняют наружную (защраивающуюся) оболочку, элементы подразделяют на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы; *s*- и *p*-элементы — это элементы основных подгрупп таблицы Менделеева. У элементов, расположенных в побочных подгруппах, заполняются более глубокие *d*-подоболочки, а у лантаноидов и актиноидов — *f*-подоболочки.

Торий

Th	90	В 1815 г., анализируя редкий минерал, найденный в округе Фалун (Швеция), Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего древнескандинавского божества Тора. Прошло десять лет, прежде чем Берцелиус обнаружил свою ошибку: вещество, которое он считал окисью тория, на самом деле оказалось фосфатом уже известного иттрия.
ТОРИЙ	10	
(232,038)	18	
	32	
6d²7s²	18	
	8	
	2	

Через три года из Норвегии ему прислали еще один редкий минерал, который теперь называют торитом (ThSiO_4). Торит содержит до 77% окиси тория ThO_2 .

Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Правда, он восстановил калием фтористые соединения нового элемента и получил серый металлический порошок, сильно загрязненный примесями. Из-за этих примесей произошла вторая ошибка, вернее, серия ошибок при описании свойств элементарного тория.

Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 г. другим известным шведским химиком – первооткрывателем скандия Ларсом Фредериком Нильсоном.

Следующее важное событие в истории элемента №90 произошло в 1898 г., когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт обнаружили, что торий радиоактивен. Склодовская-Кюри отметила тогда же, что активность чистого тория даже выше активности урана.

Именно радиоактивность – основная причина нынешнего повышенного интереса к элементу №90. Торий все шире используется в атомной энергетике как сырье для получения первичного ядерного горючего; но не будем забегать вперед.

Нахождение в природе

Торий почти всегда содержится в минералах редкоземельных элементов, которые служат одним из источников его получения. Содержание тория в земной коре 8 — 13 г/т, в морской воде 0,05 мкг/л. В магматических породах содержание тория уменьшается от кислых (18 г/т) к основным (3 г/т). Значительное количество тория накапливается в связи с пегматитовыми и постмагматическими процессами, при этом его содержание увеличивается с повышением количества калия в породах. Основная форма нахождения тория в породах в виде основной составной части уран-ториевых, либо

изоморфной примеси в акцессорных минералах. В постмагматических процессах в определённых благоприятных условиях (обогащённость растворов галогенами, щелочами и углекислотой) торий способен мигрировать в гидротермальных растворах и фиксироваться в скарновых уран-ториевых и гранат-диопсидовых ортит содержащих месторождениях. Здесь главными минералами тория являются монацитовый песок и ферриторит. Накапливается торий также в некоторых грейзеновых месторождениях, где он концентрируется в ферриторите либо образует минералы, содержащие титан, уран и др. Входит в состав, в виде примесей, наряду с ураном, в почти любые слюды, (флогопит, мусковит и др.) — породообразующих минералов гранита. Поэтому граниты некоторых месторождений (ввиду слабой, но при длительном воздействии на человека опасной радиации) запрещено использовать в качестве наполнителя для бетона при строительстве.

В конце прошлого века при участии Ауэра фон Вельсбаха на Атлантическом побережье Бразилии были начаты разработки монацитовых песков. Минерал монацит – важнейший источник и редкоземельных элементов, и тория. В общем виде формулу этого минерала обычно пишут так: $(Ce, Th)PO_4$, но он содержит, кроме цезия, еще и лантан, и празеодим, и неодим, и другие редкие земли. А кроме тория – уран.

Тория в монаците, как правило, содержится от 2,5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи, помимо Бразилии, есть в Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала – на юге Африки.

Упоминавшиеся выше торит и торинанит (и разновидность последнего – ураноторинанит) тоже считаются промышленными минералами тория, но их доля в мировом производстве этого элемента совершенно незначительна. Самое известное месторождение ураноторинанита находится на острове Мадагаскар.

Считать торий очень уж редким металлом было бы неправильно, В земной коре его $8 \cdot 10^{-4}\%$, примерно столько же, сколько свинца. Но торцевое сырье – это всегда сырье комплексное.

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана.

Месторождения

Торий содержится в основном в 12 минералах.

Месторождения этих минералов известны в Австралии, Индии, Норвегии, США, Канаде, Южной Африке, Бразилии, Пакистане, Малайзии, Шри-Ланке, Киргизии и других странах.

Изотопы

На 2012 г. известны 30 изотопов тория и ещё 3 возбуждённых метастабильных состояния некоторых его нуклидов.

Только один из нуклидов тория (торий-232) обладает достаточно большим периодом полураспада по отношению к возрасту Земли, поэтому практически весь природный торий состоит только из этого нуклида.

Цепная ядерная реакция

Цепной ядерной реакцией называется процесс, в котором определенная реакция вызывает последующие реакции такого же типа.

Минимальная масса делящегося вещества, находящегося в системе критических размеров, необходимая для осуществления цепной реакции, называется критической массой.

Некоторые из его изотопов могут определяться в природных образцах в следовых количествах, так как входят в радиоактивные ряды радия, актиния и тория и имеют исторические, ныне устаревшие названия:

радиоактиний ^{227}Th

радиоторий ^{228}Th

ионий ^{230}Th

уран Y ^{231}Th

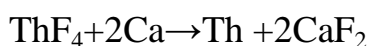
уран X1 ^{234}Th

Наиболее стабильными изотопами являются ^{232}Th (период полураспада составляет 14,05 миллиардов лет), ^{230}Th (75 380 лет), ^{229}Th (7340 лет), ^{228}Th (1,9116 года). Остальные изотопы имеют периоды полураспада менее 30 дней (большинство из них имеют периоды полураспада менее 10 минут).

Получение

При получении тория торий содержащие монацитовые концентраты подвергают вскрытию при помощи кислот или щелочей. Редкоземельные элементы извлекают экстракцией с трибутилфосфатом и сорбцией. Далее торий из смеси соединений металлов выделяют в виде диоксида, тетрахлорида или тетрафторида.

Металлический торий затем выделяют из галогенидов или оксида методом металлотермии (кальций-, магний- или натрийтермии) при 900—1000 °С:



электролизом ThF_4 или KThF_5 в расплаве KF при 800 °С на графитовом аноде.

Применение

Торий имеет ряд областей применения, в которых подчас играет незаменимую роль. Положение этого металла в Периодической системе

элементов и структура ядра предопределили его применение в области мирного использования атомной энергии.

Обычный серо-белый металл, довольно тугоплавкий (температура плавления 1750°C), но малопрочный и очень неустойчивый к действию коррозии. К примеру, в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия. Следовательно, в качестве конструкционного материала или основы для конструкционных материалов торий не представлял интереса.

Вскоре выяснилось, что добавки тория упрочняют сплавы на основе железа и меди, но никаких особых преимуществ перед другими легирующими элементами торий не имел. Прошло много лет, прежде чем легирование торием приобрело практическое значение. В авиационной и оборонной технике наших дней широко используются многокомпонентные сплавы на основе магния. Наряду с цинком, марганцем, цирконием в их состав входят торий и редкоземельные элементы. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость этих легких сплавов, из которых делают ответственные детали реактивных самолетов, ракет, электронных устройств...

Сейчас торий используют и как катализатор – в процессах органического синтеза и крекинга нефти, а также при получении жидкого топлива из угля. Но все это, если можно так выразиться, приобретения XX в. В XIX же веке выход в практику нашло лишь одно соединение элемента №90 – его двуокись ThO_2 . Ее применяли в производстве газонакалильных сеток.

В конце XIX в. газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. Изобретенные видным австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом колпачки из окислов церия и тория увеличивали яркость и преобразовывали спектр пламени газовых рожков – свет их становился ярче, ровнее.

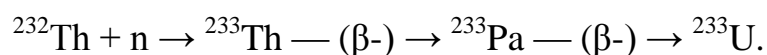
Из двуокиси тория – соединения весьма тугоплавкого – пробовали делать и тигли для выплавки редких металлов. Но, выдерживая высочайшие температуры, это вещество частично растворялось во многих жидких

металлах и загрязняло их. Потому тигли из ThO₂ широкого распространения не получили.

Вероятно, разговор о практическом применении тория был бы вообще беспредметным, если бы человечество располагало лишь торием, заключенным в торите. Минерал этот очень богат, но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал – торианит (Th, U)O₂, содержащий от 45 до 93% ThO₂.

Очищенный торий

Торий-232 — чётно-чётный изотоп (чётное число протонов и нейтронов), поэтому не способен делиться тепловыми нейтронами и быть ядерным горючим. Но при захвате теплового нейтрона ²³²Th превращается в ²³³U по схеме:



Уран-233 способен к делению подобно урану-235 и плутонию-239, что открывает более чем серьёзные перспективы для развития атомной энергетики (уран-ториевый топливный цикл (англ.)русск., реакторы на быстрых нейтронах, LFTR). В атомной энергетике применяются карбид, оксид и фторид тория (в высокотемпературных жидкосолевых реакторах) совместно с соединениями урана и плутония и вспомогательными добавками.

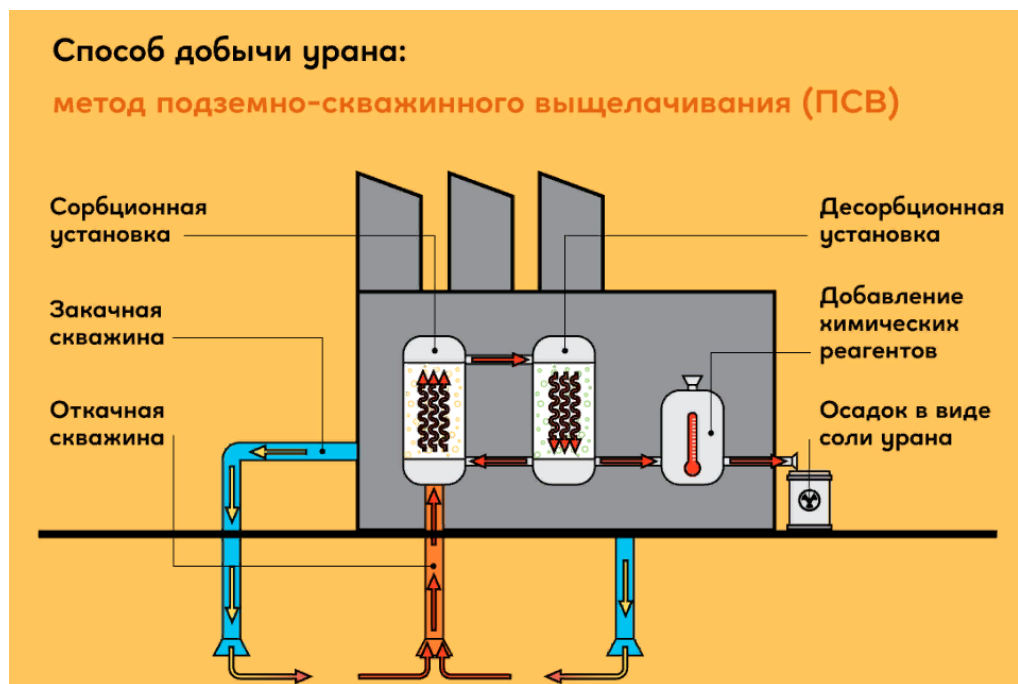
Так как общие запасы тория в 3—4 раза превышают запасы урана в земной коре, то атомная энергетика при использовании тория позволит на сотни лет полностью обеспечить энергопотребление человечества.

Кроме атомной энергетики, торий в виде металла с успехом применяется в металлургии (легирование магния и др.), придавая сплаву повышенные эксплуатационные характеристики (сопротивление разрыву, жаропрочность). Отчасти торий в виде окиси применяется в производстве высокопрочных композиций как упрочнитель (для авиапромышленности). Оксид тория из-за его наивысшей температуры плавления из всех оксидов (3350 K) и неокисляемости идёт на производство наиболее ответственных

конструкций и изделий, работающих в сверхмощных тепловых потоках, и может быть идеальным материалом для облицовки камер сгорания и газодинамических каналов для МГД-электростанций.



Тигли, изготовленные из окиси тория, применяются при работах в области температур около 2500—3100 °С. Ранее оксид тория применялся для изготовления калильных сеток в газовых светильниках.



Торированные катоды прямого накала применяются в электронных лампах, а оксидно-ториевые — в магнетронах и мощных генераторных лампах. Добавка 0,8—1 % ThO₂ к вольфраму стабилизирует структуру нитей ламп накаливания. Ксеноновые дуговые лампы почти всегда имеют торированные катод и анод, поэтому незначительно радиоактивны. Оксид тория применяется как элемент сопротивления в высокотемпературных печах. Торий и его соединения широко применяют в составе катализаторов в органическом синтезе.

Радий

	88
Ra	8
РАДИЙ	18
(226,02	32
5)	18
	8
7s²	2

Элемент № 88 открыт супругами Кюри в 1898 г. в минерале, известном под названиями урановой смолки, смоляной обманки и настурана. Уже в ходе этой самой первой работы стало ясно, что новый элемент – аналог бария: при фракционном разделении компонентов активность накапливалась в бариевой фракции.

В название элемента № 88, как и в названия галогенов, положено одно из самых очевидных его свойств. Слово radium («радий») происходит от латинского radius – «луч», так что дословно название этого элемента переводится как «излучающий», «лучистый».

1898 год, ноябрь – декабрь. Открытие радия. Более точная дата этого открытия, в отличие от даты открытия полония, не известна. Судя по сохранившимся лабораторным журналам, к началу ноября 1898 г. Пьер и Мария Кюри уже знали «о существовании активного вещества, осаждаемого серной кислотой и отличного от полония». Название «радий», правда с вопросительным знаком, впервые появляется в записи, сделанной рукой Пьера Кюри и датированной 17 ноября: «Итак, сульфат радия растворяется в H₂SO₄ лучше, чем сульфат бария?»

Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри получая все более и более концентрированные препараты радия, открыли:

- наведенную радиоактивность, вызванную радием;
 - влияние излучения на некоторые химические процессы;
- эффект свечения сильно радиоактивных препаратов.

В 1899 г. молодой французский физик, один из немногих помощников супругов Кюри, Андрэ Дебьерн открыл новый радиоактивный элемент актиний. В январе 1900 г. английский ученый А. Дорн сообщил об открытии эманации радия – газообразного радиоактивного вещества, оказавшегося новым элементом радоном. В мае 1900 г. открыто излучение радия, подобное рентгеновским X-лучам (гамма-излучение).

Цепная реакция выдающихся открытий в ядерной физике началась и развивалась неудержимо. В 1902 году супруги Кюри получили первый дециграмм чистого хлористого радия.

Нахождение в природе

Радий довольно редок. За прошедшее с момента его открытия время — более столетия — во всём мире удалось добыть всего только 1,5 кг чистого радия. Одна тонна урановой смолки, из которой супруги Кюри получили радий, содержит лишь около 0,0001 г радия-226. Весь природный радий является радиогенным — возникает при распаде урана-238, урана-235 или тория-232; из четырёх найденных в природе наиболее распространённым и долгоживущим изотопом (период полураспада 1602 года) является радий-226, входящий в радиоактивный ряд урана-238. В равновесии отношение содержания урана-238 и радия-226 в руде равно отношению их периодов полураспада: $(4,468 \cdot 10^9 \text{ лет}) / (1602 \text{ года}) = 2,789 \cdot 10^6$. Таким образом, на каждые три миллиона атомов урана в природе приходится лишь один атом радия или 1,02 мкг/т (кларк в земной коре).

Геохимия радия во многом определяется особенностями миграции и концентрации урана, а также химическими свойствами самого радия — активного щёлочноземельного металла. Среди процессов, способствующих концентрированию радия, следует указать в первую очередь на

формирование на небольших глубинах геохимических барьеров, в которых концентрируется радий. Такими барьерами могут быть, например, сульфатные барьеры в зоне окисления. Поднимающиеся снизу хлоридные сероводородные радийсодержащие воды в зоне окисления становятся сульфатными, радий осаждается с $BaSO_4$ и $CaSO_4$, где он становится практически нерастворимым постоянным источником радона. Из-за высокой миграционной способности урана и способности его к концентрированию, формируются многие типы урановых рудообразований в гидротермах, углях, битумах, углистых сланцах, песчаниках, торфяниках, фосфоритах, бурых железняках, глинах с костными остатками рыб (литофациями). При сжигании углей зола и шлаки обогащаются ^{226}Ra . Также содержание радия повышено в фосфатных породах.

В результате распада урана и тория и выщелачивания из вмещающих пород в нефти постоянно образуются радионуклиды радия. В статическом состоянии нефть находится в природных ловушках, обмена радием между нефтью и подпирающими её водами нет (кроме зоны контакта вода-нефть) и в результате имеется избыток радия в нефти. При разработке месторождения пластовые и закачиваемые воды интенсивно поступают в нефтяные пласты, поверхность раздела вода-нефть резко увеличивается и в результате радий уходит в поток фильтрующихся вод. При повышенном содержании сульфат-ионов растворенные в воде радий и барий осаждаются в виде радиобарита $Ba(Ra)SO_4$, который выпадает на поверхности труб, арматуры, резервуаров. Типичная объёмная активность поступающей на поверхность водонефтяной смеси по ^{226}Ra и ^{228}Ra может быть порядка 10 Бк/л (соответствует жидким радиоактивным отходам).

Основная масса радия находится в рассеянном состоянии в горных породах. Радий — химический аналог щелочных и щёлочноземельных породообразующих элементов, из которых состоят полевые шпаты, составляющие половину массы земной коры. Калиевые полевые шпаты — главные породообразующие минералы кислых магматических пород —

гранитов, сиенитов, гранодиоритов и др. Известно, что граниты обладают природной радиоактивностью несколько выше фоновой из-за содержащегося в них урана. Хотя кларк урана не превышает 3 г/т, но в гранитах его содержание составляет уже 25 г/т. Но если гораздо более распространённый химический аналог радия барий входит в состав довольно редких калий-бариевых полевых шпатов (гиалофанов), а «чистый» бариевый полевой шпат, минерал цельзиан $BaAl_2Si_2O_8$ очень редок, то накопления радия с образованием радиевых полевых шпатов и минералов вообще не происходит из-за короткого периода полураспада радия. Радий распадается на радон, уносящийся по порам и микротрещинкам и вымываемый с грунтовыми водами. В природе иногда встречаются молодые радиевые минералы, не содержащие уран, например радиобарит и радиокальцит, при кристаллизации которых из растворов, обогащённых радием (в непосредственной близости от легкорастворимых вторичных урановых минералов), радий сокристаллизуется с барием и кальцием благодаря изоморфизму.

Получение

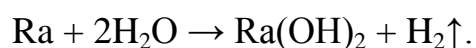
Получить чистый радий в начале XX в. стоило огромного труда. Мария Кюри трудилась 12 лет, чтобы получить крупинку чистого радия. Чтобы получить всего 1 г чистого радия, нужно было несколько вагонов урановой руды, 100 вагонов угля, 100 цистерн воды и 5 вагонов разных химических веществ. Поэтому на начало XX в. в мире не было более дорогого металла. За 1 г радия нужно было заплатить больше 200 кг золота.

Физические и химические свойства

Радий при нормальных условиях представляет собой блестящий белый металл, на воздухе темнеет (вероятно, вследствие образования нитрида радия). Реагирует с водой. Ведёт себя подобно барию и стронцию, но более химически активен. Обычная степень окисления — +2. Гидроксид радия $Ra(OH)_2$ — сильное, коррозионное основание.

В 1910 году Мария Кюри и Андрэ Дебьерн получили металлический радий. Он был получен электролизом из водного раствора, в котором находилось 0,106 г RaCl_2 . Были применены ртутный катод и анод, сделанный из сплава платины с иридием. Полученную амальгаму радия нагрели до 700°C в струе водорода, чтобы отогнать ртуть.

Радий оказался серебристо-белым довольно легким металлом с плотностью около 6 г/см^3 . И не очень тугоплавким – точка плавления около 700°C (по более поздним измерениям – 960°). На воздухе радий быстро чернел, взаимодействуя с азотом и образуя нитрид Ra_3N_2 . Оказалось, что по химической активности элемент №88 заметно превосходит щелочноземельные металлы. В частности, он бурно разлагает воду по реакции



Применение

В настоящее время радий иногда используют в компактных источниках нейтронов, для этого небольшие его количества сплавляются с бериллием. Под действием альфа-излучения (ядер гелия-4) из бериллия выбиваются нейтроны: ${}^9\text{Be} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C} + {}^1_0\text{n}$.

В медицине радий используют как источник радона для приготовления радоновых ванн (хотя в настоящее время их полезность оспаривается). Кроме того, радий применяют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочеполового тракта.

Однако, в настоящее время существует множество более подходящих для этих целей радионуклидов с нужными свойствами, которые получают на ускорителях или в ядерных реакторах, например, ${}^{60}\text{Co}$ ($T_{1/2} = 5,3$ года), ${}^{137}\text{Cs}$ ($T_{1/2} = 30,2$ года), ${}^{182}\text{Ta}$ ($T_{1/2} = 115$ сут.), ${}^{192}\text{Ir}$ ($T_{1/2} = 74$ сут.), ${}^{198}\text{Au}$ ($T_{1/2} = 2,7$ сут.) и т. д.

До 70-х годов XX века радий часто использовался для изготовления светящихся красок постоянного свечения (для разметки циферблатов авиационных и морских приборов, специальных часов и других приборов), однако сейчас его обычно заменяют менее опасными изотопами: тритием ($T_{1/2} = 12,3$ года) или ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2,6$ года). Опасность таких приборов состоит в том что они не содержали предупреждающей маркировки, выявить их можно только дозиметрами.

Вопросы:

В каком году и как были открыты радиоактивные металлы?

Опишите основы научных представлений об атоме?

Что объединяет радиоактивные металлы?

Основные области применения радиоактивных металлов?

Что такое радиоактивность?

Каким образом появляются изотопы?

Опишите принцип стабильности и нестабильности ядра?

Из рубрики это интересно...

Что такое зиверт?

Дóза излучения — в радиационной безопасности, физике и радиобиологии — величина, используемая для оценки степени воздействия ионизирующего излучения на любые вещества, живые организмы и их ткани.

Допустимые и смертельные дозы для человека

Годовая эффективная доза облучения за счет нормальной эксплуатации техногенных источников ионизирующего излучения не должна превышать установленных пределов доз, то есть:

- 20 мЗв/год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв/год — для персонала (группы А);
- 1 мЗв/год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв/год — для населения.

Максимальные дозовые нагрузки до 0,1 Рентген/сутки (1 миллиЗиверт/сутки) или до 30 Р/год (300 мЗв/год). При аварийных работах допускалась разовая нагрузка до 25 Р за 15 мин, после которой следовало отстранение от дальнейшей работы на радиационно опасных объектах.

Миллизиверт (мЗв) часто используется как мера дозы при медицинских диагностических процедурах (рентгеноскопия, рентгеновская компьютерная томография и т. п.).

От 60 до 100 мкР/час уже начинается повышенная доза, больше 100 уже опасная, которая откладывается каждый час как в аккумуляторе.

Среднемировая доза облучения от естественных источников, накопленная на душу населения за год, равна 2,4 мЗв, с разбросом от 1 до 10 мЗв^[6].

Основные компоненты:

- 0,4 мЗв от космических лучей (от 0,3 до 1,0 мЗв, в зависимости от высоты над уровнем моря);
- 0,5 мЗв от внешнего гамма-излучения (от 0,3 до 0,6 мЗв, в зависимости от радионуклидного состава окружения — почвы, стройматериалов и т. п.);
- 1,2 мЗв внутреннего облучения от ингалируемых атмосферных радионуклидов, главным образом радона (от 0,2 до 10 мЗв, в зависимости от местной концентрации радона в воздухе);
- 0,3 мЗв внутреннего облучения от инкорпорированных радионуклидов (от 0,2 до 0,8 мЗв, в зависимости от радионуклидного состава пищевых продуктов и воды).

При однократном равномерном облучении всего тела и неоказании специализированной медицинской помощи смерть в результате острой лучевой болезни наступает в 50 % случаев:

- при дозе порядка 3—5 Гр из-за повреждения костного мозга в течение 30—60 суток;
- 10 ± 5 Гр из-за повреждения желудочно-кишечного тракта и лёгких в течение 10—20 суток;

- > 15 Гр из-за повреждения нервной системы в течение 1—5 суток.
Раньше допустимое значение облучения 100 мкР равняется 1 мкЗв.
При 1 зиверте человек испытывает негативные симптомы.
При трёх – уже лысеет и получает различные расстройства, вплоть до полового бессилия.
На фоне в 3,5–5 Зв умирает половина больных, причём за короткий срок – 25–30 дней.
Более 500 Зв – неминуемая смерть за 2 недели, почти со 100 % вероятностью.

Максимальное допустимое значение МЧСом = 0,30 мкЗв/ч (= 0,30 μ Sv/h) если больше, то идёт накопление радиации в организме. Так что подсчитать нетрудно.

Антинейтрино призвали к ответу

Нейтрино и антинейтрино — элементарные частицы, долгое время считавшиеся неуловимыми. Они образуются в процессе бета-распада, одном из видов ядерного расщепления. На Земле их производят ядерные реакторы.

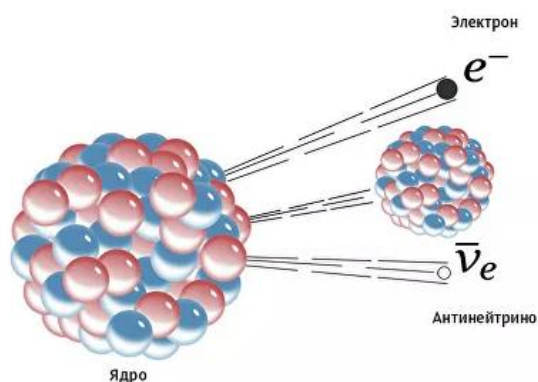
Природные нейтрино поступают от Солнца — как результат самоподдерживающихся термоядерных реакций. Они рождаются в атмосфере под действием космических лучей. В пространстве носятся реликтовые нейтрино, возникшие в первые мгновения Большого взрыва. И, наконец, источником нейтрино служат радиоактивные изотопы, рассеянные в недрах планеты.

Идея использовать антинейтрино для проверки геологических гипотез возникла у физиков в 1960-х годах. Зарегистрировали же их впервые только в 2005 году на подземном детекторе KamLAND (Япония) как побочный результат исследования солнечных нейтрино. В 2010 году существование частиц надёжно подтвердилось в ходе эксперимента Borexino в Италии.

Земные антинейтрино помогут раскрыть фундаментальные загадки науки: сколько радиоактивных элементов в недрах планеты и где они

локализованы, как много тепла они генерируют, какие модели строения и состава Земли более соответствуют наблюдениям. Однако сделать это не так просто: материя, по большому счету, прозрачна для нейтрино (что отражено в названии частицы). Частицы не участвуют в электромагнитных и сильных взаимодействиях, гравитацию почти не чувствуют, откликаются только на слабые силы, действующие на масштабах меньше диаметра протона. Нейтрино может лететь в космосе десятки световых лет, пронзая звезды, облака газа, планеты, ни разу не столкнувшись ни с одной другой частицей.

За все время на Borexino и KamLAND зарегистрировали сигналы примерно от 190 геонейтрино — продуктов распада урана-238 и тория-232. С одной стороны, это доказательство, что прямое наблюдение за потоком земных нейтрино возможно, а предварительные данные находятся в согласии с общепринятыми геологическими моделями; с другой — этой статистики недостаточно для однозначных научных выводов. Ее сбор в действующих экспериментах займет сотни лет.



CC0 / Inductiveload /

При бета-распаде нейтрон в атомном ядре превращается в протон. Это сопровождается испусканием электрона и антинейтрино. Энергия электрона переходит в тепловую, а антинейтрино, не взаимодействуя ни с чем, уносится в космос.

Что означает радиоактивный?

«Радиоактивный» означает, что атом исторгает из ядра какую – либо частицу. Когда неустойчивое атомное ядро выстреливает в пространство некоторую частицу, образуется новое ядро, называемое дочерним. Дочернее ядро может оказаться стабильным, тогда процесс радиоактивного распада на этом заканчивается. Все прекрасно в атомном королевстве. Но если в дочернем ядре много протонов, то дочка может оказаться столь же хрупкой, как и мамочка. Тогда дочернее ядро также выбросит из своего ядра «лишнюю» частицу, образуется новое дочернее ядро. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока не образуется стабильное ядро. Реакции в атомном ядре продуцируют энергию как на атомных электростанциях, где используют процессы расщепления атомного ядра, так и в веществе звезд, где в основном протекают реакции синтеза, то есть новообразования ядер атомов.

Фабрика сверхтяжелых элементов

По состоянию на начало 2020 года официально подтверждено и занесено в таблицу Менделеева 118 химических элементов. Последний 118-й элемент, оганесон, синтезирован и утвержден в 2016 году. Назван в честь академика Оганесяна, который внес существенный вклад в экспериментальную ядерную физику. В современной науке открытие новых элементов – сложный и длительный процесс. Новые элементы создаются искусственным путем. Ученые активно работают над поиском 119 и 120 элементов Периодической системы.

Источник: <https://kipmu.ru/skolko-vsego-otkryto-ximicheskix-elementov/>

6.2. Химическая технология минералов и руд урана. Технология подземного выщелачивания (ПВ) и получения соединений урана.

Основные способы обогащения и применения чистого урана

План:

История происхождения

Руды и минералы

Физико-химические свойства

Переработка и обогащение

Получение и применение

92	Ещё в древнейшие времена (I век до нашей эры)
U	природная окись урана использовалась для изготовления
УРАН	жёлтой глазури для керамики. Первая важная дата в
238,029	истории урана — 1789 год, когда немецкий
32	натурфилософ и химик Мартин Генрих Клапрот
18	восстановил извлечённую из саксонской смоляной руды
5f ³ 6d ¹ 7s ²	золотисто-жёлтую «землю» до чёрного
8	металлоподобного вещества.
2	

В честь самой далёкой из известных тогда планет (открытой Гершелем восемью годами раньше) Клапрот, считая новое вещество элементом, назвал его ураном (этим он хотел поддержать предложение Иоганна Боде назвать новую планету «Уран» вместо «Звезда Георга», как предложил Гершель). Пятьдесят лет уран Клапрота числился металлом. Только в 1841 г. французский химик Эжен Мелькиор Пелиго (англ.) (1811—1890) доказал, что, несмотря на характерный металлический блеск, уран Клапрота не элемент, а оксид UO₂. В 1840 г. Пелиго удалось получить настоящий уран — тяжёлый металл серо-стального цвета — и определить его атомный вес. Следующий важный шаг в изучении урана сделал в 1874 г. Д. И. Менделеев. Опираясь на разработанную им периодическую систему, он поместил уран в

самой дальней клетке своей таблицы. Прежде атомный вес урана считали равным 120. Великий химик удвоил это значение. Через 12 лет предвидение Менделеева было подтверждено опытами немецкого химика Циммермана.

В 1896 г., исследуя уран, французский химик Антуан Анри Беккерель случайно открыл лучи Беккереля, которые позже Мария Кюри переименовала в радиоактивность. В это же время французскому химику Анри Муассану удалось разработать способ получения чистого металлического урана. В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что излучение урановых препаратов неоднородно, что есть два вида излучения — альфа- и бета-лучи. Они несут различный электрический заряд; далеко не одинаковы их пробег в веществе и ионизирующая способность. Чуть позже, в мае 1900 года, Поль Вийар открыл третий вид излучения — гамма-лучи.

Эрнест Резерфорд провёл в 1907 г. первые опыты по определению возраста минералов при изучении радиоактивных урана и тория на основе созданной им совместно с Фредериком Содди (Soddy, Frederick, 1877—1956; Нобелевская премия по химии, 1921) теории радиоактивности. В 1913 г. Ф. Содди ввёл понятие об изотопах (от др.-греч. ἴσος — «равный», «одинаковый», и τόπος — «место»), а в 1920 г. предсказал, что изотопы можно использовать для определения геологического возраста горных пород. В 1928 г. Ниггот реализовал, а в 1939 г. А. О. К. Нир (Nier, AlfredOttoCarl, 1911—1994) создал первые уравнения для расчёта возраста и применил масс-спектрометр для разделения изотопов (рис. 6.2.1).

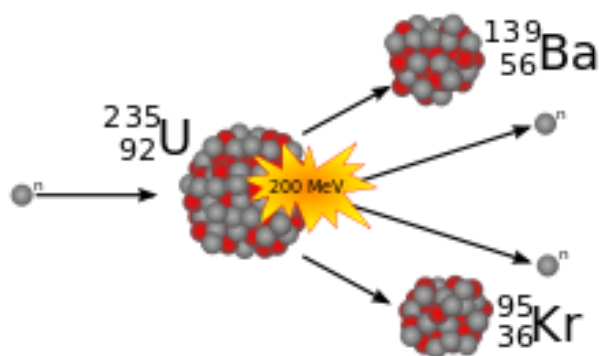


Рис. 6.2.1. Схема деления ядер урана 235

В 1938 году немецкие физики Отто Ган и Фриц Штрассман открыли не предсказанное явление, происходящее с ядром урана при облучении его нейтронами. Захватывая свободный нейтрон, ядро изотопа урана ^{235}U делится, при этом выделяется (в расчёте на одно ядро урана) достаточно большая энергия, в основном, за счёт кинетической энергии осколков и излучения. Позднее теория этого явления была обоснована Лизой Мейтнер и Отто Фришем и независимо от них Готтфридом фон Дросте и Зигфридом Флюгге. Данное открытие явилось истоком как мирного, так и военного использования внутриатомной энергии.

В 1939—1940 гг. Ю. Б. Харитон и Я. Б. Зельдович впервые теоретически показали, что при небольшом обогащении природного урана ураном-235 можно создать условия для непрерывного деления атомных ядер, то есть придать процессу цепной характер.

Нахождение в природе

Уран широко распространён в природе. Содержание в земной коре составляет 0,0003 % (вес.), концентрация в морской воде 3 мкг/л. Количество урана в слое литосферы толщиной 20 км оценивается в $1,3 \cdot 10^{14}$ т.



Основная масса урана находится в кислых породах с высоким содержанием кремния. Значительная масса урана сконцентрирована в

осадочных породах, особенно богатых органикой. В больших количествах как примесь уран присутствует в ториевых и редкоземельных минералах (ортит, сфен $\text{CaTiO}_3[\text{SiO}_4]$, монацит $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$, циркон ZrSiO_4 , ксенотим YPO_4 и др.). Важнейшими урановыми рудами являются настуран (урановая смолка, уранинит) и карнотит. Основными минералами — спутниками урана являются молибденит MoS_2 , галенит PbS , кварц SiO_2 , кальцит CaCO_3 , гидромусковит и др. (табл. 6.2.1).

Основными формами находений урана в природе являются уранинит, настуран (урановая смолка) и урановые черни. Они отличаются только формами нахождения; имеется возрастная зависимость: уранинит присутствует преимущественно в древних (докембрийских породах), настуран — вулканогенный и гидротермальный — преимущественно в палеозойских и более молодых высоко- и среднетемпературных образованиях; урановые черни — в основном в молодых — кайнозойских и моложе образованиях — преимущественно в низкотемпературных осадочных породах.

Таблица 6.2.1

Основные минералы урана и их химический состав

Минерал	Основной состав минерала	Содержание урана, %
Уранинит	$\text{UO}_2, \text{UO}_3 + \text{ThO}_2, \text{CeO}_2$	65-74
Карнотит	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~50
Казолит	$\text{PbO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~40
Самарскит (Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th) · (Nb, Ta, Ti, Sn) ₂ O ₆		3.15-14
Браннерит	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{15}$	40
Тюямунит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	50-60
Цейнерит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	50-53
Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	~50
Шрекингерит	$\text{Ca}_3\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25
Уранофан	$\text{CaO} \cdot \text{UO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~57

Фергюсонит	$(Y, Ce)(Fe, U)(Nb, Ta)O_4$	0.2-8
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	~50
Коффинит	$U(SiO_4)(OH)_4$	~50



Урановая смолка



Уранинит

Месторождения

В слое литосферы толщиной 20 км содержится $\sim 10^{14}$ т, в морской воде 10^9 — 10^{10} т. Россия по запасам урана, с учетом резервных месторождений, занимает третье место в мире (после Австралии и Казахстана).

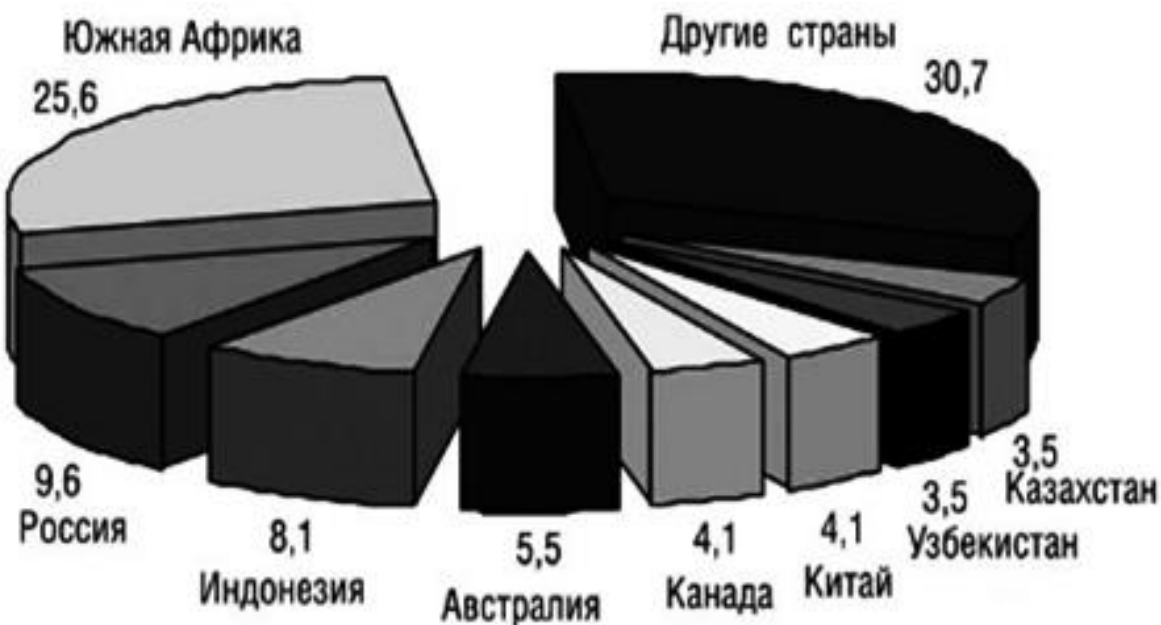
Добыча урана в республике Казахстан



В месторождениях России содержится почти 550 тыс.т запасов урана, или немногим менее 10 % его мировых запасов; около 63 % их сосредоточено в Республике Саха (Якутия). Казахстан является мировым лидером по добыче закиси-оксида урана.

Мировая добыча урана

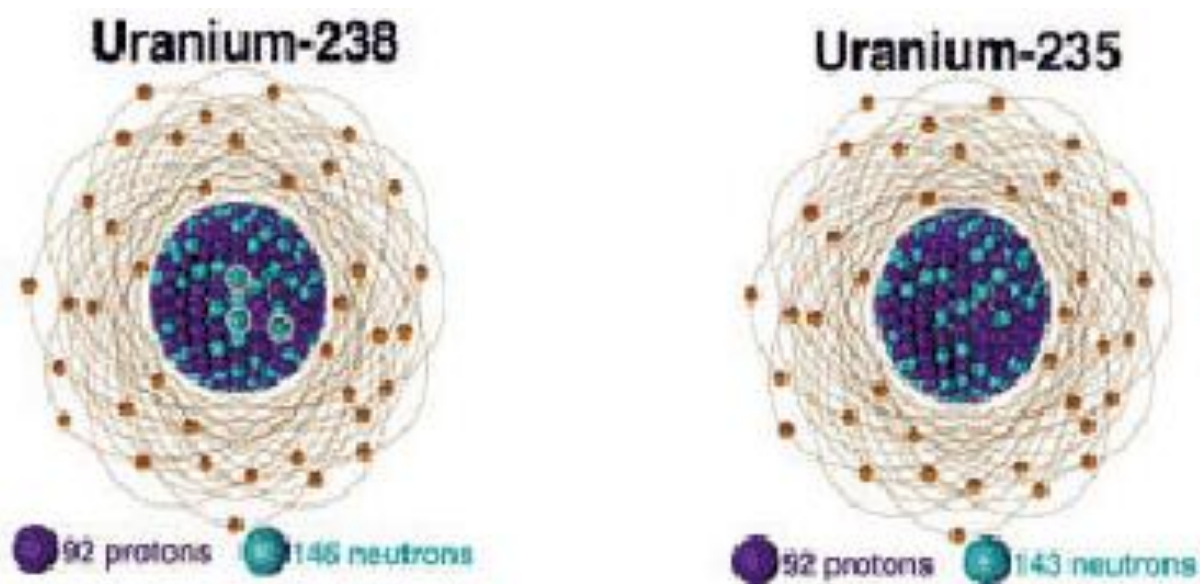
Природный уран состоит из смеси трёх изотопов: ^{238}U (изотопная распространённость 99,2745 %, период полураспада $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U (0,7200 %, $T_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ лет) и ^{234}U (0,0055 %, $T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ лет). Последний изотоп является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U .



Добыча U по странам в тоннах по содержанию на 2005, 2009

№	Страна	2005 год	Страна	2009 год	Страна	2012 год
1	 Канада	11 628	 Казахстан	14 020	 Казахстан	19 451
2	 Австралия	9516	 Канада	10 173	 Канада	9145
3	 Казахстан	4020	 Австралия	7982	 Австралия	5983
4	 Россия	3570	 Намибия	4626	 Нигер	4351
5	 Намибия	3147	 Россия	3564	 Намибия	3258
6	 Нигер	3093	 Нигер	3234	 Узбекистан	3000
7	 Узбекистан	2300	 Узбекистан	2429	 Россия	2993
8	 США	1039	 США	1453	 США	1537
9	 Украина	800	 КНР	1200	 КНР	1500
10	 КНР	750	 Украина	840	 Украина	890

Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и его дочерним нуклидом ^{234}U . В равновесии их удельные активности равны. Удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U .



На данный момент известно 23 искусственных радиоактивных изотопа урана с массовыми числами от 217 до 242. Наиболее важный из них — ^{233}U

($T_{1/2} = 1,59 \cdot 10^5$ лет) получается при облучении тория-232 нейтронами и способен к делению под воздействием тепловых нейтронов, что делает его перспективным топливом для ядерных реакторов. Наиболее долгоживущим из изотопов урана, не встречающихся в природе, является ^{236}U с периодом полураспада $2,39 \cdot 10^7$ лет.

Изотопы урана ^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов. Конечными элементами этих рядов являются изотопы свинца ^{206}Pb и ^{207}Pb .

В природных условиях распространены в основном изотопы ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U с относительным содержанием $^{234}\text{U} : ^{235}\text{U} : ^{238}\text{U} = 0,0054 : 0,711 : 99,283$. Почти половина радиоактивности природного урана обусловлена изотопом ^{234}U , который, как уже отмечено, образуется в ходе распада ^{238}U . Для отношения содержаний $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$ в отличие от других пар изотопов и независимо от высокой миграционной способности урана характерно географическое постоянство: $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U} = 137,88$. Величина этого отношения в природных образованиях не зависит от их возраста. Многочисленные натурные измерения показали его незначительные колебания. Так в роллах величина этого отношения относительно эталона изменяется в пределах $0,9959—1,0042$, в солях — $0,996—1,00$. В урансодержащих минералах (настуран, урановая чернь, циртолит, редкоземельные руды) величина этого отношения колеблется в пределах $137,30—138,51$; причём различие между формами UIV и UVI не установлено; в сфене — $138,4$. В отдельных метеоритах выявлен недостаток изотопа ^{235}U . Наименьшая его концентрация в земных условиях найдена в 1972 г. французским исследователем Бужигесом в местечке Окло в Африке (месторождение в Габоне). Так, в природном уране содержится $0,720\%$ урана ^{235}U , тогда как в Окло оно уменьшается до $0,557\%$. Это послужило подтверждением гипотезы о существовании природного ядерного реактора, который стал причиной выгорания изотопа ^{235}U . Гипотеза была высказана Джорджем Ветриллом (George W. Wetherill) из Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе,

Марком Ингрэмом (Mark G.Inghram) из Чикагского университета и Полом Курода (Paul K. Kuroda), химиком из Университета Арканзаса, ещё в 1956 г. описавшим процесс. Кроме этого, в этих же округах найдены природные ядерные реакторы: ОкеLOBондо, Бангомбе (Bangombe) и др. В настоящее время известно 17 природных ядерных реакторов.

Физические свойства

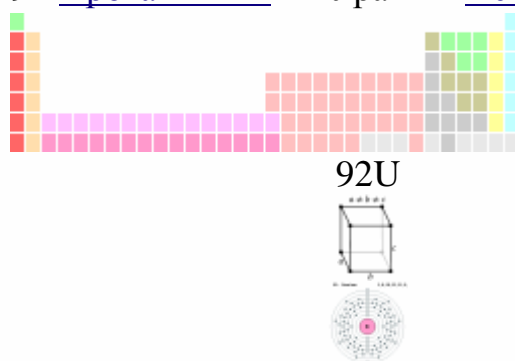
Уран — очень тяжёлый, серебристо-белый глянцеватый металл. В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами. Уран имеет три кристаллические модификации:

✓ α (стабильна до 667,7 °C), ромбическая сингония, пространственная группа C mcm, параметры ячейки $a = 0,2858$ нм, $b = 0,5877$ нм, $c = 0,4955$ нм, $Z = 4$;

✓ β (стабильна от 667,7 °C до 774,8 °C), тетрагональная сингония, пространственная группа P 42/mnm, параметры ячейки $a = 1,0759$ нм, $c = 0,5656$ нм, $Z = 30$;

✓ γ (существующей от 774,8 °C до точки плавления), кубическая сингония, пространственная группа I m3m, параметры ячейки $a = 0,3524$ нм, $Z = 2$.

92 [Протактиний](#) ← Уран → [Нептуний](#)



Внешний вид простого вещества



Тяжёлый серебристо-белый глянцеватый металл

Свойства атома

Название, символ, номер	Уран / Uranium (U), 92
Атомная масса (молярная масса)	238,02891(3) <u>а. е. м. (Г/МОЛЬ)</u>
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Радиус атома	138 <u>пм</u>

Химические свойства

Ковалентный радиус	142 <u>пм</u>
Радиус иона	(+6e) 80 (+4e) 97 <u>пм</u>
Электроотрицательность	1,38 (шкала Полинга)
Электродный потенциал	U←U ⁴⁺ -1,38В U←U ³⁺ -1,66В U←U ²⁺ -0,1В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Энергия ионизации (первый электрон)	686,4(7,11) <u>кДж/МОЛЬ (эВ)</u>

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность (при н. у.)	19,05 г/см ³
Температура плавления	1405,5 К
Температура кипения	4018 К
Уд.теплота плавления	12,6 кДж/моль
Уд.теплота испарения	417 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	27,67 Дж/(К·моль)
Молярный объём	12,5 см ³ /моль

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки	орторомбическая
Параметры решётки	a=2,854 b=5,870 c=4,955
Прочие характеристики	
Теплопроводность	(300 К) 27,5 Вт/(м·К)
Номер CAS	<u>7440-61-1</u>

Химические свойства

Уран может проявлять степени окисления от +3 до +6.

Степень окисления	Оксид	Гидроксид	Характер	Форма	Примечание
+3	Не существует	Не существует	--	U ³⁺ , UH ₃	Сильный восстановитель
+4	UO ₂	Не существует	Основной	UO ₂ галогениды	
+5	Не существует	Не существует	--	Галогениды	В воде диспропорционирует
+6	UO ₃	UO ₂ (OH) ₂	Амфотерный	UO ₂ ²⁺ (уранил) UO ₄ ²⁻ (уранат) U ₂ O ₇ ²⁻ (диуранат)	Устойчив на воздухе и в воде

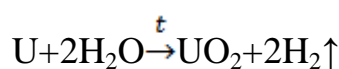
Кроме того, существует оксид U₃O₈. Степень окисления в нём формально дробная, а реально он представляет собой смешанный оксид урана (V) и (VI).

Неметалл	Условия	Продукт
F ₂	20°C, бурно	UF ₆
Cl ₂	180°C - для измельченного 500—600°C - для компактного	Смесь UCl ₄ , UCl ₅ , UCl ₆
Br ₂	650°C, спокойно	UBr ₄
I ₂	350°C, спокойно	UI ₃ , UI ₄
S	250-300°C спокойно 500°C горит	US ₂ , U ₂ S ₃
Se	250-300°C спокойно 500°C горит	USe ₂ , U ₂ Se ₃
N ₂	450-700°C - то же под давлением N 1300°C	UN _{1.75} UN ₂

		UN
P	600-1000°C	U ₃ P ₄
C	800-1200°C	UC, UC ₂

Нетрудно видеть, что по набору степеней окисления и характерных соединений уран близок к элементам VIB подгруппы (хрому, молибдену, вольфраму). Из-за этого его длительное время относили к этой подгруппе («размывание периодичности»).

Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой, а также при мелком измельчении порошка урана:



В кислотах-неокислителях уран растворяется, образуя UO₂ или соли U⁴⁺ (при этом выделяется водород). С кислотами-окислителями (азотной, концентрированной серной) уран образует соответствующие соли уранила UO₂²⁺ с растворами щелочей уран не взаимодействует.

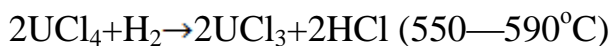
При сильном встряхивании металлические частицы урана начинают светиться.

Соединения урана III

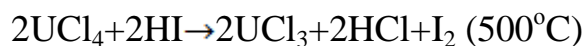
Соли урана(+3) (преимущественно, галогениды) — восстановители. На воздухе при комнатной температуре они обычно устойчивы, однако при нагревании окисляются до смеси продуктов. Хлор окисляет их до UCl₄. Образуют неустойчивые растворы красного цвета, в которых проявляют сильные восстановительные свойства:



Галогениды урана III образуются при восстановлении галогенидов урана (IV) водородом:

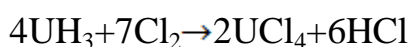
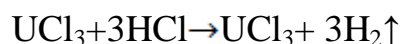


или иодоводородом:



а также при действии галогеноводорода на гидрид урана UH_3 .

Кроме того, существует гидрид урана (III) UH_3 . Его можно получить, нагревая порошок урана в водороде при температурах до 225°C , а выше 350°C он разлагается. Большую часть его реакций (например, реакцию с парами воды и кислотами) можно формально рассматривать как реакцию разложения с последующей реакцией металлического урана:



Соединения урана IV

Уран (+4) образует легко растворимые в воде соли зелёного цвета. Они легко окисляются до урана (+6).

Соединения урана V

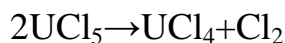
Соединения урана(+5) неустойчивы и легко диспропорционируют в водном растворе:



Хлорид урана V при стоянии частично диспропорционирует:

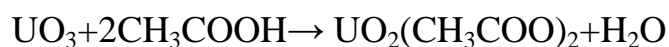


а частично отщепляет хлор:



Соединения урана VI

Степени окисления +6 соответствует оксид UO_3 . В кислотах он растворяется с образованием соединений катиона уранила UO_2^{2+} :



С основаниями UO_3 (аналогично CrO_3 , MoO_3 и WO_3) образует различные уранат-анионы (в первую очередь, диуранат $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$). Последние, однако, чаще получают действием оснований на соли уранила:



Из соединений урана (+6), не содержащих кислород, известны только гексахлорид UCl_6 и фторид UF_6 . Последний играет важнейшую роль в разделении изотопов урана.

Соединения урана (+6) наиболее устойчивы на воздухе и в водных растворах.

Ураниловые соли, такие, как уранилхлорид, распадаются на ярком свете или в присутствии органических соединений.

Уран также образует ураноорганические соединения.

Получение урана

Самая первая стадия уранового производства — концентрирование. Породу дробят и смешивают с водой. Тяжёлые компоненты взвеси осаждаются быстрее. Если порода содержит первичные минералы урана, то они осаждаются быстро: это тяжёлые минералы. Вторичные минералы урана легче, в этом случае раньше оседает тяжёлая пустая порода. (Впрочем, далеко не всегда она действительно пустая; в ней могут быть многие полезные элементы, в том числе и уран) (рис. 6.2.1).

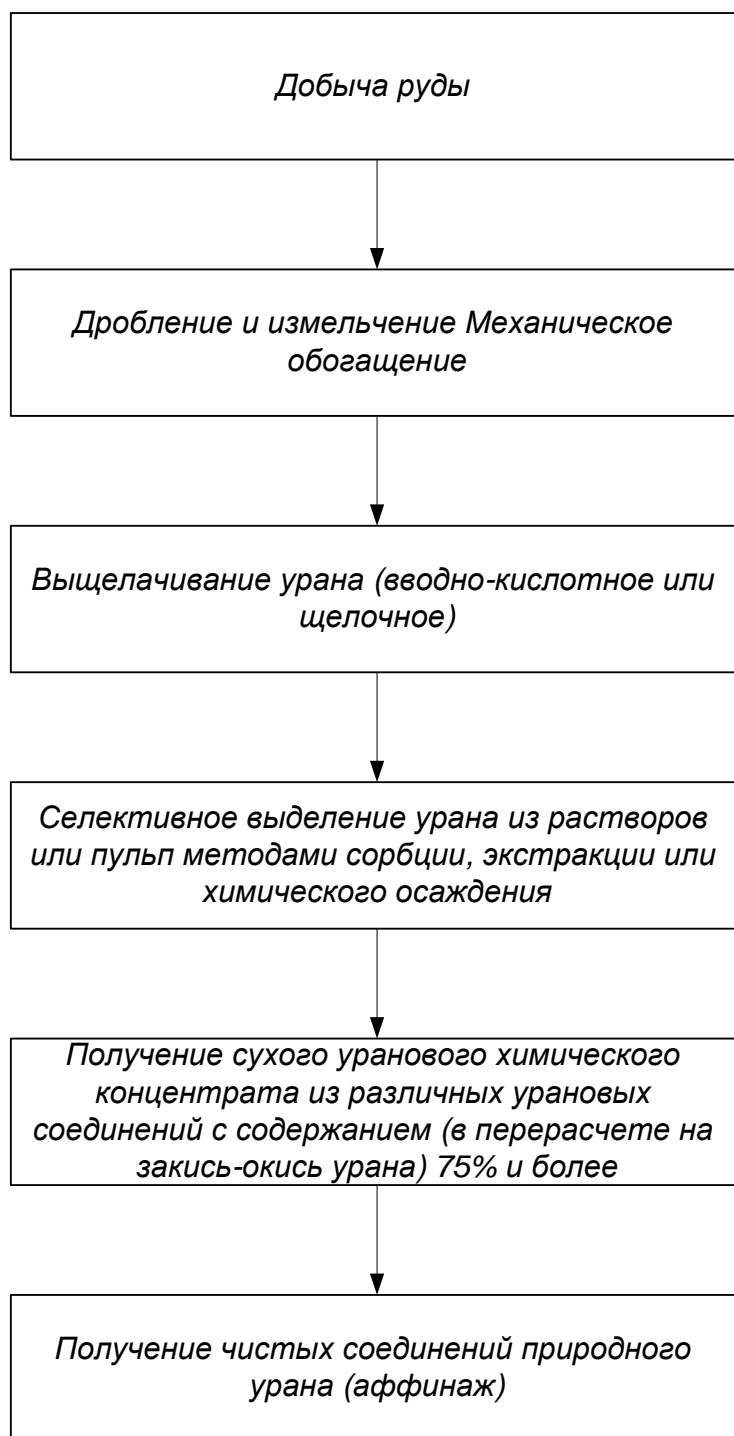


Рис. 6.2.1. Технологическая схема переработки урановых руд

Следующая стадия — выщелачивание концентратов, перевод урана в раствор. Применяют кислотное и щелочное выщелачивание. Первое — дешевле, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, как, например, в урановой смолке, уран находится в четырёхвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырёхвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. В

этом случае нужно либо прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо предварительно окислить уран до шестивалентного состояния.

Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит или магнезит, реагирующие с серной кислотой. В этих случаях пользуются едким натром (гидроксидом натрия).

Проблему выщелачивания урана из руд решает кислородная продувка. В нагретую до 150 °С смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран (рис. 6.2.2).

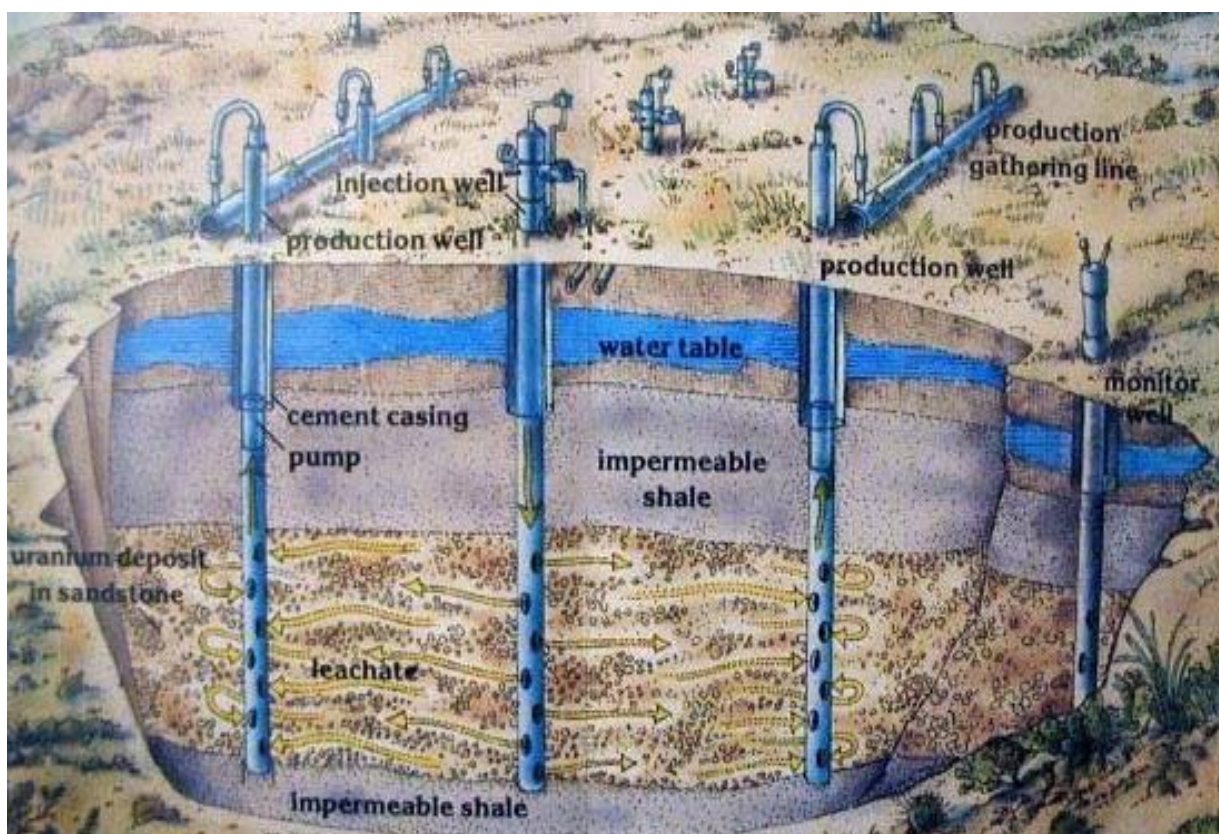


Рис. 6.2.2. Технологическая схема добычи урана способом подземного скважинного выщелачивания (ПВ)

На следующем этапе из полученного раствора нужно избирательно выделить уран. Современные методы — экстракция и ионный обмен — позволяют решить эту проблему.

Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них в определённых условиях ведут себя так же, как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями, оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика. На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно (табл. 6.2.2).

Таблица 6.2.2

Количество урана, извлеченного в раствор при ПВ

Наименование опыта	Степень извлечения урана в раствор (%) при отношении Ж/Т							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
С добавкой ионов Fe (III)	11,2	51,8	77,0	82,4	84,0	85,2	85,5	86,0
Без добавки ионов Fe (III)	8,0	40,1	62,3	66,0	70,1	71,9	72,1	72,2

Методы ионного обмена и экстракции хороши ещё и тем, что позволяют достаточно полно извлекать уран из бедных растворов (содержание урана — десятые доли грамма на литр) (рис. 6.2.3).

После этих операций уран переводят в твёрдое состояние — в один из оксидов или в тетрафторид UF_4 . Но этот уран ещё надо очистить от примесей с большим сечением захвата тепловых нейтронов — бора, кадмия, гафния. Их содержание в конечном продукте не должно превышать сотысячных и миллионных долей процента. Для удаления этих примесей технически чистое соединение урана растворяют в азотной кислоте. При этом образуется уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$, который при экстракции трибутил-фосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$) и начинают осторожно прокалывать. В результате этой операции

образуется трёхокись урана UO_3 , которую восстанавливают водородом до UO_2 .

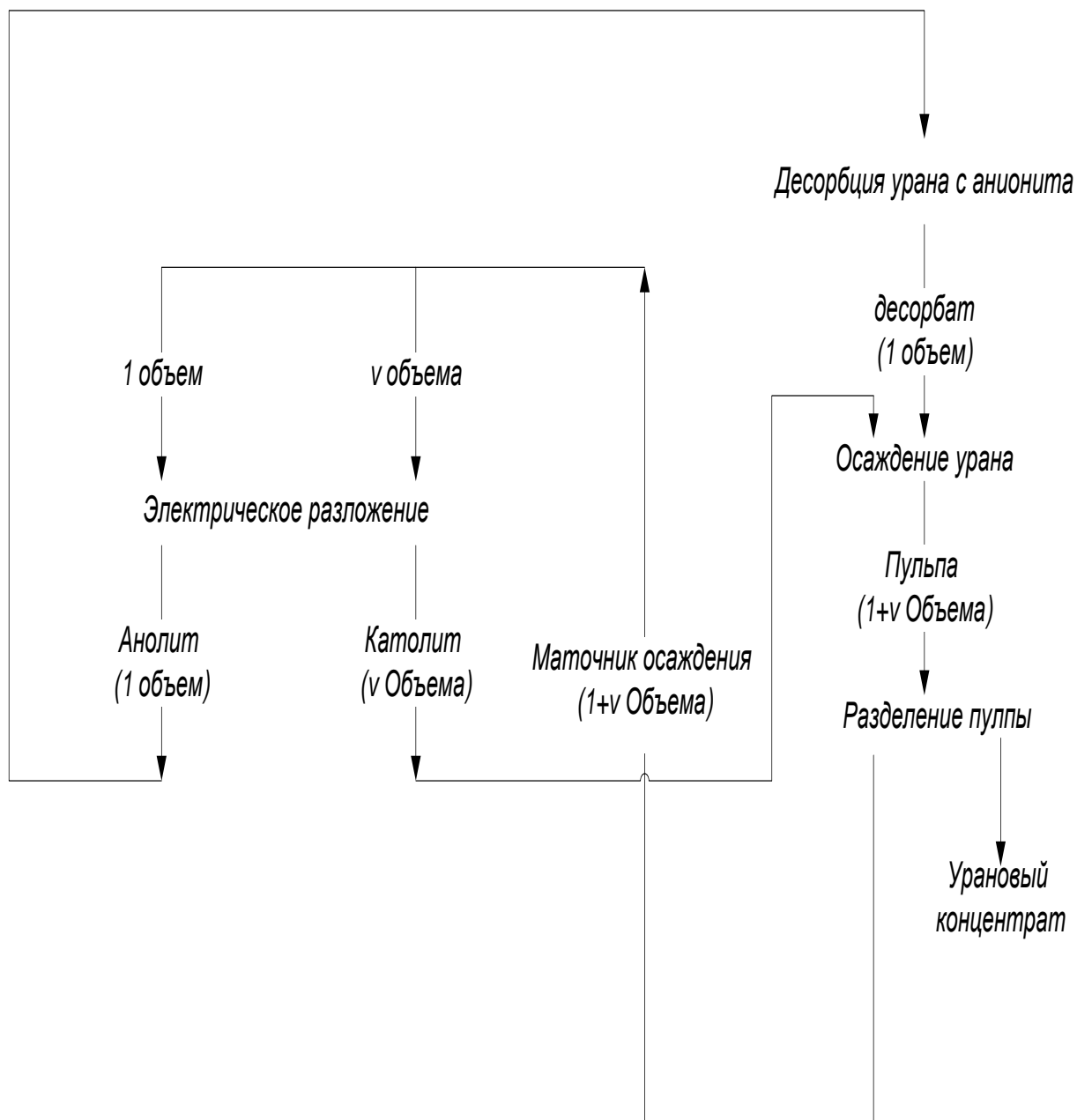


Рис. 6.2.3. Технологическая схема получения уранового концентрата

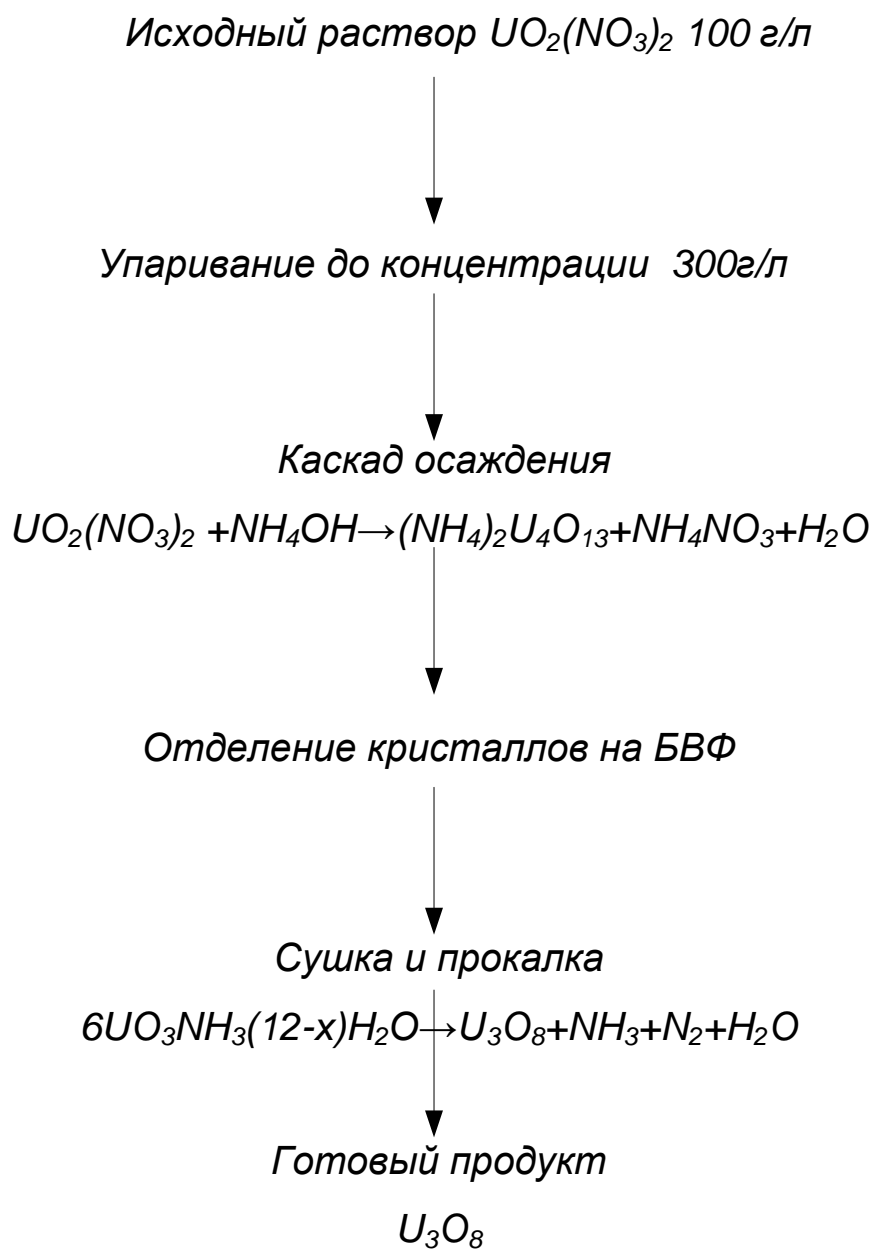


Рис. 6.2.4. Технологическая схема получения уранового концентрата

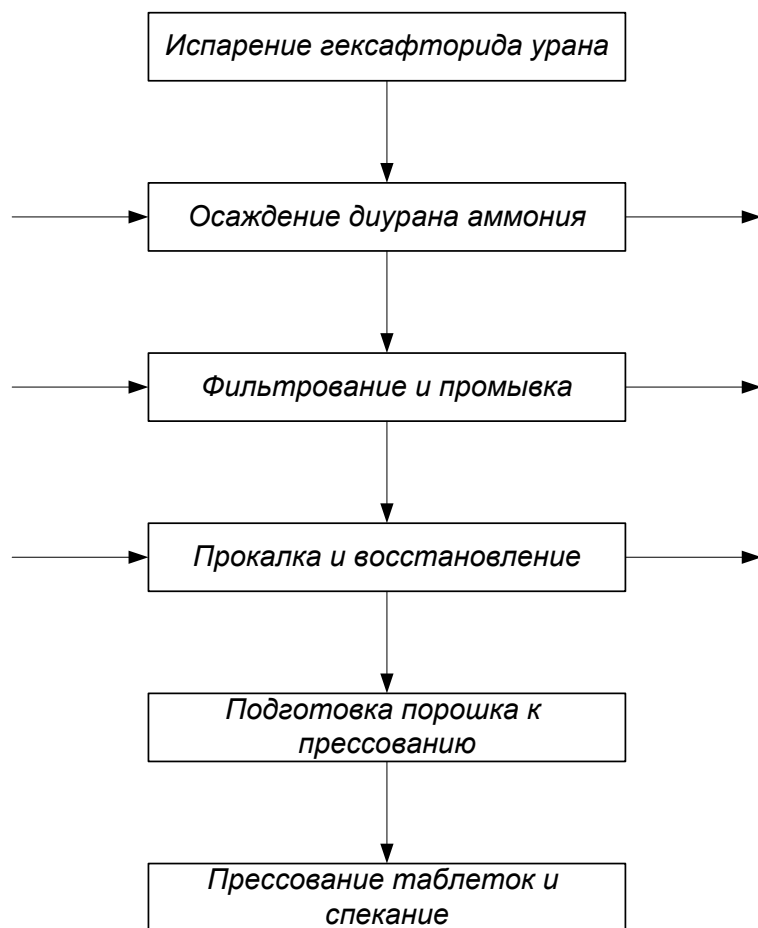


Рис. 6.2.5. Технология изготовления таблеток урана для заправки ТВЭЛОВ



Рис. 6.2.6. Строение ТВЭЛа с заправленными урановыми таблетками

Основные стадии ядерно-технологического центра состоят из:

1. Добычи урановой руды и извлечение из нее урана.
2. Изготовление ядерного топлива:
 - а) получение уранового концентрата в виде U_3O_8 ;
 - б) конверсия U_3O_8 в UF_6 ;

в) обогащение урана изотопом ^{235}U ;

г) изготовление твэлов и ТВС.

3. Использование ядерного топлива в ядерных реакторах различного типа (промышленных, энергетических и исследовательских).

4. Временное хранение облученных ТВС в при реакторных хранилищах АЭС.

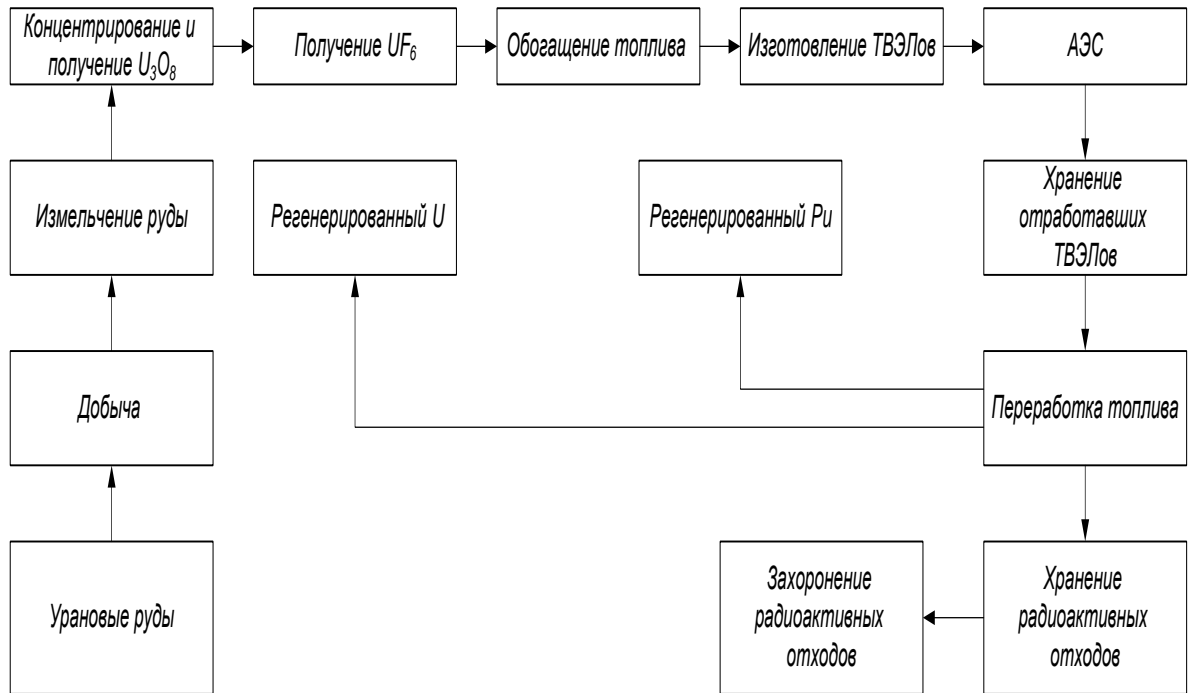


Рис. 6.2.7. Блок-схема типичного уран-плутониевого ядерно-технологического центра (ЯТЦ)

На диоксид урана UO_2 при температуре от 430 до 600 °С воздействуют газообразным фтористым водородом для получения тетрафторида UF_4 . Из этого соединения восстанавливают металлический уран с помощью кальция или магния (рис. 6.2.4).

Технологическая схема (рис. 6.2.5-6.2.67) обогащения газообразного урана и получения урана 238 из гексафторида урана UF_6 на центрифуге происходит следующим образом, более тяжелый изотоп урана 235 распределяется по бокам центрифуги, а более легкий изотоп 238 проходит через середину и отделяется (рис. 6.2.8).

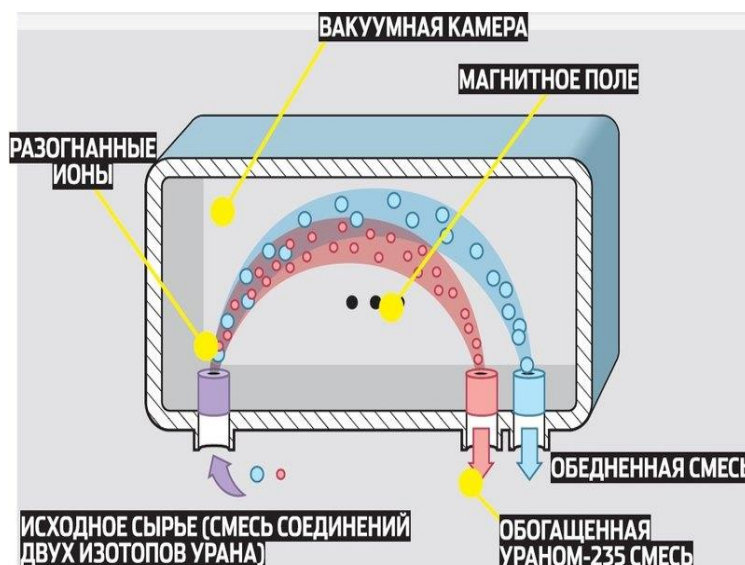
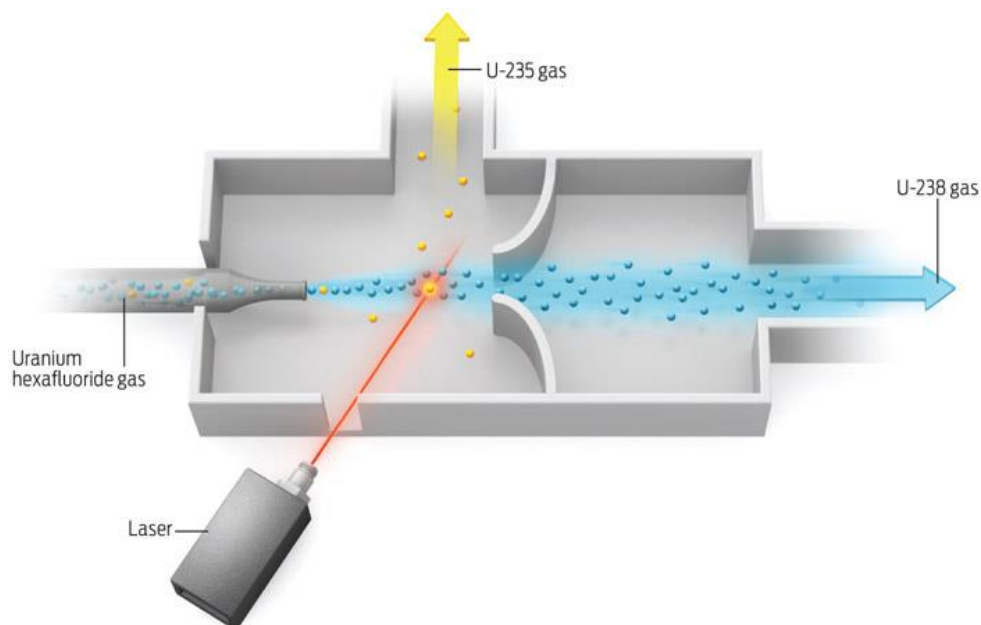


Рис. 6.2.8. Разделение изотопов урана на центрифуге различными способами

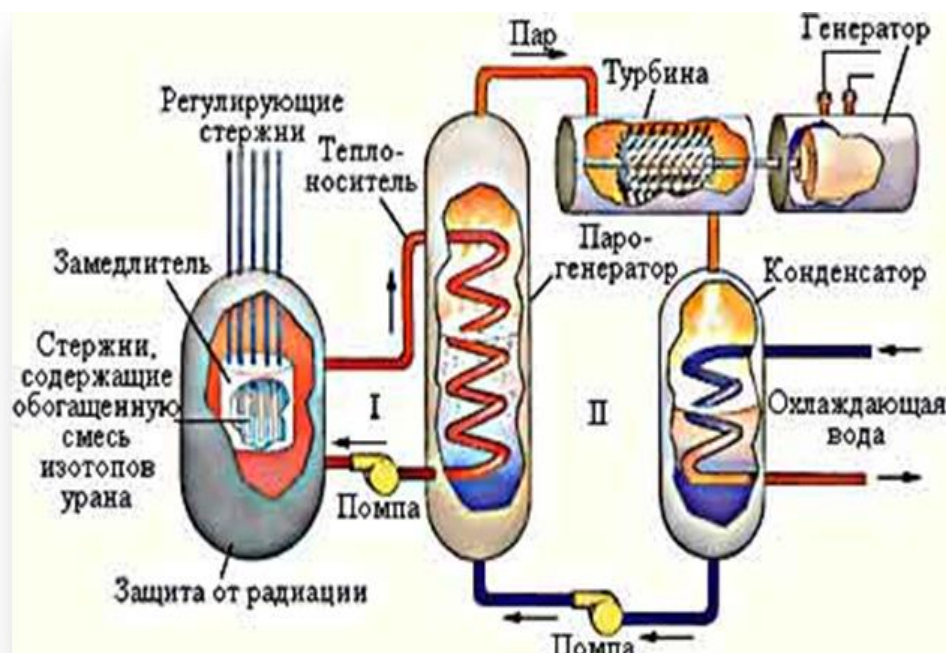


Рис. 6.2.9. Технологическая схема устройства АЭС

На рис. 6.2.9 представлена технологическая схема устройства атомной электростанции (АЭС).

После отработки урана, ядерные отходы заключают в специальные емкости для захоронения (рис. 6.2.10).



Емкости с обогащенным ураном



Емкости с отработанным ураном

Рис. 6.2.10. Емкости для обогащенного урана и его отходов.

В последнее время в России созданы специальные технологии по извлечению из этих отходов ценные изотопы, которые можно использовать в различных отраслях промышленности. Обращает внимание на себя наличие

особой прочности емкости с обогащенным ураном, которые могут выдержать столкновение с реактивным самолетом, после которого они останутся целыми.

Применение

Ядерное топливо

Наибольшее применение имеет изотоп урана ^{235}U , в котором возможна самоподдерживающаяся цепная ядерная реакция. Поэтому этот изотоп используется как топливо в ядерных реакторах, а также в ядерном оружии. Выделение изотопа ^{235}U из природного урана — сложная технологическая проблема.

Приведем некоторые цифры для реактора мощностью 1000 МВт, работающего с нагрузкой в 80 %, и вырабатывающего 7000 ГВт·ч в год. Работа одного такого реактора в течение года требует 20 тонн уранового топлива с содержанием 3,5 % ^{235}U , который получают после обогащения примерно 153 тонн природного урана.

Изотоп ^{238}U способен делиться под влиянием бомбардировки высокоэнергетическими нейтронами, эту его особенность используют для увеличения мощности термоядерного оружия (используются нейтроны, порождённые термоядерной реакцией).

В результате захвата нейтрона с последующим β -распадом ^{238}U может превращаться в ^{239}Pu , который затем используется как ядерное топливо.

Уран-233, искусственно получаемый в реакторах из тория (торий-232 захватывает нейтрон и превращается в торий-233, который распадается в протактиний-233 и затем в уран-233), может в будущем стать распространённым ядерным топливом для атомных электростанций (уже сейчас существуют реакторы, использующие этот нуклид в качестве топлива, например KAMINI в Индии) и производства атомных бомб (критическая масса около 16 кг).

Уран-233 также является наиболее перспективным топливом для газофазных ядерных ракетных двигателей.

Тепловыделяющая способность урана

1 тонна обогащенного урана по тепловыделяющей способности равна 1 миллиону 350 тысячам тонн нефти или природного газа.

Геология

Основное применение урана в геологии — определение возраста минералов и горных пород с целью выяснения последовательности протекания геологических процессов. Этим занимается геохронология. Существенное значение имеет также решение задачи о смещении и источниках вещества.

В связи с тем, что горные породы содержат различные концентрации урана, они обладают различной радиоактивностью. Это свойство используется при выделении горных пород геофизическими методами. Наиболее широко этот метод применяется в нефтяной геологии при геофизических исследованиях скважин, в этот комплекс входит, в частности, γ — каротаж или нейтронный гамма-каротаж, гамма-гамма-каротаж и т. д.. С их помощью происходит выделение коллекторов и флюидоупоров.

Другие сферы применения

- Небольшая добавка урана придаёт красивую жёлто-зелёную флуоресценцию стеклу.
- Уранат натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ использовался как жёлтый пигмент в живописи.
- Соединения урана применялись как краски для живописи по фарфору и для керамических глазурей и эмалей (окрашивают в цвета: жёлтый, бурый, зелёный и чёрный, в зависимости от степени окисления).
- Некоторые соединения урана светочувствительны.
- В начале XX века уранилнитрат широко применялся для усиления негативов и окрашивания (тонирования) позитивов (фотографических отпечатков) в бурый цвет.

➤ Карбид урана-235 в сплаве с карбидом ниобия и карбидом циркония применяется в качестве топлива для ядерных реактивных двигателей (рабочее тело — водород + гексан).

➤ Сплавы железа и обеднённого урана (уран-238) применяются как мощные магнитоотрицательные материалы.

Обеднённый уран

➤ После извлечения ^{235}U и ^{234}U из природного урана, оставшийся материал (уран-238) носит название «обеднённый уран», так как он обеднён 235-м изотопом. По некоторым данным, в США хранится около 560 000 тонн обеднённого гексафторида урана (UF_6). Обеднённый уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счёт удаления из него ^{234}U .

➤ Из-за того, что основное использование урана — производство энергии, обеднённый уран — малополезный продукт с низкой экономической ценностью. Использование обеднённого урана связано в основном с его большой плотностью и относительно низкой стоимостью. Обеднённый уран используется для радиационной защиты (как это ни странно), — используется чрезвычайно высокое сечение захвата, и как балластная масса в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности летательных аппаратов. В каждом самолёте «Боинг-747» содержится 1500 кг обеднённого урана для этих целей. Ещё этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах, болидах формулы-1, при бурении нефтяных скважин.

➤ Сердечники бронебойных снарядов

➤ Сердечник (вкладыш) снаряда калибра 30 мм (пушки GAU-8 самолёта A-10) диаметром около 20 мм из обеднённого урана.

➤ Самое известное применение обеднённого урана — в качестве сердечников для бронебойных снарядов. Большая плотность (в три раза

тяжелее стали), делает закалённую урановую болванку чрезвычайно эффективным средством для пробивания брони, аналогичным по эффективности более дорогому и ненамного более тяжёлому вольфраму. Тяжёлый урановый наконечник также изменяет распределение масс в снаряде, улучшая его аэродинамическую устойчивость.

➤ Подобные сплавы типа «Стабилла» применяются в стреловидных оперённых снарядах танковых и противотанковых артиллерийских орудий.

➤ Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль урановой болванки и воспламенением её на воздухе с другой стороны брони (см. Пирофорность). Около 300 тонн обеднённого урана остались на поле боя во время операции «Буря в Пустыне» (по большей части это остатки снарядов 30-мм пушки GAU-8 штурмовых самолётов А-10, каждый снаряд содержит 272 г уранового сплава).

➤ Такие снаряды были использованы войсками НАТО в боевых действиях на территории Югославии[20]. После их применения обсуждалась экологическая проблема радиационного загрязнения территории страны.

➤ Впервые уран в качестве сердечника для снарядов был применен в Третьем рейхе.

➤ Обеднённый уран используется в современной танковой броне, например, танка М-1 «Абрамс».

Вопросы:

В каком году и как был открыт элемент уран?

Опишите основные физические свойства урана?

Опишите основные химические свойства урана?

Что такое «радиоактивность»?

Объясните понятие «изотоп»?

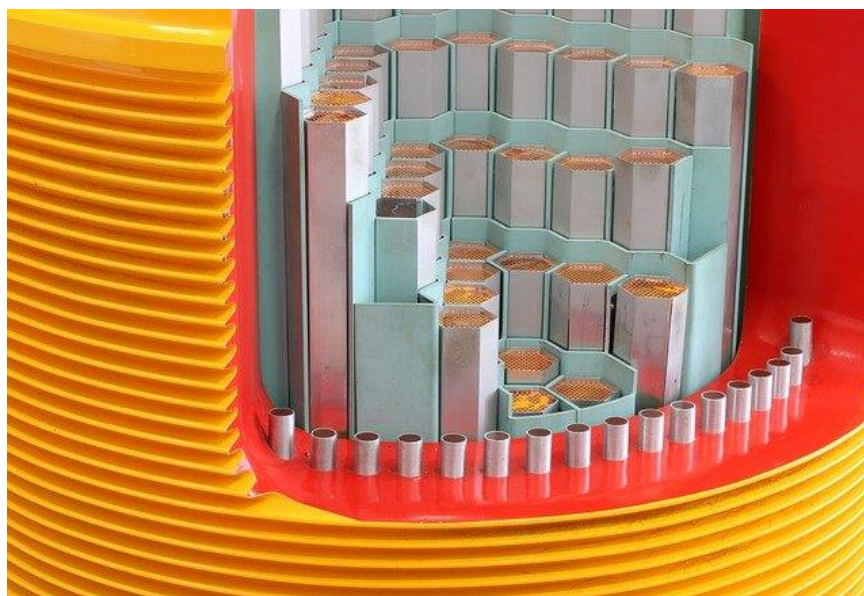
Опишите пути получения и рафинирования чернового урана?

Описать области применения урана?

Из рубрики это интересно...

Что внутри у ядерного реактора?

Современного человека окружают самые разные термины и названия, которые связаны с наукой и технологиями. В быту о ряде вещей мы до сих пор имеем поверхностные знания, полагаясь на специалистов. Оно и понятно - знать всё невозможно, но иногда приятно понимать, что скрывается за распространённым словечком не из собственной области интересов. Вот например, что вы представляете себе, услышав фразу "ядерный реактор?". Многотонное непонятное сооружение с кучей трубок, проводов, огромным баком? Или же это миниатюрный агрегат, который умещается в гараже? Оба варианта верны, и вот почему.



Изображение olafrictures с сайта Pixabay

Сердцем любого реактора является его активная зона - пространство заданного объёма, где происходят ядерные реакции. Оно может быть размером с обычную литровую банку, а может и с цистерну. Тут всё ограничивается областью применения устройства. В активную зону вводятся тепловыделяющие элементы, трубки диаметром несколько сантиметров, заполненные таблетками топлива (уран или плутоний). Их обычно собирают в группы по десять или даже сто штук.

Элементы не просто висят в активной зоне - их окружает замедлитель, материал, способный снижать интенсивность ядерных реакций. Во время деления топлива, в пространство вылетают нейтроны, специфические частицы, которые необходимо замедлить, или как говорят, сделать тепловыми. Тепловые нейтроны позволяют поддерживать ядерные реакции на некотором уровне.

Чтобы нейтроны не улетели из реактора, предусмотрена оболочка из рассеивающих материалов. Такие вещества заставляют частицы снова попадать в активную зону, повышая скорость протекания реакции. Чем-то напоминает термос, не правда ли?

Тепловыделяющие элементы в процессе работы нагреваются, так что в реакторе предусмотрено постоянное омывание этих конструкций теплоносителем, в роли которого выступает вода. Жидкость забирает тепло и затем тратит на образование пара, поступающего в турбину. Турбина использует горячий пар как ресурс для вращения и тем самым генерируется электроэнергия.

Эта общая схема ядерных реакторов, пусть и сильно упрощённая. Существуют ещё несколько систем защиты, о которых чуть позже и множество вариантов конструкции, применяемых сегодня в промышленности и науке.

Традиционное послесловие. Про тепловые нейтроны в заметке сказано очень мало и расплывчато. На самом деле, замедление этих нейтронов позволяет даже не столько управлять реакцией, сколько использовать топливо с меньшей концентрацией делящегося вещества (т.к. сечение поглощения теплового нейтрона ядром урана-235 гораздо выше, чем при поглощении быстрого). Так же топливом для реактора, описанного выше, может служить только один изотоп плутония-239.

Период полураспада урана-235 составляет 700 000 000 лет. Так почему Хиросима заселена?

Уран в данном случае не является проблемой.

Радиоактивность урана очень низкая. Это обусловлено длительным периодом полураспада. Сколько урана будет распадаться в секунду при периоде полураспада в 700 миллионов лет? Это очень, очень незначительная цифра. Совсем немного.

Во время взрыва ядерной бомбы образуются сотни и тысячи изотопов. Большинство существуют не более нескольких секунд, а некоторые намного меньше. Но, по крайней мере 4 образующихся изотопа являются долгоживущими. И они выделяют достаточно радиации, чтобы считаться опасными.

В эту группу долгоживущих входят изотопы йода, стронция, цезия и углерода. Они существуют от нескольких недель до нескольких тысячелетий.

- Период полураспада йода-131 составляет 8 дней. Всего через 50 дней количество йода-131 в Хиросиме достигло 1% от первоначального количества.

- Цезий имеет полупериод распада 30 лет. Поэтому цезий опасен в перспективе. Радиация цезия в Хиросиме все еще составляет около 16% от первоначальной.

- Стронций имеет период полураспада 28 лет. На сегодня его радиация снизилась примерно до 12% от первоначальной.

- Период полураспада углерода-14 равен 5700 лет. Каждую секунду он производит малое излучение. Поэтому он представляет реальную опасность только при достаточно высокой концентрации.

Бомбы в Хиросиме и Нагасаки были взорваны примерно в 500 метрах над землей. Это было сделано, чтобы максимизировать урон. Подавляющее

большинство радиоактивных изотопов рассеялось вместе с ветром. Радиация от взрывов не фиксировалась уже через несколько лет.

Вышеперечисленное означает, что радиационная опасность от ядерных катастроф, даже такой серьезной, как Чернобыльская, будет практически незначительной через несколько столетий. Естественно она не исчезнет полностью, но будет чрезвычайно мала. Через 300 лет, например, останется только 1/1000 стронция от первоначального объема. Ныне в Хиросиме и Нагасаки проживают в совокупности порядка 2 000 000 человек.

6.3. Бактериально-химическая технология ПВ и извлечения соединений урана методом “Push-Pull”

Рудоносная площадь участка Южный в районе залежей 32 и 33 отличается от других участков более глубоким залеганием урана - около 100 м. Глубины залегания промышленного оруденения по залежам увеличиваются с востока на запад от 330 до 465 м, породы рудовмещающей пачки характеризуются глинистостью 10-30% и содержанием CO₂ от 0,72 до 1,39%.

Глубина залегания уровня напорных вод 110-150 метров. Минералогия характеризуется наличием пирита. Содержание сульфидов колеблется от 0,5-1% до 5-6% , достигая 15-20% в линзовидных слоях.

Коэффициент фильтрации отложений верхнего сеномана составляет около 8 м/сутки. Залежь 33-1-1 характеризуется следующими показателями:

- запасы в начале отработки, т - 167,6
- продуктивность, кг/м² - 1,9
- площадь блока, тыс. м² - 89,2
- количество откачных/закачных - 6/25

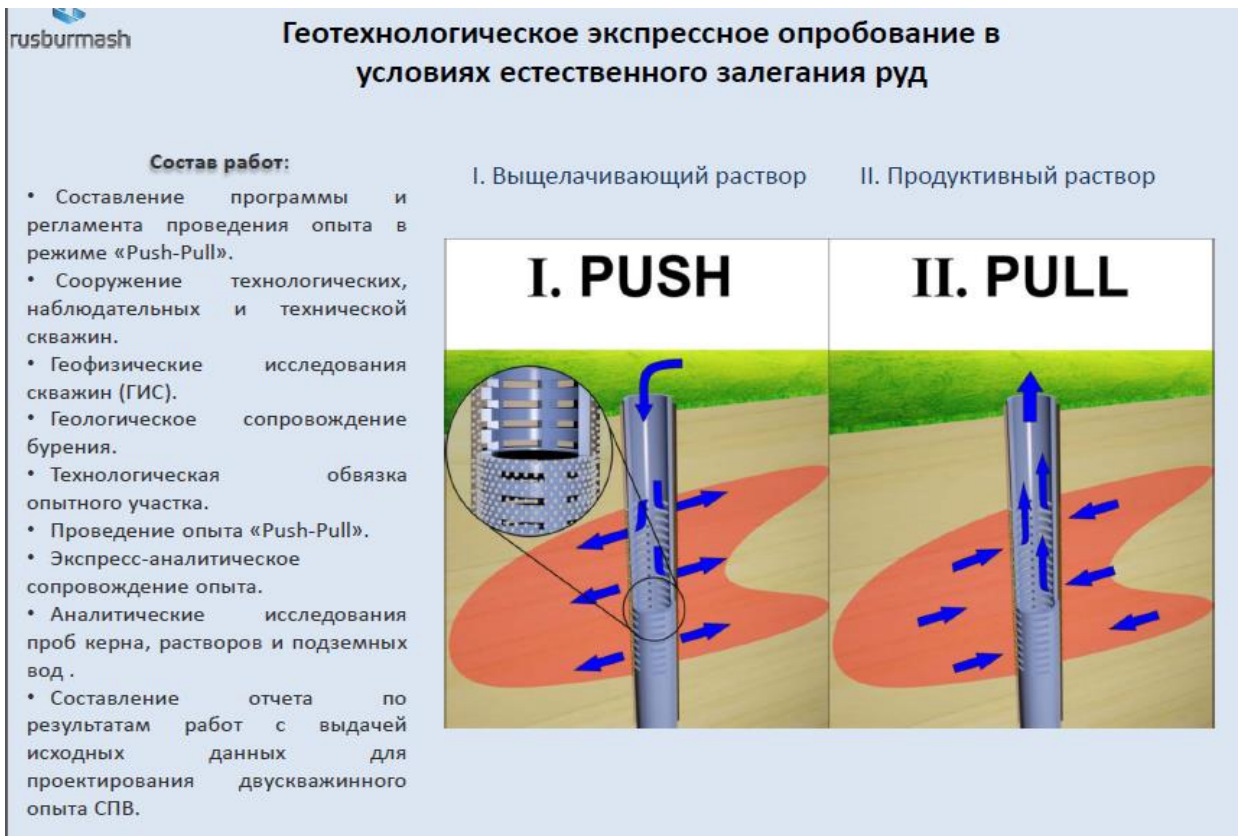


Рис. 6.3.1. Технологическая схема выщелачивания в режиме “push-pull”

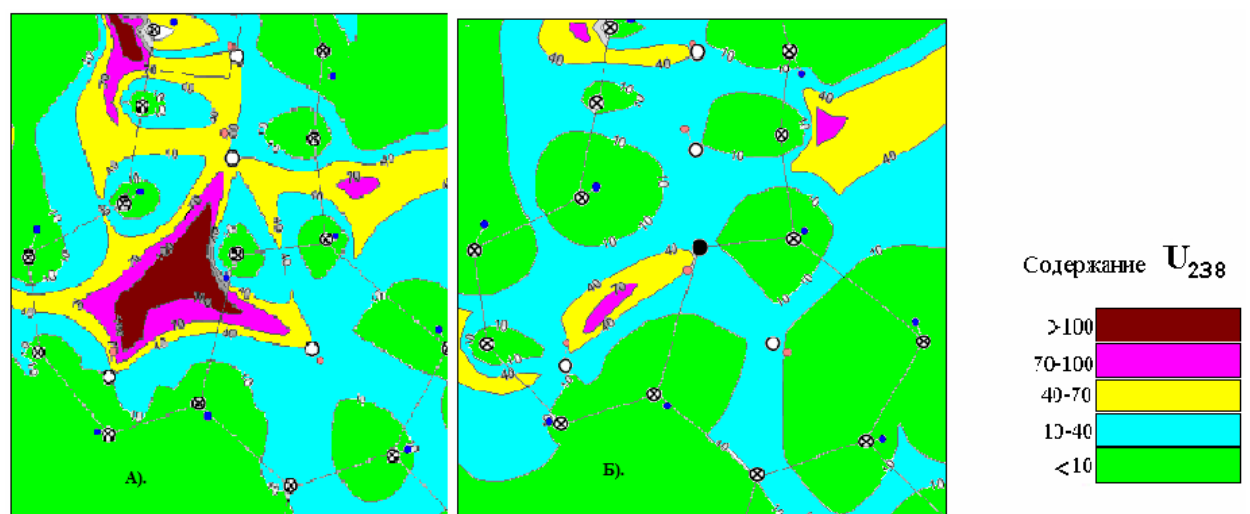


Рис. 6.3.2. Концентрация урана А). до; и Б). после разработки месторождения

Технология "push-pull" применяется после разработки месторождения, когда уже традиционные способы перестают давать продуктивные растворы и после этого в скважины закачиваются бактериально-химические растворы (рис. 6.3.1). На рисунке 6.3.2. вторая схема Б). используется для режима "push-pull" .

Схема расположения скважин на опытном участке представлена на рисунке 6.3.3.

Подготовлен маточный раствор микробной ассоциации К-1, на основе которого в крупномасштабных условиях культивирования наработаны бактериальные растворы (50 м³) для проведения опытных работ как в режиме "push-pull" (рис. 6.3.2.), так и в динамических условиях выщелачивания. Разработаны технологическая схема и методика проведения испытаний по применению бактериальных растворов в качестве окислителя, для доизвлечения урана из отработанных блоков ПВ.

На основании проведенных исследований показана пригодность технологии бактериального выщелачивания для доизвлечения урана из руд данного участка.

Опытные работы позволили определить оптимальные параметры культивирования микроорганизмов в натуральных условиях при различных внешних воздействиях, оптимизировать работу установки по организации наработки бактериальных растворов непосредственно на стационарной установке, размещенной на УППР рудника «К».

Биовыщелачивание в непрерывном режиме

В непрерывном режиме (обычный процесс подземного выщелачивания) в закачную скважину вносится подготовленный в промышленном масштабе бактериальный раствор. Процесс внесения бактериального раствора может осуществляться в дискретном или непрерывном режиме.

При работе скважин в динамическом режиме уже через 2 суток после подачи бактериальных растворов в закачные скважины, продуктивность откачиваемых растворов возросла в 2 раза. Высокая скорость фильтрационных процессов не позволила определить содержание металла, когда был самый первый и, очевидно, самый большой пик выноса металла

(отмечается максимальная выявленная концентрация металла в растворе - 70 мг/л), что свидетельствует не только о повышении отдачи пласта в присутствии биологического окислителя, но и о несомненном проявлении активности бактериальных растворов. Повышенные концентрации сульфат-иона образуются в процессах бактериального окисления пирита в рудовмещающей зоне пластового отложения верхнесеноманских отложений. Анализ кинетики выноса металла в раствор с 21 по 36 сутки показывает некоторое уменьшение концентрации металла и затем очередной пик на уровне 30 мг/л. Результаты экспериментов, представленные на рисунках 3. и 4. показывают, что за период опытных работ в течение 54 суток добыто 272, 808 кг урана.

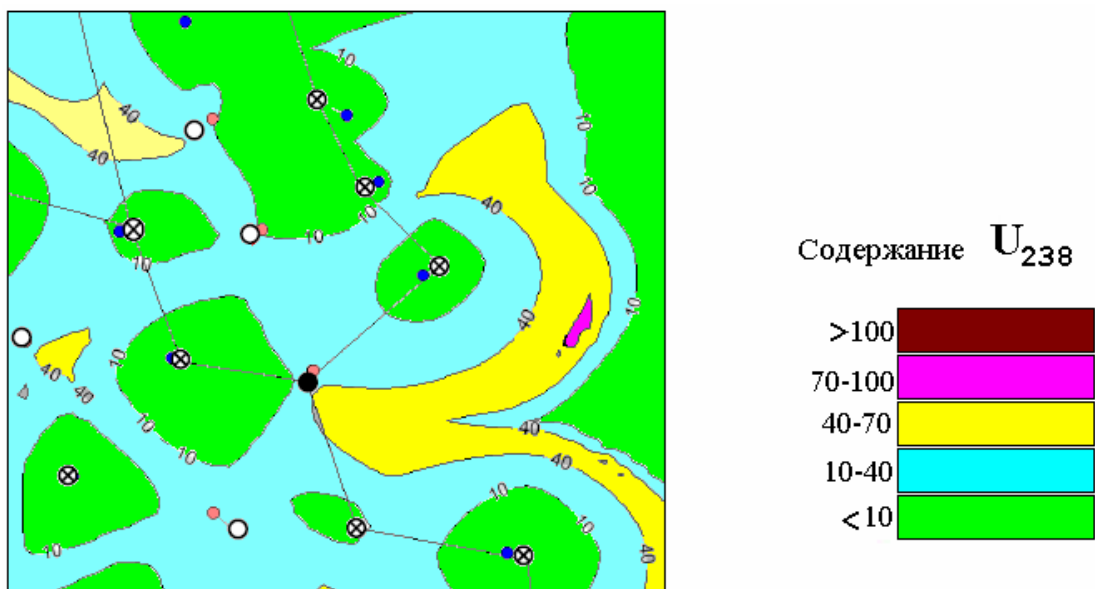


Рис. 6.3.4. Распределение концентрации урана в продуктивных растворах: О - откачная скважина, ⊗ - нагнетательная скважина, • - реверсионная

Таким образом, применение бактериальных растворов в качестве окислителя процессов выщелачивания урана позволило интенсифицировать процесс и увеличить отдачу пласта. Внесение бактериальных растворов в количестве 5 м³ в каждую закачную скважину совмещающей "push-pull" и динамический режим позволяет увеличить вынос урана в течение 2-х месяцев непрерывной эксплуатации в 2,6 раза, по сравнению с традиционным методом.

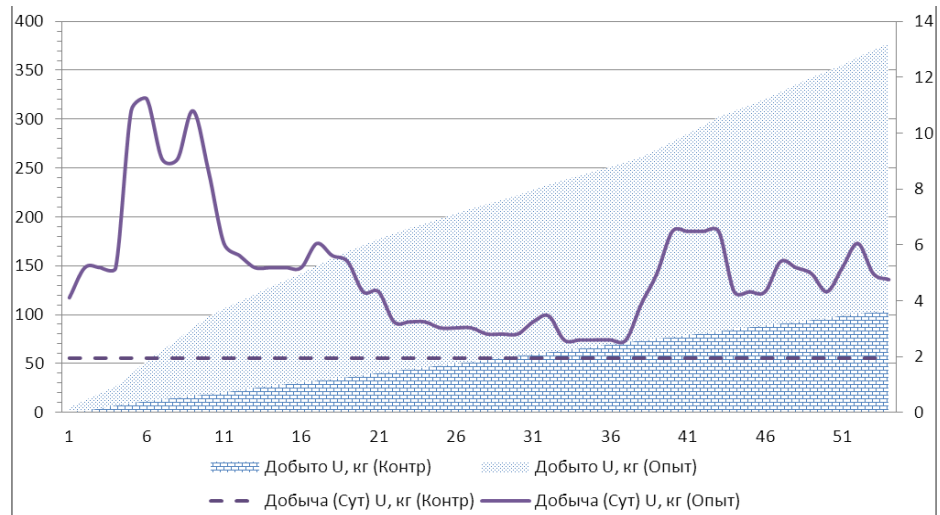


Рис. 6.3.5. Добыча металла при применении бактериальных растворов в динамическом режиме.

В период опытных работ в течение 54 суток по скважине 654-09 добыто 272,808 кг урана. Общая прибыль в добыче урана по этой скважине составила 167,8 кг металла. За вычетом простоя скважины в период "push-pull" добыто дополнительно 138,6 кг урана.

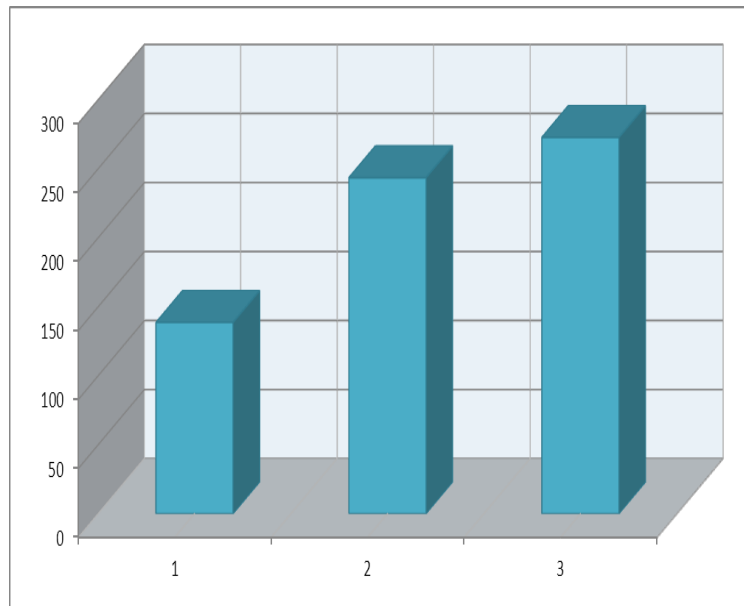


Рисунок 6.3.6. Сравнительный анализ добычи металла: 1. Добыча металла при исходной концентрации; 2. Внесение бактериальных растворов с вычетом простоя в режиме "push-pull" 15 дней; 3. Внесение бактериальных растворов.

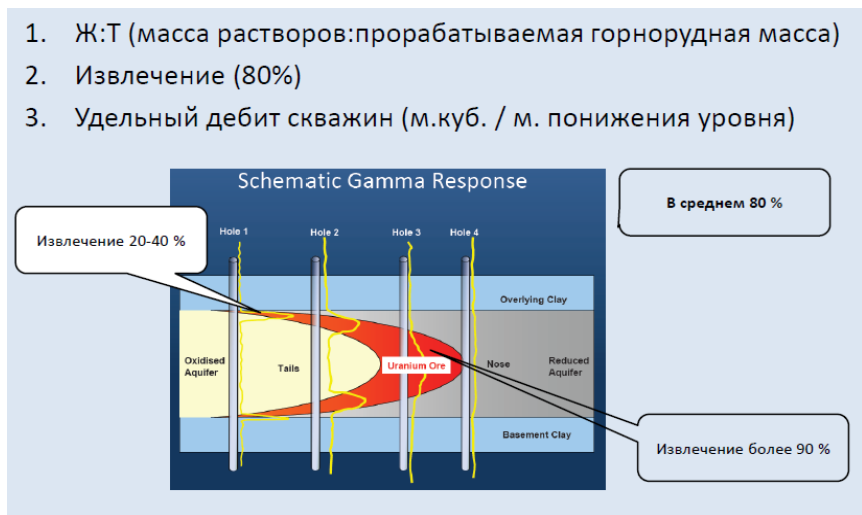


Рисунок 6.3.7. Наиболее важные геотехнологические параметры для оценки экономики процесса сорбционного подземного выщелачивания

Одним из благоприятных факторов, определяющих успешность применения технологии бактериального выщелачивания, является наличие в рудовмещающей толще сульфидов железа. Промышленное внедрение предложенного способа позволит дополнительно получить в год с одной скважины до 800 кг металла (рис. 6.3.5-6.3.7).

С целью увеличения эффективности опытно-промышленных работ по доизвлечению урана из отработанных скважин с использованием бактериальных растворов рекомендуется осуществить реализацию процесса в замкнутом цикле с локальной сорбцией откачиваемых растворов.

Вопросы:

Подземное выщелачивание и его принципиальное отличие от других видов выщелачивания полезных ископаемых?

Разъясните ход технологии осуществления подземно- химического и бактериально- химического выщелачивания меди?

Опишите принципиальную схему подземного выщелачивания?

Выщелачивание на месте залегания руд и его принципиальное отличие от других видов выщелачивания?

Проницаемость и его роль при подземном выщелачивании?

Опишите схему установки подземного и бактериального выщелачивания?

Напишите реакции растворения урановых минералов при бактериальном выщелачивании?

Практика применения ПВ зарубежными предприятиями?

Из рубрики это интересно...

Ядерный реактор возрастом в 1,8 миллиарда лет, который противоречит официальной истории

Приветствую всех, в этой статье, я расскажу об одной из самых интересных находок, за последнее столетие, происхождение которой остается неразгаданной тайной по сей день.

Ближе к концу XX века, а точнее, в 70-х годах, в Западной Африке, в Габоне, ученые нашли, казалось бы, обычные залежи урановой руды, но все оказалось куда более сложнее объяснимо.

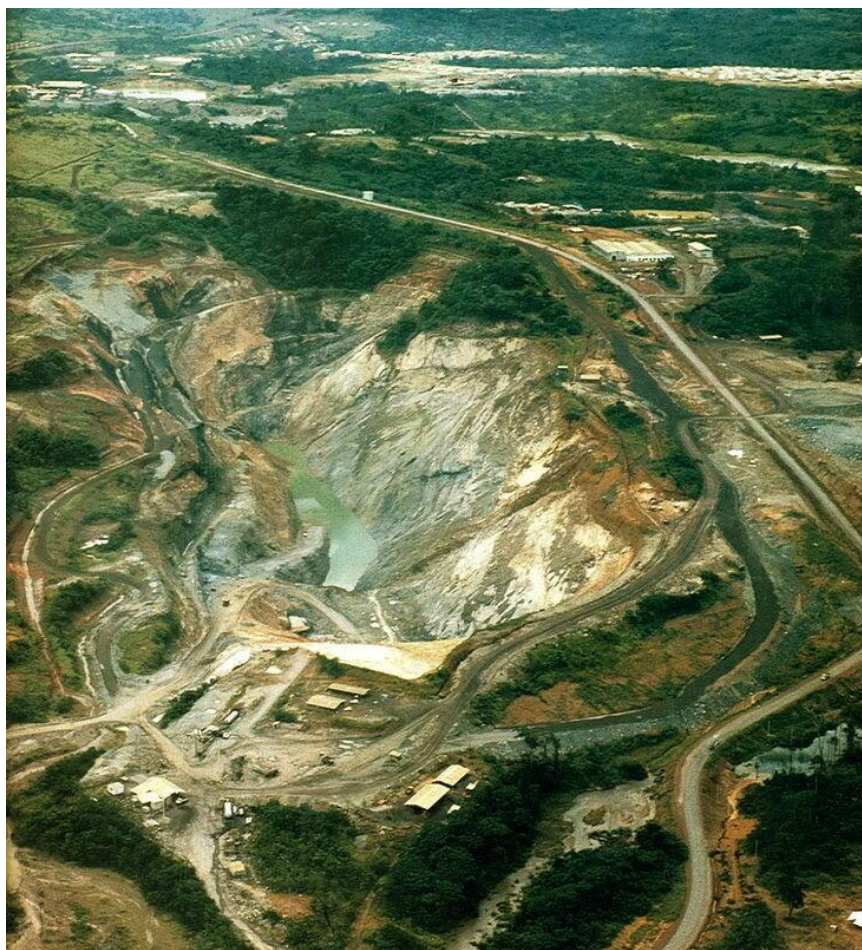


Фото взято из открытого источника

Дело в том, что обнаруженные залежи были не просто месторождением, а полноценным ядерным реактором. Всего известно о 6 зонах, в каждой из которых протекала реакция деления ядер урана.

Но самое невероятное в подобных находках, это конечно же, возраст. Оказалось, что этот реактор запустился около 1,8 миллиарда лет назад, после чего, на протяжении долгого времени работал в режиме медленного кипения.



Фото взято из открытого источника

В общем говоря, древнейший ядерный реактор работал точно так же, как и созданный человеком. Только его работу замедляла грунтовая вода, что достаточно странно, так как работал он слишком долго.

Как уже можно догадаться, после обнаружения столь "сенсационной" и необъяснимой для официальной истории находки, началось множество

споров о происхождении ядерного реактора и как он мог работать настолько долго, не нарушая никакие процессы.



Фото взято из открытого источника

Конечно же, часть ученых заявила, что все это запущено природой и такое совпадение всех процессов, из-за которых ядерный реактор полноценно работал - это лишь совпадение. Многие с этим были не согласны и это объясняется многими фактами. Как минимум тем, что за миллиарды лет просто невозможно такого, что тонкие процессы для работы ядерного реактора не были нарушены, а значит все было просчитано изначально.

К тому же, как отмечают специалисты, за это время работы реактора, была очень высокая тектоническая активность, однако она почему-то никаким образом не затронула древний реактор, что по идее, практически невозможно.

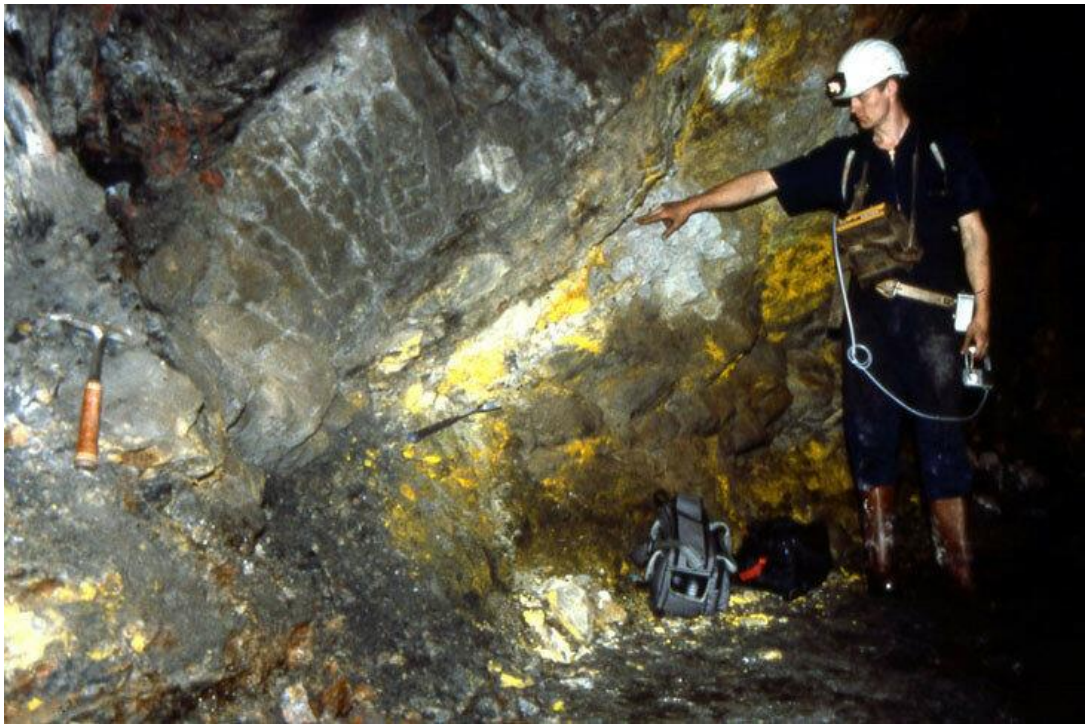


Фото взято из открытого источника

Конечно, можно сказать что Земля удивительна вместе с природой и чудеса бывают всегда, но в данном случае это маловероятно.

Да и вообще, тут уже каждый сам для себя должен решать, во что проще поверить, в совместную работу всех процессов, из-за которых работал ядерный реактор, шанс чего не более 0,001%, если не меньше.



Фото взято из открытого источника

Либо же, что миллиарды лет назад существовала высокоразвитая цивилизация или как минимум, посещала нашу планету. Как мне кажется, очевидно, что более всего вероятно.

Происхождение ядерного реактора в Габоне, по понятным причинам, так и не было разгадано. Но я считаю, что на Земле уже очень давно существуют цивилизации и ядерный реактор, возрастом в несколько миллиардов лет никого не должен удивлять.

"Как минимум тем, что за миллиарды лет просто невозможно такого, что тонкие процессы для работы ядерного реактора не были нарушены". За какие миллиарды лет? Время полураспада Урана-235 - 0,7 млрд.лет! Поэтому реактор ну никак не мог работать дольше чем 0,7 млрд.лет. А по оценкам ученых он работал 300-400 тыс.лет. Да, это был единственный природный ядерный реактор (по крайней мере нами обнаруженный). И запустила его матушка природа. Удачно сложились несколько факторов. Главное это наличие воды в этом месте. По поводу тектонических воздействий. Африка очень стабильный континент и за 300-400 тыс.лет могло ничего и не произойти глобального в этом регионе. Поэтому никакой тут конспирологии нет.

ОГЛАВЛЕНИЕ	
Глава 4. Класс редких рассеянных металлов.	
4.1. Химическая технология германия. Руды и минералы. Физико-химические свойства. Технология обогащения, получения и применения германия и его соединений	3
4.2. Химическая технология индия. Характеристика руд и минералов, в которых обнаружен индий. Основные способы попутного извлечения, обогащения и получения индия.	25
4.3. Химическая технология рения. Основные свойства. Нахождение в рудах и минералах и попутное извлечение из медно-молибденовых руд. Основные способы извлечения, получения и применения рения и его соединений.	46
4.4. Технология получения соединений рения в Узбекистане из отходов медно-молибденового производства.	67
4.5. Разработка комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана. <i>(из автореферата Курбанова М.А.).</i>	79
Глава 5. Классификация редкоземельных элементов.	
5.1. Химическая технология редкоземельных элементов (РЗЭ). Нахождение в рудах и минералах. Технология комплексного извлечения и применения РЗЭ и их соединений.	105
5.2. Основные методы разделения и получения соединений редкоземельных элементов.	124
5.3. Химическая технология скандия. Нахождение в природе. Физико-химические свойства. Извлечение и применение скандия и его соединений.	157
5.4. Химическая технология лантана. Руды и минералы. Основные способы извлечения, получения и применения лантана и его соединений.	188
5.5. Разработка способов отделения радиоактивных и редкоземельных элементов из низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов после кислотной обработки.	210
5.6. Разработка комплексной технологии извлечения соединений редких и радиоактивных металлов из кислых стоков ВЮХ в Узбекистане.	226
5.7. Количественный состав редкоземельных металлов в растворах подземного выщелачивания урана.	236
5.8. Создание опытно-промышленного производства коллективных концентратов РЗЭ из отходов уранового производства.	239
Глава 6. Классификация радиоактивных элементов.	
6.1. Радиоактивность и свойства радиоактивных металлов. Механизм появления изотопов.	244
6.2. Химическая технология минералов и руд урана. Технология подземного выщелачивания (ПВ) и получения соединений урана. Основные способы обогащения и применения чистого урана.	282
6.3. Бактериально-химическая технология ПВ и извлечения соединений урана методом "Push-Pull".	312
Литература	324

ЛИТЕРАТУРА:

Основная:

1. А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. Металлургия редких металлов. М., Metallurgy. 1991 г.
2. А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. Металлургия редких металлов. М., Metallurgy. 1973, 608 с.
3. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Учебное пособие для вузов. М.: МИСиС. 2005, -440 с.
4. М.А. Коленкова, О.Е., Крейн. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М., Metallurgy. 1977. 360 с.
5. А.Н. Зеликман. Молибден. М., Metallurgy. 440 с.
6. В.В. Тарасов. Редкие металлы. М., Metallurgy. 1987.
7. Киноварисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М. 1980.
8. Исмоилов Н.П., Камёб, тарқоқ ва нодир металллар кимёвий технологияси. Т. 2005. 186 б.
9. Рексова Н.Н., Кулифеев В.К. Металлургия редких металлов. Лабораторный практикум.
10. Аскарлов М.А., Холикулов Д.Б., Нормуротов Р.И. Металлургия редких металлов. Лабораторный практикум.

Дополнительная:

1. Хабаша Н. Прикладная металлургия. -М.: Metallurgizdat, 1999. - 276 с.
2. Ракова Н.Н., Кулифеев В.К. Металлургия редких металлов. Лабораторный практикум. М.: МИСиС. 2002. 58 с.
3. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М., Metallurgy. 2003. -60 с.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под редакцией К.А. Большакова. 2-изд. М. «Высшая школа». В 3 томах. 1976. 360 с.
5. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Изд-во «КДУ». 2007. 721 с.

6. Родыгина В.Г. Курс геохимии. Томск. 2006. 294 с.
7. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. АН РФ, 2-изд. М. 1977. 190 с.
8. Популярная библиотека химических элементов. Отв. редактор академик И.В. Петрянов-Соколов. В 2 т. Изд-во «Наука» М. 1983 г. 650 с.
9. Курбанов М.О. Разработка комбинированной технологии попутного извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урана в Кызылкумском регионе. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. философии (PhD). 2019, 25 с.
10. Шокобаев Н.М. Разработка технологий комплексной переработки руд экзогенных месторождений урана с попутным извлечением рения, скандия и редкоземельных элементов. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. философии (PhD). Республика Казахстан. Алматы. 2015. 111 с.
11. Мунтасир Мохаммед. Применение РКООН-2009 к фосфоритам. Урановые ресурсы: тематическое исследование по проектам в эс-Себаие, долина Нила, Египет. Управление по ядерным материалам, Египет. ООН. Экономический и социальный совет. ECE/ENERGY/GE.3/2016/9. 18 с.
12. Периодические издания: «Горный вестник Узбекистана», «ТДТУ хабарлари», «Техника юлдузлари», «Горный журнал», «Цветная металлургия», «Цветные металлы», «Минеральные ресурсы России», «MiningJournal», «MininginCanada», «MiningandMetallurgy», «MiningTechnology», "Правда Востока" № 184 от 12 сентября 2019 года.
13. ДАННЫЕ ИНТЕРНЕТА:
http://www.elibrary.ru/menu_info.asp
<http://misis.ru>
<http://www.mining-journal.com/mj/MJ/mj.htm>
<http://info.uibk.ac.at/c/c8/c813>
<http://www.rsl.ru>
<http://www.minenet.com>
(<http://www.metallcom.ru/analytics/color.php>);

[HTTP://WWW.N-T.ORG/RI/PS;](http://WWW.N-T.ORG/RI/PS;)
[HTTP://WWW.INFOGEO.RU/METALLS/EX;](http://WWW.INFOGEO.RU/METALLS/EX;)
[http://picanal.narod.ru/ximia/42.htm.](http://picanal.narod.ru/ximia/42.htm)
<https://www.gazeta.uz/ru/2015/06/16/ore/>
<https://www.pv.uz/ru/newspapers/stal-tebinbulaka>
<https://www.rbc.ru/newspaper/2017/04/05/58e3ad5c9a79475df7a127ac>
<https://kommersant.uz/na-baze-mestorozhdeniya-tebinbulak-poyavitsya-gorno-metallurgicheskij-kompleks/>
https://1prime.ru/industry_and_energy/20130827/765846058.html