

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ АН СССР им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЛНЗЛОВ Юрий Николаевич

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОЧИСТКА БЕЗВОДНЫХ
ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(специальность № 02.00.01 -- неоргани-
ческая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 1979

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ АН СССР им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЛЫЗЛОВ Юрий Николаевич

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОЧИСТКА БЕЗВОДНЫХ
ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(специальность № 02.00.01 - неоргани-
ческая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 1979

Работа выполнена в Государственном ордена Октябрьской революции научно-исследовательском и проектном институте ред-кометаллической промышленности "Гиредмет".

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор Л.А.Нисельсон

Официальные оппоненты:

доктор химических наук В.П.Орловский

доктор технических наук, профессор Б.Г.Коршунов

Ведущее предприятие - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.

Защита состоится "21" исследован 1979 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К.002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неорганической химии АН СССР им. Н.С.Курнакова по адресу: ИИ7031, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "20" февраль 1979 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
канд.хим.наук

И.Ф.Аленчикова

И.Ф.Аленчикова

I. АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Редкоземельные элементы (р.з.э) находят все более широкое и разнообразное применение в промышленности, науке и технике. Они используются в металлургии, атомной технике, электронике, светотехнике и других областях главным образом в виде металлов или окисей.

В последнее время определились новые области науки и техники, в которых р.з.э. находят применение в виде галоидных соединений, в частности безводных хлоридов. На их основе создаются новые типы оптических квантовых генераторов и усилителей, запоминающие устройства ЭВМ, опто-электронные устройства, катализаторы и т.д. Кроме того, хлориды являются очень удобной исходной формой для последующего получения как металлических р.з.э., так и различных их соединений (нитридов, боридов, окисей). Это положение имеет особое значение, поскольку для многих видов редкоземельного сырья и прежде всего для такого важного сырья, как лопарит, хлорирование является наиболее удачным методом вскрытия, позволяющим провести его комплексную переработку.

Переработка плава хлоридов р.з.э., получаемого при хлорировании лопарита, в настоящее время производится с помощью гидрометаллургических процессов - экстракции и ионного обмена. Оба эти процесса не дают возможности непосредственно получить безводные хлориды р.з.э. Кроме того, они не свободны и от других существенных недостатков, главным из которых следует считать образование стоков, содержащих растворенные в воде органические соединения, кислоты, соединения радиоактивных элементов.

Расширение областей применения и увеличение потребности в р.з.э. требуют совершенствования существующих и поиска новых, более эффективных методов их разделения и очистки. Таким методом может служить ректификация хлоридов. Применение ректификации при переработке плава хлоридов р.з.э. тем более целесообразно, что, как упоминалось выше, хлориды р.з.э. получаются уже на стадии вскрытия редкоземельного сырья. Заметим, что этот процесс в сочетании с хлорированием лопаритового концентрата хорошо зарекомендовал себя в промышленности

применительно к хлоридам титана, ниобия и тантала. Реализация процесса ректификационной очистки и разделения хлоридов р.з.э. позволила бы создать единую хлорно-ректификационную технологическую схему переработки лопаритового сырья.

Самостоятельной проблемой является разработка метода синтеза безводных хлоридов р.з.э., пригодного для промышленного получения последних, учитывая, что потребность в чистых безводных хлоридах р.з.э. непрерывно увеличивается.

II. ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Целью работы являлось следующее:

- установление возможности и условий разделения и очистки плава хлоридов р.з.э. ректификацией и практическая реализация этого процесса,

- исследование физико-химических свойств трихлоридов р.з.э. и их систем, определяющих условия процесса ректификации,

- разработка более производительного по сравнению с известными метода синтеза чистых безводных трихлоридов р.з.э. и получение исходных данных для организации их опытного производства.

III. НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

- Получены новые данные по плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. в широком (от температуры плавления до 1100°C) интервале температур.

- Установлена зависимость плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. (ρ) от температуры (T) и молекулярного веса (M) в виде функции $\rho(T, M)$.

- Систематически исследованы диаграммы плавкости трихлоридов р.з.э. и установлена взаимосвязь между типом диаграмм и характером кристаллических структур их компонентов, что дает возможность прогнозировать не исследованные системы.

- Исследовано равновесие жидкость-пар в нескольких системах, состоящих из трихлоридов р.з.э., а также из трихлорида неодима и хлористого калия.

IV. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

- Установлены условия ректификационного разделения плава трихлоридов р.з.э. Экспериментально показана перспективность применения ректификации для разделения плава хлоридов р.з.э.

- Разработан производительный способ получения чистых безводных хлоридов р.з.э. и бромидов из их окисей.
- Установлены оптимальные режимы хлорирования окисей р.з.э.
- Изготовлены опытные партии безводных хлоридов и бромидов р.з.э., нашедших применение в некоторых областях специальной техники.

У. АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ

Результаты работы докладывались на Всесоюзной конференции по редкоземельным элементам (Свердловск, 1973 г), и на II-ом Всесоюзном научном семинаре по вопросу получения, исследования свойств и применения тугоплавких соединений р.з.э. (Душанбе, 1975 г).

Полученные по разработанному методу безводные хлориды р.з.э. в 1976 г. отмечены бронзовой медалью ВДНХ.

По результатам работы опубликовано II статей и получено одно авторское свидетельство, одна статья принята к печати.

У1. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, 7 основных разделов, выводов, списка цитированной литературы. Объем работы - 176 страниц, включая 50 рисунков, 32 таблицы. Список цитированной литературы состоит из 141 наименования.

6.1. Первый раздел. - Во введении кратко изложено состояние проблемы, её актуальность, цель работы и сформулированы защищаемые положения.

6.2. Второй раздел. - обзор литературы и выбор направления исследования. Сведения, непосредственно касающиеся разделения р.з.э. перегонкой довольно ограничены. По этому вопросу имеются весьма краткие данные или самые общие соображения. Полностью отсутствуют работы по ректификационному разделению хлоридов р.з.э.

Более полно освещены вопросы получения безводных хлоридов р.з.э. Известны как обзорные работы, так и довольно большое число статей, посвященных синтезу безводных трихлоридов р.з.э. Большинству известным методам синтеза хлоридов свойственны два основных недостатка: низкая производительность (до десят-

ков грамм в сутки) и присутствие в получаемом продукте примеси кислорода. Кроме того, известные процессы хлорирования протекают при сравнительно высоких температурах - 500-700°C. Определенные затруднения вызывает также необходимость работы с газообразными хлорирующими агентами. Имеющиеся в литературе данные по физико-химическим свойствам трихлоридов р.з.э., во-первых, недостаточны для исследований процесса перегонки, во-вторых, в значительной степени противоречивы. Это положение объясняется большой сложностью работы с хлоридами р.з.э. Сложность обусловлена высокой температурой, при которой проводятся исследования, значительной агрессивностью хлоридов по отношению к большинству конструкционных материалов аппаратуры, а также легкостью их гидролиза и окисления. Значительную трудность также представляет получение достаточного для исследований количества чистого продукта.

Малочисленны работы и по фазовым равновесиям в системах, составленных из трихлоридов р.з.э. Известно не более четырех диаграмм плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э. Полностью отсутствуют данные по равновесию жидкость-пар в указанных системах.

Анализ литературных данных определил выбранное направление и цель работы, изложенные выше.

6.3. Третий раздел - методика эксперимента. Методически вся работа построена следующим образом. Эксперименты по простой перегонке и ректификации плава хлоридов р.з.э. предварялись физико-химическими исследованиями указанных хлоридов и систем, образуемых ими.

Поскольку для физико-химических исследований требовалось значительное (до нескольких сотен граммов) количество трихлорида р.з.э., экспериментальная часть работы начата с разработки нового метода получения последних, исследования параметров процесса и конструирования соответствующей аппаратуры.

Результаты физико-химических исследований позволили сделать заключение о возможности ректификационного разделения и очистки плава хлоридов р.з.э. и определить оптимальные параметры процесса. После этого проводились эксперименты по простой перегонке и ректификации плава хлоридов р.з.э.

Выбор методов исследования в работе был обусловлен в ос-

новном склонностью исследуемых веществ к окислению и гидролизу на воздухе. Вследствие этого, все эксперименты проводились в условиях, исключающих их контакт с атмосферой. Особое внимание уделялось чистоте исходных продуктов, использовались предварительно перегнанные в вакууме вещества. В ряде исследований они помещались в приборы через паровую фазу.

Термографический метод применялся при исследовании реакции хлорирования окисей р.з.э. комплексным соединением трихлорида алюминия с пентахлоридом фосфора, измерении температур плавления чистых трихлоридов р.з.э, исследовании диаграмм плавкости их двойных систем, а также при измерении давления насыщенных паров индивидуальных трихлоридов и их смесей. Использовалась установка с компенсирующим и двумя записывающими потенциометрами.

Тензиметрические исследования трихлоридов р.з.э. выполнены методом точек кипения. Для измерения давления нами был специально сконструирован ёмкостный датчик с преобразованием величины ёмкости дифференциального конденсатора в электрический сигнал (постоянное напряжение, линейно зависящее от ёмкости конденсатора в диапазоне давлений 0,5-100 мм рт.ст). Температура и ее изменение регистрировались с помощью термографической установки.

Равновесие жидкость-пар в системах, содержащих соединения фосфора и алюминия, исследовалось методом мембранного нуля-манометра.

Дилатометрический метод применялся для измерения плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. в интервале от температур плавления до 1100°C . Использовались кварцевые пикнометры-дилатометры. Тот же метод использовался для измерения плотности в системах, представляющих собой хлорирующий агент и продукт его взаимодействия с окисью р.з.э. - смесь трихлорида алюминия с окситрихлоридом фосфора.

Анализ исследуемых веществ проводился в основном химическим и спектральным методом. В отдельных случаях применялись другие методы анализа. В частности, пламенно-фотометрическим методом определялось содержание щелочных и щелочноземельных элементов в плаве хлоридов р.з.э.

Содержание тория, мезотория, радия определялось радиометрическим анализом. Для определения состава синтезированных в ходе работы комплексных соединений трихлоридов иттрия и скандия с окситрихлоридом фосфора использовался метод термографии и ИК-спектроскопии.

Точность измерений определялась в большинстве случаев точностью измерения температуры. Применялись калиброванные по реперным точкам хромель-алюмелевые термодпары и компенсационные потенциометры класса 0,5 и 0,05 (в методе ДТА). Относительная ошибка при измерении температуры не превышала 1%. Давление в тензометрических исследованиях измерялось с такой же точностью.

Результаты измерений (не менее 10-15 точек для каждого объекта исследования) обрабатывались методом наименьших квадратов и аппроксимировались уравнениями преимущественного первого порядка. Среднеквадратичные погрешности оценены и приведены в соответствующих разделах диссертации. Применялись также машинные методы расчета.

6.4. Четвертый раздел посвящен разработке нового метода синтеза безводных трихлоридов р.з.э. Нами предложен способ, основанный на использовании в качестве хлорирующего агента комплексных соединений пентахлорида фосфора с высшими хлоридами элементов III и IV групп, в частности, алюминия, циркония, железа. Применение такого хлорирующего агента позволяет синтезировать безводные хлориды р.з.э. в количествах до килограмма за время, не превышающее нескольких часов. Использовались смеси пентахлорида фосфора с трихлоридом алюминия. Новизна и полезность метода подтверждены авторским свидетельством СССР № 381606.

Для оценки термической устойчивости хлорирующего агента, а также с целью установления возможности его очистки перегонкой, проведены исследования равновесия жидкость-пар и плотности в системе трихлорид алюминия - пентахлорид фосфора. Эта система характеризуется значительным отрицательным отклонением от идеальности с образованием азеотропа, имеющего ярко выраженный сингулярный максимум. Нормальная температура кипения азеотропа - 486°C, а его состав близок к соединению I:1/43

мол.% пентахлорида фосфора/. По данным измерения плотности отклонение мольных объемов от правила аддитивности достигает 46%. Полученные данные свидетельствуют о высокой термической устойчивости соединения пентахлорида фосфора с трихлоридом алюминия, что и позволяет использовать его в качестве хлорирующего агента. Нами использовались смеси, близкие по составу к эвтектическим и азеотропным. Эти смеси имеют широкий диапазон жидкого состояния и практически не изменяют состав при перегонке.

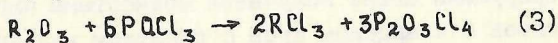
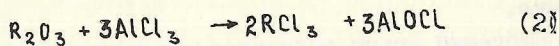
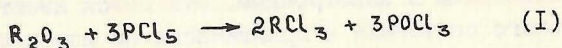
Хлорирующий агент получался совместным нагреванием обоих компонентов в кварцевом кубе с обратным холодильником до полного взаимного растворения и последующей перегонкой смеси.

С целью определения оптимальных условий хлорирования были выполнены некоторые физико-химические исследования реакции хлорирования.

Температура, при которой начинается хлорирования окисей р.з.э., иттрия и скандия, была установлена путем записи термограмм нагревания этих окисей с эвтектической смесью хлоридов алюминия и фосфора. Использование эвтектической смеси с температурой плавления 52°C позволило начинать запись термограммы до достижения минимальной температуры начала хлорирования. Интенсивное хлорирование начинается при температурах $90-170^{\circ}\text{C}$, причем время реакции не превышает нескольких минут. При контактировании окисей с расплавом хлорирующей смеси, нагретым до $300-350^{\circ}\text{C}$, дифференциальные кривые имеют вертикальный передний фронт, что свидетельствует о чрезвычайно высокой скорости хлорирования. Было также установлено, что состояние поверхности частиц окиси р.з.э., зависящее от температуры прокалики соответствующего оксалата, не влияет на скорость реакции хлорирования. Использовались неактивные формы окисей, полученные прокаликой оксалатов при температурах $900-950^{\circ}\text{C}$.

На большинстве термограмм наблюдается два тепловых эффекта. Наличие двух эффектов обусловлено промежуточным образованием оксихлоридов. Этот факт подтвержден экспериментально термографическим исследованием реакции взаимодействия специально приготовленных оксихлоридов с хлорирующим агентом. Термограммы этих реакций имеют один тепловой эффект идентичный второму эффекту на термограммах хлорирования соответствующих окисей.

Были исследованы также стехиометрические характеристики реакции хлорирования. Установлено, что равновесие реакции окиси р.з.э. с хлорирующим агентом практически полностью сдвинуто в сторону образования трихлоридов. При этом имеют место реакции окиси не только с пентахлоридом фосфора, но и с трихлоридом алюминия и окситрихлоридом фосфора:



Продуктами хлорирования окиси четырехвалентного церия (CeO_2) и нестехиометрической окиси празеодима (Pr_6O_{11}) являются трехвалентные хлориды. Химическим анализом найдено как среднее из трех определений (масс.%):

$CeCl_3$	Анализ	Расчет по формуле	$PrCl_3$	Анализ	Расчет по формуле
Ce	55,1	55,7	Pr	56,3	56,9
Cl	42,7	43,3	Cl	43,2	43,1

Повидимому, в случае окисей церия и празеодима реакция хлорирования протекает как окислительно-восстановительная с выделением элементарного хлора.

Для экспериментальной проверки зависимостей, относящихся к процессу хлорирования, нами был сконструирован кварцевый аппарат, позволяющий получать 200-250 г хлорида за цикл. Общее время, необходимое для проведения процесса не превышало 3-4 часов. Данные по материальному балансу проведенных опытов приведены в табл. I. Процесс синтеза характеризуется высокими выходами по хлориду при расходе хлорирующего агента, практически не превышающего стехиометрические соотношения.

Содержание фосфора и алюминия в получаемых хлоридах составляло 0,1-0,5 масс.%. Для более полного удаления примесей хлориды подвергались перегонке под вакуумом порядка $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст. Содержание фосфора и алюминия в хлоридах после перегонки оказалось ниже предела чувствительности анализа, что соответствует менее $1 \cdot 10^{-3}$ масс.%.

Отработанный хлорирующий агент - смесь трихлорида алюминия с окситрихлоридом фосфора может быть регенерирован.

Таблица I
Материальный баланс хлорирования окислов р.з.э.
смесью $AlCl_3 - PCl_5$

Окись р.з.э.	Взято, г		Получено (р.з.э.) Cl_3 г	Выход (р.з.э.) Cl_3 от теорети- ческого, %	Расход хлорирующе- го агента в г/г хло- рида р.з.э
	Окись р.з.э.	$AlCl_3$ PCl_5			
CeO_2	89,5	280	124,3	97,2	2,3
CeO_2	97,5	305,4	131,7	94,6	2,3
Nd_2O_3	58,3	215,0	81,5	93,7	2,6
Nd_2O_3	64,0	238,5	89,5	93,7	2,7
Tb_2O_3	90,0	250,0	124,3	95,2	2,0
Ho_2O_3	127,6	314,0	175,7	96,4	1,8
Eu_2O_3	40,0	119,5	55,4	96,8	2,1
Eu_2O_3	78,5	218,0	109,4	97,1	2,0
Yb_2O_3	69,1	230,0	91,8	93,6	2,5
Y_2O_3	46,0	217,0	76,4	95,8	2,8
Y_2O_3	407,5	1850,0	680,0	96,5	2,7
Sc_2O_3	153,0	380,0	163,8	97,4	2,3

Установлено, что пентахлорид фосфора способен полностью замещать окситрихлорид в соединении с трихлоридом алюминия. Нами изучена система трихлорид алюминия-окситрихлорид фосфора. Эта система сходна по характеру с системой трихлорид алюминия-пентахлорид фосфора. На основании полученных данных были установлены оптимальные условия процесса регенерации хлорирующего агента.

Процесс хлорирования окисей р.з.э. с последующей регенерацией хлорирующего агента был реализован на специально сконструированной установке, позволяющей получать до 600 г хлорида

за цикл. Выход хлорида составлял 96-98%, потери хлорирующего агента не превышали 3-5%.

Разработанный метод синтеза был применен и для получения безводных бромидов р.з.э. Поскольку бромиды фосфора и алюминия плавятся при нормальных условиях, осуществить процесс бромирования оказалось проще, чем хлорирование. Были получены опытные образцы бромидов р.з.э. с использованием разработанной для хлорирования аппаратуры.

Проведенные исследования дают основание сделать вывод о пригодности разработанной опытной технологии для промышленного синтеза безводных хлоридов и бромидов р.з.э.

6.5. В пятом разделе диссертации приведены данные по физико-химическим свойствам трихлоридов р.з.э. В одних и тех же условиях измерены температуры плавления всех трихлоридов р.з.э. и давления насыщенных паров некоторых из них. Изучены также плотности всех расплавленных трихлоридов р.з.э. (за исключением термически неустойчивого трихлорида европия) в широком интервале температур. Проведена сравнительная оценка полученных данных.

Температуры плавления чистых трихлоридов р.з.э. в сравнении с наиболее поздними литературными данными (F.H. Spedding, A.H. Daane, Met. rev., 5, № 19, 297-348 (1960) имеют следующие значения ($^{\circ}\text{C}$):

LaCl_3	CeCl_3	PrCl_3	NdCl_3	PmCl_3	SmCl_3	EuCl_3		
852	831	778	754	720*	668	660*	(наши данные)	
862	817	786	758	-	682	-	(лит. данные)	
GdCl_3	TbCl_3	DyCl_3	HoCl_3	ErCl_3	TmCl_3	YbCl_3	LuCl_3	
628	595	648	708	781	812	843	904	(наши данные)
602	582	647	720	776	842	865	925	(лит. данные)

* Интерполяция

и в большинстве случаев удовлетворительно с ней согласуются. На термограммах нагревания трихлоридов тербия и диспрозия обнаружены тепловые эффекты, отвечающие полиморфным превращениям при 528 и 359 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. Графически зависимость температуры плавления трихлоридов р.з.э. от порядкового номера

элемента представляется двумя сходящимися ветвями с минимумом, приходящимся на трихлорид тербия. В пределах ошибки эксперимента изменение температуры близко к линейному в каждой из ветвей. Такой вид зависимости, повидимому, можно связать с изменением характера кристаллической структуры в точке, соответствующей трихлориду тербия. Для трихлоридов от лантана до гадолиния имеет место гексагональная решетка, для трихлорида тербия - орторомбическая ниже 528°C и моноклинная для трихлорида тербия выше 528°C и остальных трихлоридов иттриевой подгруппы. Установленный характер зависимости температуры плавления от порядкового номера р.з.э., образующего хлорид, позволило оценить температуры плавления трихлоридов прометия и европия⁸ 720 и 660° соответственно.

Давление насыщенных паров трихлоридов лантана, празеодима, неодима, лютеция, а также хлористого калия изучалось методом точек кипения.

Результаты измерений представлены в виде интерполяционных уравнений вида: $\lg P_{\text{мм рт.ст}} = A + \frac{B}{T, \text{K}}$. Коэффициенты A и B уравнений имеют следующие значения:

	LaCl_3	PrCl_3	NdCl_3	LuCl_3	KCl
A	10,679	9,202	9,412	9,521	8,463
B	14671	12419	12420	11130	9232

Плотность (ρ) трихлоридов всего ряда р.з.э. была измерена в интервале температур от плавления до 1100°C. Для каждого трихлорида плотность определялась в двух независимых пикнометрах. Результаты измерений в виде коэффициентов интерполяционных уравнений: $\rho = a + b \cdot t$, г/см³ приведены в табл. 2. При постоянной температуре плотность расплавленных трихлоридов р.з.э. линейно возрастает с их молекулярным весом (рис.1). Это обстоятельство позволяет получить уравнение первого порядка, дающее зависимость плотности расплавленных трихлоридов от температуры (t°, C) и их молекулярного веса (M): $\rho = -0,195 + 1,600 \cdot 10^{-2} M - 0,735 \cdot 10^{-3} t$, г/см³.

Полученные данные по плотности трихлоридов позволили с достаточной для практических целей точностью рассчитать их кинематическую вязкость. Было установлено, что в широком интервале температур кинематическая вязкость трихлоридов р.з.э.

численно равна половине их плотности.

Таблица 2

Коэффициенты уравнений $\rho = a + b \cdot t$, г/см³ для плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. от $t_{пл.}$ до 1100°C

Хлорид	a	-b · 10 ³	Хлорид	a	-b · 10 ³
LaCl ₃	3,664	0,671	TbCl ₃	4,002	0,694
CeCl ₃	3,648	0,642	DyCl ₃	4,020	0,660
PrCl ₃	3,684	0,658	HoCl ₃	4,029	0,621
NdCl ₃	3,751	0,663	ErCl ₃	3,970	0,510
SmCl ₃	3,919	0,731	TmCl ₃	4,133	0,664
EuCl ₃ *	-	-	YbCl ₃	4,228	0,663
GdCl ₃	4,000	0,706	LuCl ₃	4,256	0,682

*Разлагается при нагревании.

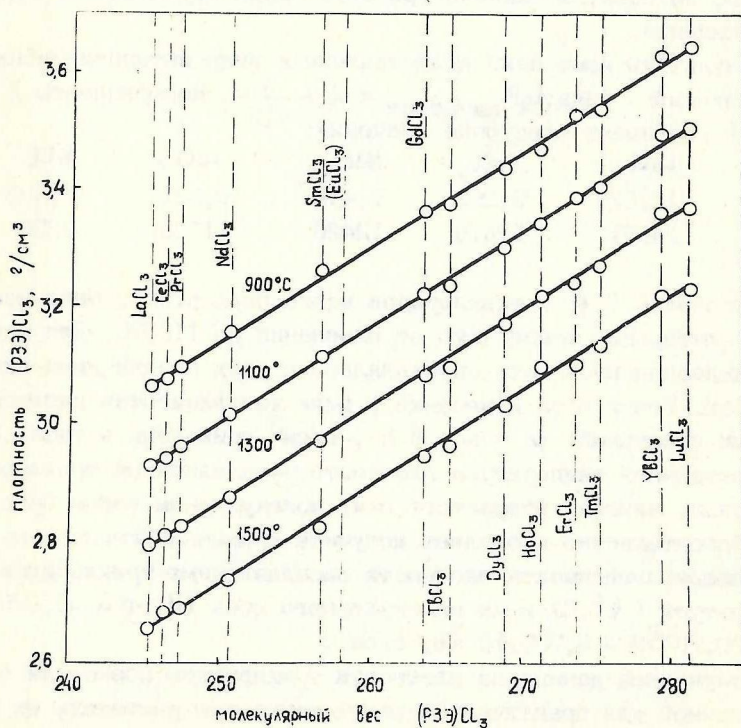


Рис. 1. Изотермы плотности в ряду трихлоридов р.з.э.

6,6. Шестой раздел посвящен исследованию фазовых равновесий в двойных системах трихлоридов р.з.э. Системы для исследования были выбраны таким образом, чтобы получить данные для оценки возможности и условий очистки и разделения трихлоридов р.з.э. перегонкой.

Тип диаграмм плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э. находится в связи с характером их кристаллической структуры. Диаграммы (их 20) сведены в общую таблицу-матрицу (рис. 2).

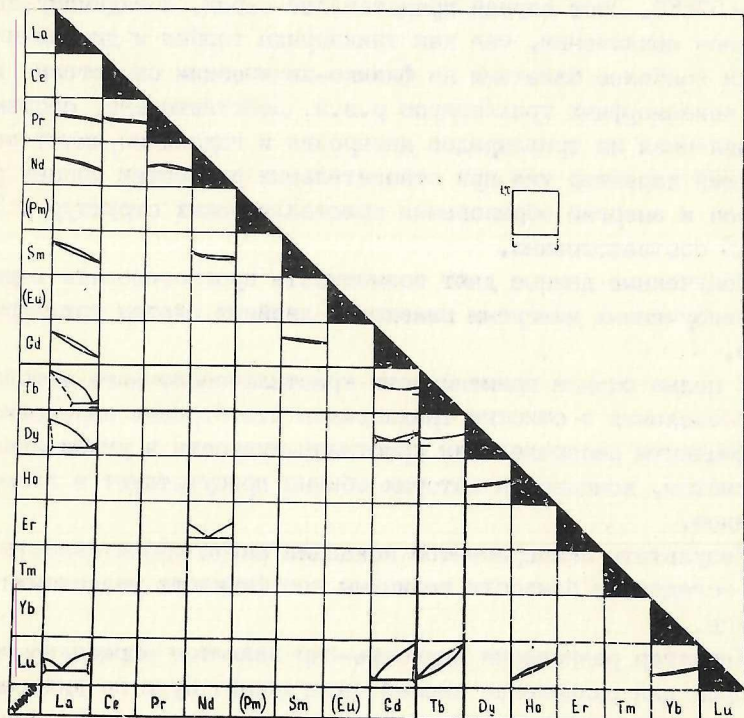


Рис. 2. Матрица диаграмм плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э.

Системы, составленные из изоморфных трихлоридов цериевой

и иттриевой подгрупп, характеризуются непрерывными рядами твердых растворов. В системах, составленных из неизоморфных трихлоридов (принадлежащих к разноименным подгруппам), образуются эвтектические смеси за исключением системы $TbCl_3 - DyCl_3$. Неограниченная растворимость указанных трихлоридов в твердой фазе объясняется чрезвычайно малыми относительными разностями ионных радиусов их катионов (1,6%) и энергий образования кристаллических решеток (0,5%). Для других изученных эвтектического типа систем трихлоридов р.з.э. эти величины составляют 3-20% и 1-8% соответственно. Система $TbCl_3 - DyCl_3$ характеризуется "размытым" минимумом, отвечающим температуре плавления $\sim 576^\circ C$. Этот случай представляет собой, повидимому, единственное исключение, так как трихлориды тербия и диспрозия являются наиболее близкими по физико-химическим свойствам из всех неизоморфных трихлоридов р.з.э. Действительно, система, составленная из трихлоридов диспрозия и гадолиния, имеет эвтектический характер уже при относительных разностях ионных радиусов и энергий образования кристаллических структур в 3,2 и 1,1% соответственно.

Полученные данные дают возможность прогнозировать характер неизученных диаграмм плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э.

С целью оценки применимости кристаллизационного метода для разделения и очистки трихлоридов р.з.э. нами определялись коэффициенты распределения кристаллы-жидкость в углах некоторых систем, компоненты которых обычно присутствуют в плавах хлоридов.

Результаты экспериментов показали малую эффективность метода вследствие близости величины коэффициента разделения к единице.

Характер равновесия жидкость-пар является определяющим фактором для разделения смесей перегонкой. Судя по диаграммам плавкости, равновесие жидкость-пар в системах трихлоридов р.з.э. должно быть близким к идеальному. Вместе с тем, степень отклонения от закона Рауля (идеальности) зависит и от других факторов: разности температур кипения чистых компонентов и степени их взаимодействия в парах и жидкости. Поскольку второй фактор для рассматриваемых систем, повидимому, одина-

ков, отклонение от идеальности в данном случае определяется прежде всего разностью температур кипения компонентов. Для исследования были выбраны системы, характеризующиеся наибольшей ($\text{LaCl}_3 - \text{LuCl}_3$) и наименьшей ($\text{PrCl}_3 - \text{NdCl}_3$) разностью температур кипения компонентов. Представляло также интерес изучить систему, содержащую хлористый калий - компонент, образующий с трихлоридами р.з.э. химические соединения в твердой фазе.

Равновесие жидкость-пар близко к идеальному, что в системе $\text{LaCl}_3 - \text{LuCl}_3$ соответствует эвтектическому типу ее плавления и значительной разности температур кипения компонентов (более 150°C) (рис. 3а). Система $\text{PrCl}_3 - \text{NdCl}_3$ характеризуется положительным отклонением от идеальности с образованием азеотропа. Азеотропная смесь содержит ~ 65 мол.% неодима и имеет температуру кипения при 1 мм рт.ст. $\sim 975^\circ\text{C}$. Обнаруженное отклонение от идеальности не соответствует виду диаграммы плавкости. Это обстоятельство ^{объясняется} малой величиной разности температур кипения компонентов (при 1 мм рт.ст. она составляет 12°C). Образование азеотропа подтверждено определением коэффициента относительной летучести в исследуемой системе. Его величина проходит через значение, равное единице, что указывает на существование азеотропа.

Таким образом, для двойных систем трихлоридов р.з.э. характер равновесия кристаллы-жидкость не является достаточным основанием для прогнозирования равновесия жидкость-пар.

Результаты исследования системы трихлорид неодима-хлористый калий (рис. 3,б) свидетельствуют о закономерном отклонении ее от идеальности, обусловленным образованием в твердой фазе химических соединений. Эти соединения по литературным данным настолько термически устойчивы, что присутствуют также и в парах. По нашим данным хлористый калий уменьшает летучесть трихлорида неодима (следовательно и других трихлоридов р.з.э.), хотя еще и не приводит к появлению экстремальной точки на линиях равновесия жидкость-пар.

Для ряда систем, включая описанные выше, были исследованы коэффициенты относительной летучести. Их измерения показали, что в большинстве случаев системы, составленные из трихлоридов р.з.э., а также состоящие из хлоридов примесей, содержащихся

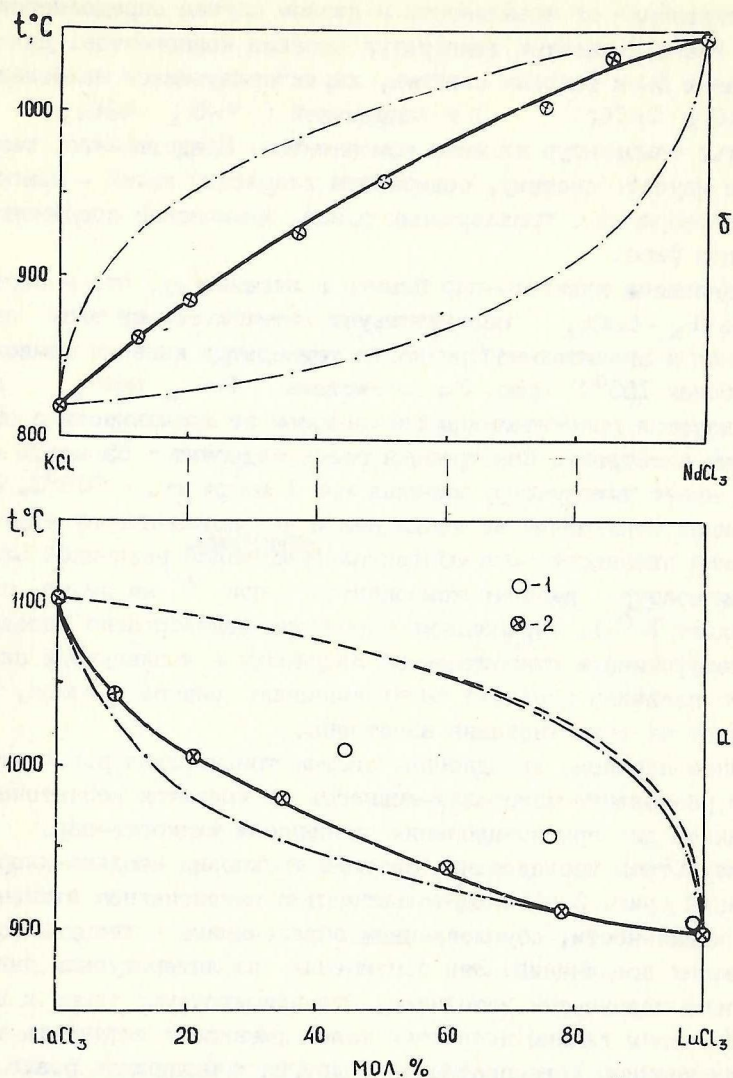


Рис.3. Равновесие жидкость-пар в системах $LaCl_3 - LuCl_3$ (а) и $KCl - NdCl_3$ (б) при давлении в 1 мм рт.ст. 1 - состав пара, по данным определения коэффициентов относительной летучести; 2 - линия жидкости; пунктир - линия пара - расчет по Дюгему-Маргулесу. штрих-пунктир идеальная система.

в плаве с трихлоридами р.з.э, близки к идеальным. Это упрощает предварительную оценку поведения компонентов плава при перегонке. Расчет идеальных значений коэффициентов относительной летучести для бинарных систем, образуемых сочетаниями трихлоридов всех р.з.э. и некоторых хлоридов, характерных для плава примесей, проведен нами с помощью ЭВМ. Расчет был выполнен для температур 900, 1000, 1200, 1400°C. Программа расчета предусматривала для бинарных систем трихлоридов р.з.э. выборку числа систем, имеющих определенную величину коэффициента относительной летучести. Данные расчета представлены в табл. 3.

Таблица 3

Температура, °C	Число систем ($\Sigma = 120$),			
	$\alpha < 1,25$	$\alpha = 1,25 \div 2,5$	$\alpha = 2,5 - 10$	$\alpha > 10$
900	11	41	56	12
1000	13	47	53	8
1200	15	57	46	2
1400	19	62	39	0

6.7. В седьмом разделе изложены результаты экспериментов по перегонке плава хлоридов. Простая перегонка, с которой было начато исследование, преследовала в основном цель накопить опыт по аппаратурному оформлению и ведению подобных процессов. Представляло также интерес сравнение поведения компонентов плава в реальном процессе с оцененным априорно по данным об их относительной летучести. Кроме того, поведение при перегонке естественного продукта-плава от хлорирования лопаритового концентрата также требовало изучения. Аппаратура для простой перегонки была сконструирована нами специально. Перегонка проводилась при температуре 900-1000°C под вакуумом около 0,1 мм рт.ст. Исходная загрузка составляла 100 г. За 2,5-3 часа отбиралось 4-6 фракций. Было проведено около 10 перегонок с хорошей сходимостью результатов. Эти эксперименты показали, что, во-первых, уже простая перегонка приводит к

существенной очистке суммы р.з.э. от примесей (в основном тория и железа), во-вторых, поведение плава хлоридов при перегонке практически соответствует величинам идеальных значений коэффициентов относительной летучести его компонентов. В ходе эксперимента оказалось, что значительное содержание в плаве оксихлоридов р.з.э. и склонность его к гидролизу приводят к образованию большого кубового остатка. Для его уменьшения предложено добавлять в плав 15-20 вес.% тетраэторалюмината калия. Добавка последнего уменьшает величину кубового остатка в 2-3 раза.

Для ректификации плава хлоридов р.з.э. использовалась специально сконструированная установка с кварцевой ректификационной колонкой. Колонка имела диаметр 30 мм и содержала 10 тарелок со щелевой перфорацией. Ее эффективность определялась на модельных смесях вода-уксусная кислота (примесь), тетраэторэтилен-иод (примесь) и составляла 40-50%.

Ректификация проводилась при температуре 950-1100°C под вакуумом в конденсаторе около 0,1 мм рт.ст. Загрузка в куб составляла 500-550 г. После установления равновесия (около часа) в течение 3-4 часов отбиралось 5-6 фракций.

Ректификацией плава хлоридов, содержащего кроме суммы р.з.э. до 40% примесей, нами получен концентрат суммы р.з.э., содержащий 97-98% последних. Сопоставление результатов проведенных процессов свидетельствует о хорошей их сходимости. Данные, полученные в одном из процессов, приведены на рис. 4. Поведение компонентов плава при ректификации согласуется с полученными предварительно данными о величинах их коэффициентов относительной летучести.

Таким образом, проведенными экспериментами подтверждены сделанные предположения о технической возможности очистки суммы редкоземельных элементов ректификацией.

Была исследована также коррозионная стойкость различных конструкционных материалов в среде плава хлоридов при температурах 950-1100°C. Как показали эксперименты, наиболее устойчивыми в указанных условиях являются материалы на основе окиси алюминия и углерода.

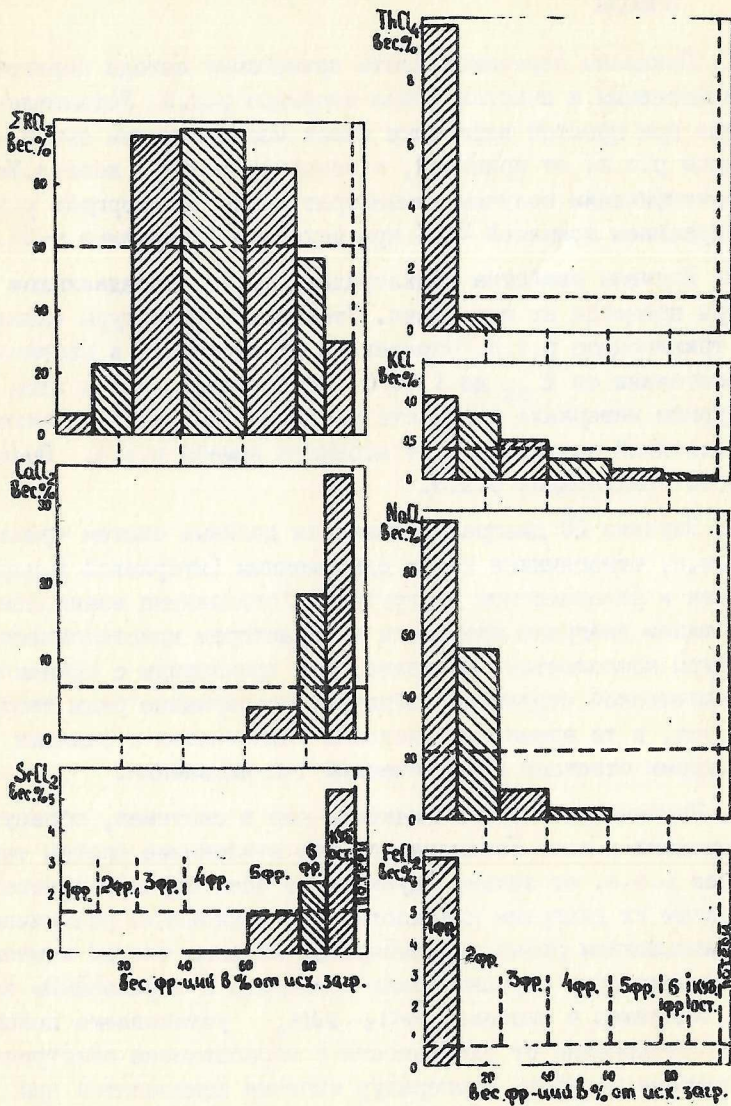


Рис. 4. Распределение по фракциям компонентов плава хлоридов р.з.э. при ректификации.

ВЫВОДЫ

1. Показана перспективность применения метода перегонки для разделения и очистки плава хлоридов р.з.э. Установлено, что уже при простой перегонке имеет место очистка суммы трихлоридов р.з.э. от примесей, в основном тория и железа. Методом ректификации получен концентрат суммы трихлоридов р.з.э. с содержанием примесей 2-3% при исходном содержании ~40%.

2. Изучены свойства трихлоридов р.з.э., определяющие параметры процесса их перегонки. Уточнены температуры плавления всех трихлоридов р.з.э. Определены их плотность в расплавленном состоянии от $t_{пл}$ до 1100°C . Установлено, что в этом температурном интервале плотность расплавов трихлоридов находится в линейной зависимости от атомного номера р.з.э. Оценена вязкость трихлоридов р.з.э.

3. Изучено 20 диаграмм плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э, относящихся как к одноименным (иттриевой и цериевой), так и разноименным подгруппам. Установлена взаимосвязь между типом диаграмм плавкости и характером кристаллической структуры компонентов. Показано, что трихлориды с одинаковой кристаллической структурой образуют непрерывные ряды твердых растворов, в то время как системам компонентов с разными структурами отвечает эвтектический тип плавления.

4. Изучено равновесие жидкость-пар в системах, образуемых трихлоридами р.з.э. Установлено, что отклонение систем трихлоридов р.з.э. от закона Рауля не во всех случаях соответствует типам их диаграмм плавкости. Это отклонение увеличивается с уменьшением разности температур кипения чистых компонентов и в некоторых случаях может приводить к образованию азеотропа. Например, в системе $\text{P-Cl}_3 - \text{NdCl}_3$ установлено положительное отклонение от идеальности с образованием азеотропа. В этой системе разность температур кипения компонентов при 1 мм рт.ст. составляет 12°C . В системе $\text{NdCl}_3 - \text{KCl}$ имеет место отрицательное отклонение от идеальности. Это соответствует типу диаграмм плавкости систем, образуемых хлористым калием с трихлоридами р.з.э.

5. Предложен способ получения безводных трихлоридов и трибромидов р.з.э. Новизна и полезность этого способа подтверждена авторским свидетельством. Изучены параметры процесса хлорирования.

6. Получены опытные партии безводных хлоридов и бромидов р.з.э. Разработанная аппаратура может быть положена в основу их промышленного производства.

7. Исследована коррозионная стойкость различных конструкционных материалов для аппаратурного оформления процесса ректификации в среде плава хлоридов при температуре 950-1000°C. Рекомендованы материалы на основе углерода и окиси алюминия.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Л.А.Нисельсон, Ю.Н.Лызлов и др. О соединениях трихлоридов скандия и иттрия с окситрихлоридом фосфора. Коорд.химия, 1, № 2, 363-7, (1975).
2. Л.А.Нисельсон, Ю.Н.Лызлов. Плотность трихлоридов р.з.э. в расплавленном состоянии. ДАН СССР, 220, № 3, 608-9, (1976).
3. Ю.Н.Лызлов, С.И.Соловьёв, Л.А.Нисельсон. Исследование системы $AlCl_3 - PCl_5$. Ж.неорг.химии, 20, № 8, 2219-21, (1975).
4. Л.А.Нисельсон, Ю.Н.Лызлов, К.В.Третьякова. Синтез безводных хлоридов редкоземельных элементов. Ж.неорг.химии, 20, № 9, 2362-7, (1975).
5. С.И.Соловьёв, Ю.Н.Лызлов. Считывание показаний жидкостного манометра с помощью емкостного датчика. Приборы и техн.эксперимента, № 2, 208-9, (1976).
6. Л.А.Нисельсон, Т.Д.Соколова, Ю.Н.Лызлов, С.И.Соловьёв. Исследование системы $AlCl_3 - PCl_3$. Ж.неорганической химии, 21, № 10, 4860-3, (1977).
7. Л.А.Нисельсон, Ю.Н.Лызлов. Диаграммы плавкости двойных систем трихлоридов р.з.э. цериевой подгруппы. Ж.неорганической химии, 21, № 12, 3344-7, (1976).
8. Л.А.Нисельсон, Ю.Н.Лызлов, С.И.Соловьёв. Фазовые равновесия в системе $NdCl_3 - KCl$. Ж.неорганической химии, 22, № 1, 180-3, (1977).