

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ****Фомина Т.Г.****Научный руководитель – Поляченко О.Г., д.х.н., профессор  
Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Республика Беларусь**

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 17 элементов с очень близкими химическими свойствами, они составляют около 20 % от общего числа встречающихся в природе элементов. Это – лантан (La) и 14 f-элементов (Ce – Lu), а также иттрий (Y) и скандий (Sc). Химия этих элементов получила ускоренное развитие после создания атомного оружия и атомной энергетики, т.к. большое количество изотопов РЗЭ образуется при делении урана и других радиоактивных элементов, и для их разделения нужны обширные знания по их химии. В процессе изучения химии РЗЭ были обнаружены их многочисленные полезные свойства, и в настоящее время эти элементы, в виде металла с не разделенной природной смесью РЗЭ (мишметалла) или в виде соединений и сплавов чистых элементов, получили очень широкое применение в современных технологиях и технике.

Они используются в металлургии в качестве легирующих добавок к чугунам, специальным сталям и цветным сплавам; в химической и нефтяной промышленности – в качестве катализаторов; в стекольной промышленности – для окрашивания стекла и фарфора, для обесцвечивания оптических стекол; в радиоэлектронике – для получения геттеров, люминофоров, полупроводниковых и магнитных материалов. Отдельные представители РЗЭ, в особенности неодим (Nd) и самарий (Sm), нашли широкое применение для изготовления монокристаллических и стеклянных активных элементов лазеров. РЗЭ позволили получить высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) и мощные постоянные магниты.

С химической точки зрения РЗЭ являются элементами-близнецами, поскольку их атомы отличаются лишь количеством электронов на глубоком, третьем от внешнего электронного уровня 4-f подуровне. Поэтому свойства соединений РЗЭ, по крайней мере в водных растворах, изменяются по ряду из 15 элементов (La – Lu) сравнительно слабо и постепенно в соответствии с некоторым уменьшением радиуса трехзарядных ионов. Ещё более широкое практическое использование индивидуальных РЗЭ сдерживается их высокой стоимостью, связанной с трудностями разделения их природной смеси на отдельные элементы. Для их разделения в промышленности используют многостадийные, длительные и мало производительные ионообменные или экстракционные методы. Поэтому продолжаются научные исследования с целью разработки новых, более дешевых способов разделения природной смеси РЗЭ.

Существенного прогресса в этой области можно ожидать лишь в результате глубоких и систематических фундаментальных исследований химии РЗЭ, устойчивости, летучести и термодинамических свойств различных соединений этих элементов. Перспективными являются исследования соединений с «аномальными» валентностями РЗЭ (+2 и +4), в этой области за последние десятилетия получены многочисленные интересные результаты. Большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств координационных соединений РЗЭ. В частности, весьма перспективным является использование летучих координационных соединений,

например,  $\beta$ -дикетонатов, которые могли бы позволить осуществить высокопроизводительный ректификационный метод разделения РЗЭ.

Представляют ли отмеченные проблемы химии и технологии РЗЭ какой-то практический интерес для Белоруссии? Ведь у нас нет природных минералов, которые могли бы содержать заметные количества РЗЭ и которые можно было бы использовать для производства этой дорогой продукции. Однако это не совсем так – на Гомельском химическом заводе, на котором с давних пор существует производство фосфорных удобрений, ежегодно перерабатываются сотни тысяч тонн апатитового концентрата, производимого в России на крупнейших в мире Хибинских месторождениях Кольского полуострова. Апатит – это фтор-фосфат кальция  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ . Содержащая этот апатит руда обогащается флотацией до 40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Получаемый апатитовый концентрат содержит 0,4–0,6 % суммы оксидов РЗЭ. Из каждой тонны этого концентрата получается при действии 1,35 т серной кислоты 0,7 т фосфорных удобрений и 1,6 т фосфогипса, который является отходом производства и идет в отвалы. Он представляет собой сульфат кальция с примесью фторида, фосфата и некоторых других веществ, причем все содержащиеся в концентрате РЗЭ (вместе с радиоактивным торием) переходят в этот фосфогипс. В масштабах крупнотоннажного производства удобрений, при годовой переработке 300 тыс. т апатитового концентрата это соответствует содержанию в этих отходах 1500 т очень дорогих РЗЭ. За годы работы Гомельского химического завода образовались горы этого фосфогипса, по состоянию на середину 2013 года приводится цифра 22 млн. тонн этих отходов, содержащих около 100 тысяч тонн ценных РЗЭ. Одна тонна разделенных РЗЭ может стоить несколько миллионов долларов, так что в этих рукотворных горах потенциально содержится высокотехнологичной редкоземельной продукции на сотни миллиардов долларов. Поэтому в Республике Беларусь имеется сырье для получения РЗЭ, необходимо только научиться экономически выгодно его перерабатывать. Это тем более важно, что хранение этих отходов, а они занимают площадь порядка 100 га, создает серьезные экологические проблемы для Гомеля и его окрестностей.

В России для получения фосфорных удобрений используется, в основном, такая же сернокислотная технология переработки апатита, там масштабы этой проблемы еще серьезнее – накопились сотни миллионов тонн фосфогипса, в которых содержится свыше 1 млн. тонн РЗЭ на сотни триллионов долларов. Поэтому во всем мире давно ведутся поиски способов переработки этих отходов, запатентованы многие десятки технологий утилизации фосфогипса. Однако анализ этих технологий на Гомельском заводе пока что выявил их экономическую нецелесообразность.

В связи намечаемым возрождением редкоземельной промышленности в России на Всероссийской конференции «Актуальные вопросы добычи, производства и применения РЗЭ в России», которая состоялась в ноябре 2013 года в г. Томске и в которой мы приняли заочное участие, большое внимание было уделено, в том числе, и проблеме переработки фосфогипса. О том большом значении, которое придается сейчас в России организации собственного производства РЗЭ, говорит хотя бы тот факт, что эти работы курирует Госкорпорация «Росатом» и его подразделение – Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Тема моей диссертационной работы – «Синтез и термическая устойчивость низших гидратов хлоридов некоторых редкоземельных элементов». Какое место она занимает в перечисленных ранее проблемах химии и технологии РЗЭ? Дело в том, что РЗЭ обладают высоким сродством к кислороду, поэтому они получают в металлическом состоянии путем восстановления их безводных трихлоридов и трифторидов кальцием при высоких температурах. Фторидная технология имеет

определенные преимущества перед хлоридной, т.к. фториды менее чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Однако эта технология требует использования очень высоких температур, выше 1500 °С, и создает большие производственные и экологические проблемы, поскольку фтор и фтористый водород являются дорогими и очень опасными в обращении веществами. Хлоридная технология менее опасна, она требует применения более низких температур, порядка 1000 °С, однако получение безводных трихлоридов РЗЭ, свободных от кислородсодержащих примесей, является весьма сложной задачей даже в лабораторных условиях, не говоря уже о крупных производственных масштабах. Поэтому одной из важнейших практических задач химии хлоридов РЗЭ является разработка новых, более удобных и дешевых способов синтеза этих соединений в стехиометрически чистом состоянии, т.е. без примеси кислородсодержащих соединений (оксихлоридов).

Одним из простейших методов получения безводных хлоридов РЗЭ является обезвоживание их гидратов, получаемых кристаллизацией из водных растворов. Однако, несмотря на большое количество патентов в этой области, эта задача остается трудно осуществимой в производственных условиях – сказывается сильный гидролиз хлоридов при переходе от гидрата к безводному хлориду. Поэтому особый интерес представляют свойства и термическая устойчивость низших гидратных комплексов РЗЭ – их моногидратов. Эти низшие гидраты, в первую очередь самых дешевых представителей РЗЭ – лантана и неодима, представляют интерес также с точки зрения аналитической химии РЗЭ для разработки нового и удобного способа стандартизации растворов трилона Б для комплексонометрического определения РЗЭ в растворах.

Безводные хлориды РЗЭ энергично поглощают пары воды, образуя достаточно устойчивые низшие координационные соединения. Поэтому эти вещества могут быть использованы для разработки новых осушителей взамен такого широко используемого, но очень опасного в обращении вещества, как перхлорат магния (ангидрон). Никаких данных о возможности использования безводных хлоридов РЗЭ в качестве осушителей нами в литературе не найдено. Между тем эта задача является актуальной для обеспечения жизнедеятельности человека в замкнутых объемах, для химического анализа, быстрого и точного определения влажности газов.

Наконец, моногидраты хлоридов РЗЭ представляют большой интерес также с точки зрения теории строения и устойчивости координационных соединений. При небольшом числе лигандов  $H_2O$  энергия их связи с центральным ионом должна быть максимальна, она еще не осложнена их взаимным отталкиванием, возникающим при увеличении координационного числа. Поэтому эта энергия должна в большей степени соответствовать «чистой» координационной связи. В этом отношении ряд из 15 РЗЭ с постепенно и незначительно меняющимися радиусами ионов представляет уникальные возможности для анализа различных факторов, влияющих на энергию координационной связи, на энтальпию и на энтропию соответствующих химических превращений. Получение таких экспериментальных термодинамических данных могло бы способствовать развитию теории координационной химической связи.

Подводя итог изложенному, необходимо отметить, что важной задачей химии и технологии РЗЭ является исследование термической устойчивости низших гидратов их хлоридов и определение их термодинамических характеристик, что и является основной задачей, которую предстоит решать в моей диссертационной работе.