



РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Кафедра ХиТМСЭ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Термин "редкоземельные металлы" объединяет 17 химических элементов, включая лантаноиды, располагаются в таблице Менделеева под номерами с 57 по 71, а также скандий и иттрий. Все они обладают схожими химическими свойствами и широко применяются в самых различных отраслях промышленности, в том числе, для производства наиболее высокотехнологичной продукции.

РЗМ В ИСТОРИИ

- Название «редкоземельные элементы»
 - исторически сложилось в конце XVIII, когда **ошибочно** считали, что минералы, содержащие элементы **редко** встречаются в земной коре;
 - по запасам сырья редкоземельные элементы **не являются редкими**, по суммарной распространенности они превосходят свинец в 10 раз, молибден — в 50 раз, вольфрам — в 165 раз;
 - образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды, такие **оксиды** в начале XIX в. **назывались «землями»**.

РЗМ В ИСТОРИИ

- 1794г. – **И.Я. Гадолин** из нового минерала, названного иттербитом, выделил окись нового элемента, новую «землю», которую он назвал иттриевой;
- К 1907 году химики обнаружили **14** таких **элементов**. На основе изучения рентгеновских свойств всем элементам были присвоены атомные номера от 57 (лантан) до 71 (лютеций), кроме 61.
- редкоземельный элемент с порядковым номером 61, известный теперь как **прометий (Pm)**, - единственный лантаноид, не обнаруженный в природных минералах и рудах. Он **был получен искусственно** благодаря успехам ядерной физики в 1947 г.

РАСПРОСТРАНЁННОСТЬ РЗЭ И ИХ МИНЕРАЛЫ

Монацит (Ce, La...) PO₄

50 - 68% Ln₂O₃ , 22 - 31,5% P₂O₅ , до 5% Y₂O₃ , до 7% ZrO₂ , до 6% SiO₂ , до 35% ThO₂ , 0,1-0,3% U.

Бастнезит (Ce, La, Pr) CO₃F

36,9—40% Ce₂O₃ , 36,3% (La,Nd, Pr)₂O₃ , 19,8—20,2% CO₂ , 2,2—8,5% F

Эвксенит* (Y, Er, Ce, U, РЬ,Са) (Nb, Та, Ti)₂ (O, OH)₆

18,3—33% Nb₂O₅ , 1,0—25,0% Та₂O₅ , 17—26,4%TiO₂ , 2,6—16,0 % UO₂ , 12,0%UO₃ , 1,5 - 4,7 % ThO₂ , 16,3 - 28,8 % (Y,Fr)₂O₃ , 0,4—9,5% Ce₂O₃ , 0,1—2,3 CaO, 1,4—4,0%H₂O

Лопарит (Na, Ce, Ca. . .)(Ti, Nb)O₃

39,2—40% TiO₂ , 32—34% Ce₂O₃ и La₂O₃ , 8-10% Nb₂O₆ + Та₂O₅ , 4,2—5,2% CaO, 7—9% Na₂O, примеси Sr, K, Si, 0,5—0,6% Th.

Элемент	Эл-ая конфигурация			Степень окисления		
	<i>4f</i>	<i>5d</i>	<i>6s</i>	II	III	IV
Лантан ⁵⁷ La _{138,9}		1	2		+	
Церий Ce	2		2		+	+
Празеодим Pr	3		2		+	+
Неодим Nd	4		2		+	
Прометий Pm	5		2		+	
Самарий Sm	6		2	+	+	
Европий Eu	7		2	+	+	
Гадолиний Gd	7	1	2		+	
Тербий Tb	9		2		+	+
Диспрозий Dy	10		2		+	
Гольмий Ho	11		2		+	
Эрбий Er	12		2		+	
Тулий Tm	13		2		+	
Иттербий Yb	14		2	+	+	
Лютеций ⁷¹ Lu _{174,9}	14	1	2		+	

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

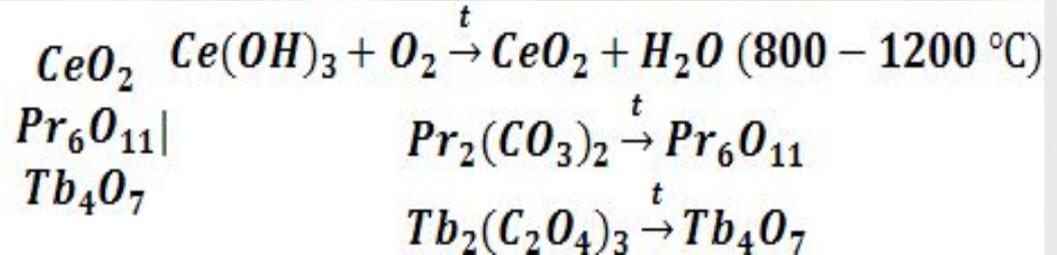
Название металла	Плотность, г/см ³	Температура, °С		Твёрдость, кг/мм ³	Структура при 298 К
		Плавления	Кипения		
<u>Лантан</u>	6,162	920	4315	40	гексагональная
<u>Церий</u>	6,768	804	3600	25	гранцентрированная
<u>Празеодим</u>	6,769	935	3450	40	гексагональная
<u>Неодим</u>	7,007	1024	3300	35	гексагональная
<u>Самарий</u>	7,540	1052	1900	45	ромбоэдрическая
<u>Европий</u>	5,166	908	1700	20	объемцентрированная кубическая решётка
<u>Гадолиний</u>	7,868	1312	3000	55	гексагональная плотнейшей упаковки
<u>Тербий</u>	8,272	1356	2800	60	гексагональная плотнейшей упаковки

Название металла	Плотность, г/см ³	Температура, °С		Твёрдость, кг/мм ³	Структура при 298 К
		Плавления	Кипения		
Диспрозий	8,536	1407	2600	55	гексагональная плотнейшей упаковки
Гольмий	8,803	1461	2600	60	гексагональная плотнейшей упаковки
Эрбий	9,051	1497	2900	70	гексагональная плотнейшей упаковки
Тулий	9,332	1545	1727	65	гексагональная плотнейшей упаковки
Иттербий	6,977	824	1427	25	гранецентрированная
Лютеций	9,810	1024	2827	25	гексагональная

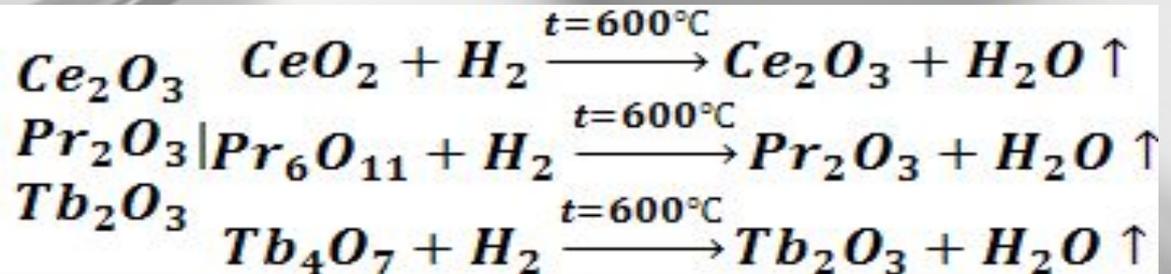
СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Оксиды

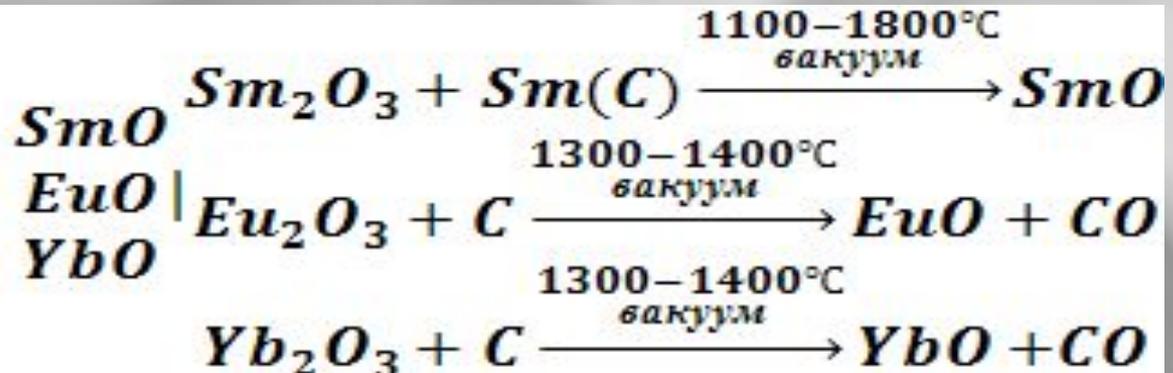
- Высшие оксиды



- Полуторные

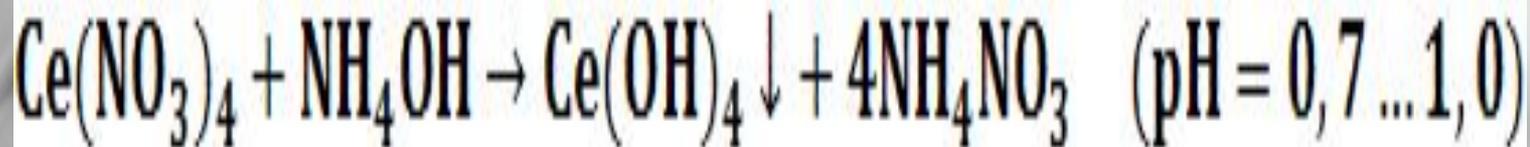
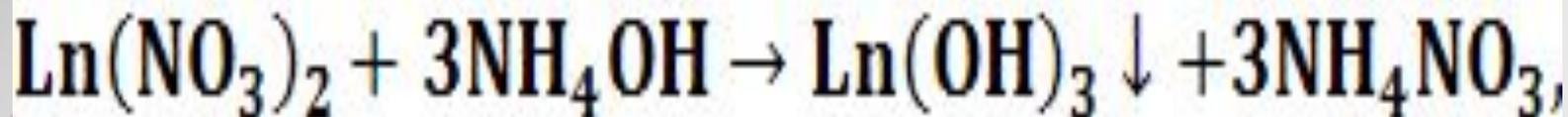


- Низшие:



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Гидроксиды



Металлические свойства РЗЭ возрастают в следующем порядке Lu, Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Sm, Gd, Eu, Y, Nd, Pr, Ce, La.

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Сульфаты



Сульфаты иттрия, лантана и лантаноидов с сульфатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения типа $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Тиосульфаты**

В воде, подкисленной соляной кислотой, разлагаются:



Двойные тиосульфаты состава $Ka_3[Ln(S_2O_3)_3]$, $Na_5[Ln(S_2O_3)_4]$ и $(NH_4)_3[Ln(S_2O_3)_3]$ образуются взаимодействием тиосульфатов цериевой подгруппы рзэ с тиосульфатами калия, натрия и аммония. рзэ иттриевой подгруппы двойных тиосульфатов не образуют.

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Селенаты**

Селенаты иттрия и лантаноидов и цериселенат



Селенаты редкоземельных элементов с селенатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения $\text{Me}[\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

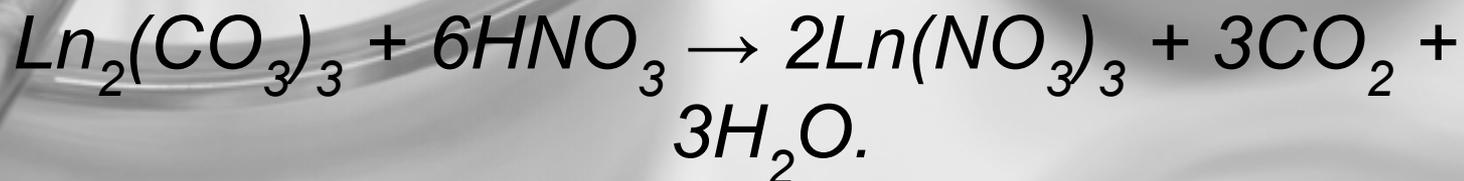
СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Селениты**

$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают, действуя на растворы солей рзэ селенитом натрия или селенистой кислотой. Мало растворимы в воде и минеральных кислотах. Цериселенит $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$ получают кипячением раствора нитрата церия с селенистой и азотной кислотами. Не растворяется в воде. Растворяется в минеральных кислотах в присутствии H_2O_2 .

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Нитраты



Основные нитраты примерного состава



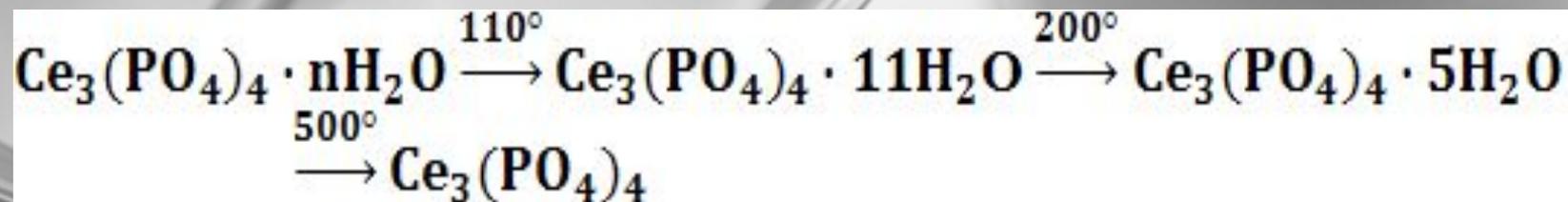
СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Нитриты**

$\text{Ln}(\text{NO}_2)_3$ образуются в виде кристаллических осадков при прибавлении к нитрату или хлориду рзэ нитрита натрия или бария. Нитриты рзэ способны образовывать с нитритами щелочных и других металлов двойные нитриты состава $\text{Me}_3\text{Ln}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тройные нитриты $\text{Me}_2\text{MeLn}(\text{NO}_2)_6$, имеющие ценные свойства, которые могут быть использованы как для аналитических, так и для технологических целей при разделении рзэ на подгруппы.

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Ортофосфаты



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Пирофосфаты

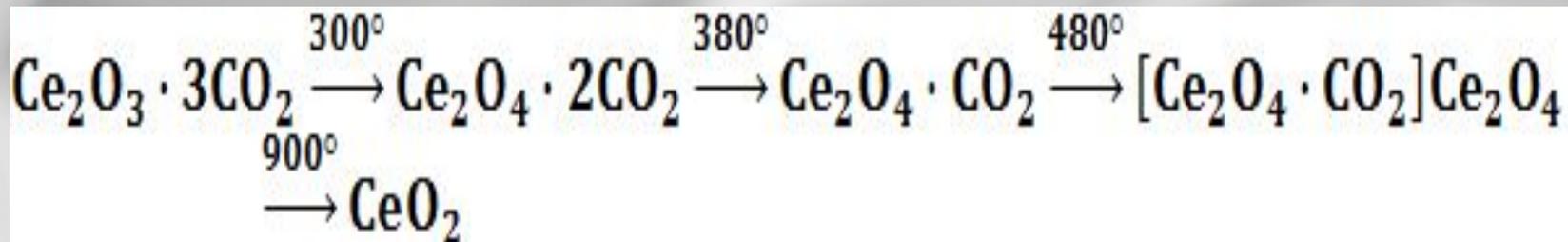
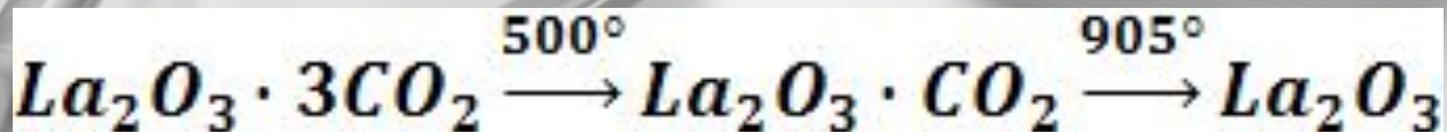


Церипирофосфат



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Карбонаты



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Оксалаты



Редкоземельные элементы с оксалатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения вида:



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Фториды



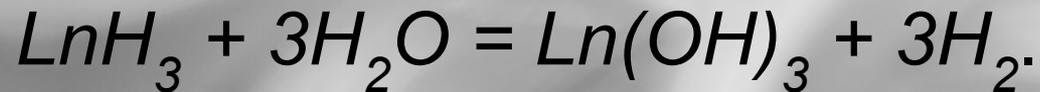
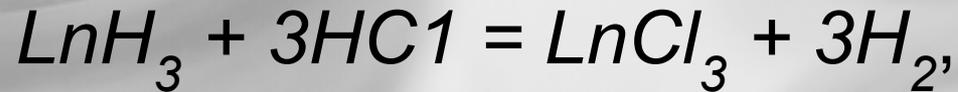
двойные фториды типа



СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Гидриды

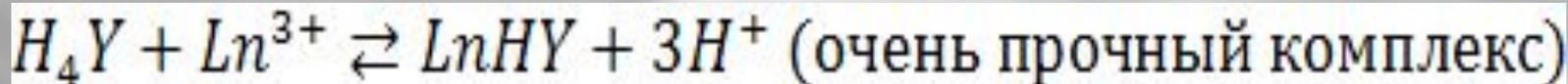
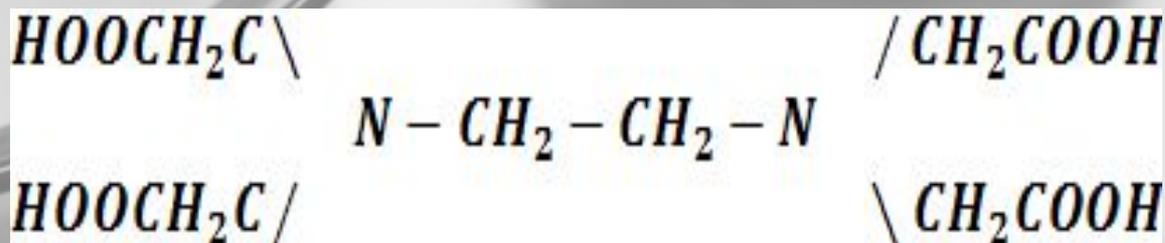
Максимальное содержание водорода в гидридах соответствует формуле LnH_3 .



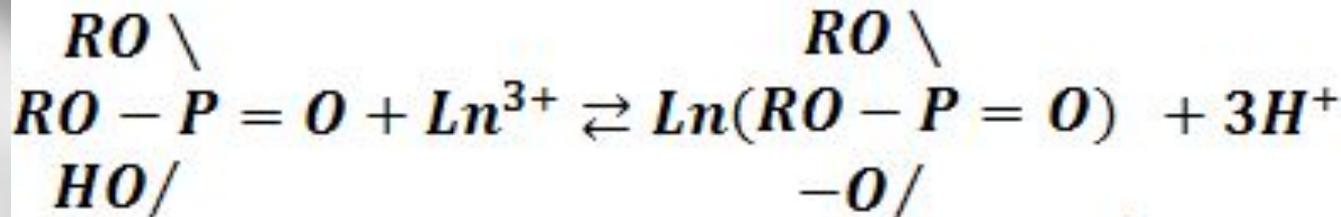
СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Комплексные соединения**

1. ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота



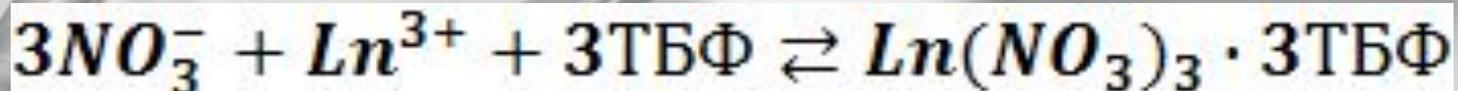
2. Кислые алкилфосфаты:



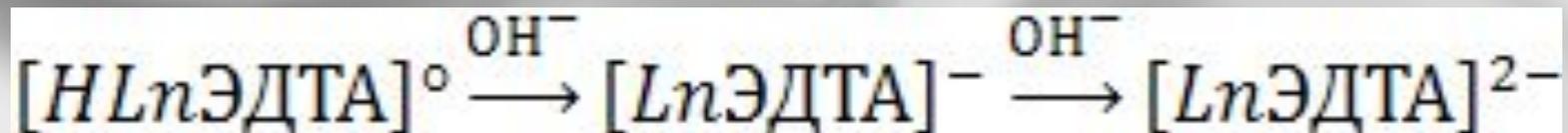
СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Комплексные соединения

3. Нейтральные экстрагенты:



Состав комплексов зависит от рН раствора и изменяется с его повышением:



ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ



- **крупное дробление:**

$$d_{\text{ИСХ}} = 300 - 1500 \text{ мм}$$
$$d_{\text{КОН}} = 100 - 300 \text{ мм}$$

- **среднее:**

$$100 - 300$$
$$10 - 50$$

- **мелкое:**

$$10 - 50$$
$$2 - 10$$

- **тонкое:**

$$2 - 10$$
$$0,3 - 0,07$$

ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ

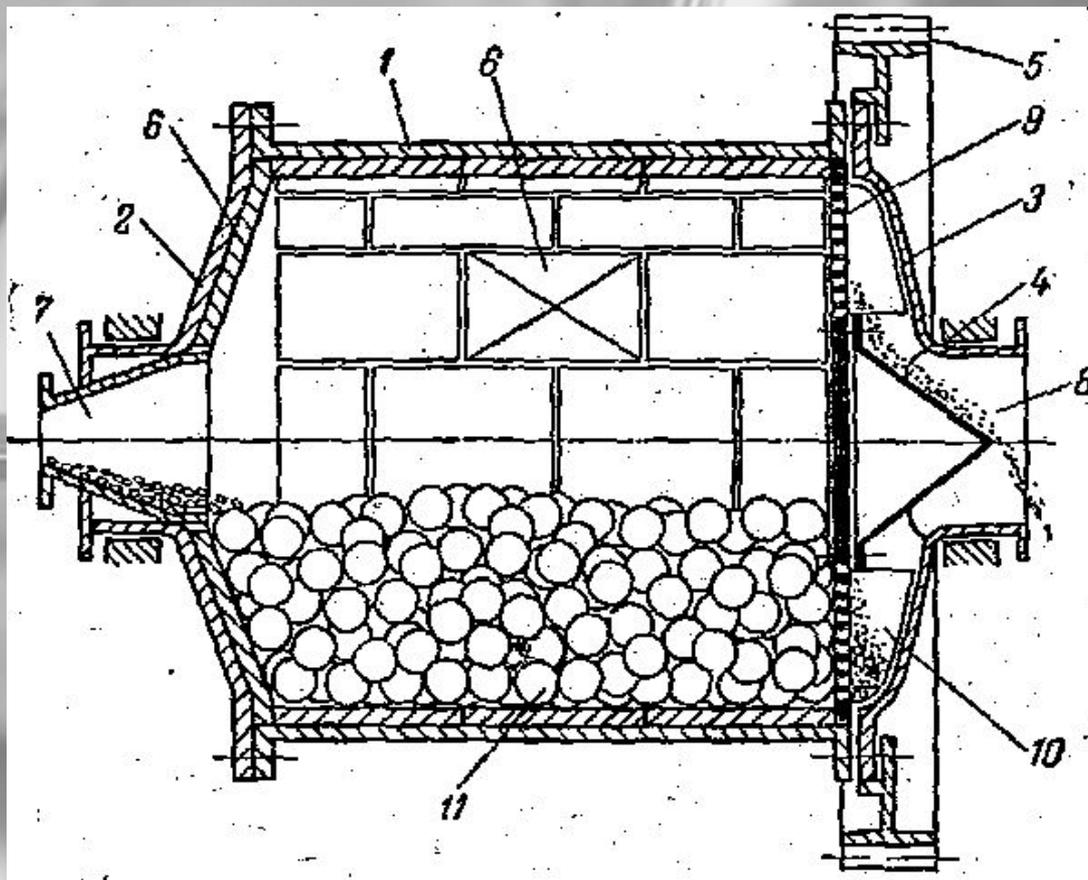


Рисунок 1 – Шаровая диафрагмовая мельница:

- 1 – корпус (барабан); 2 – 3 – торцевые крышки; 4 – подшипники;
5 – зубчатый венец; 6 – плиты; 7 – загрузочная цапфа; 8 – разгрузочная цапфа;
9 – диафрагма; 10 – лифтёры; 11 – шары

ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ

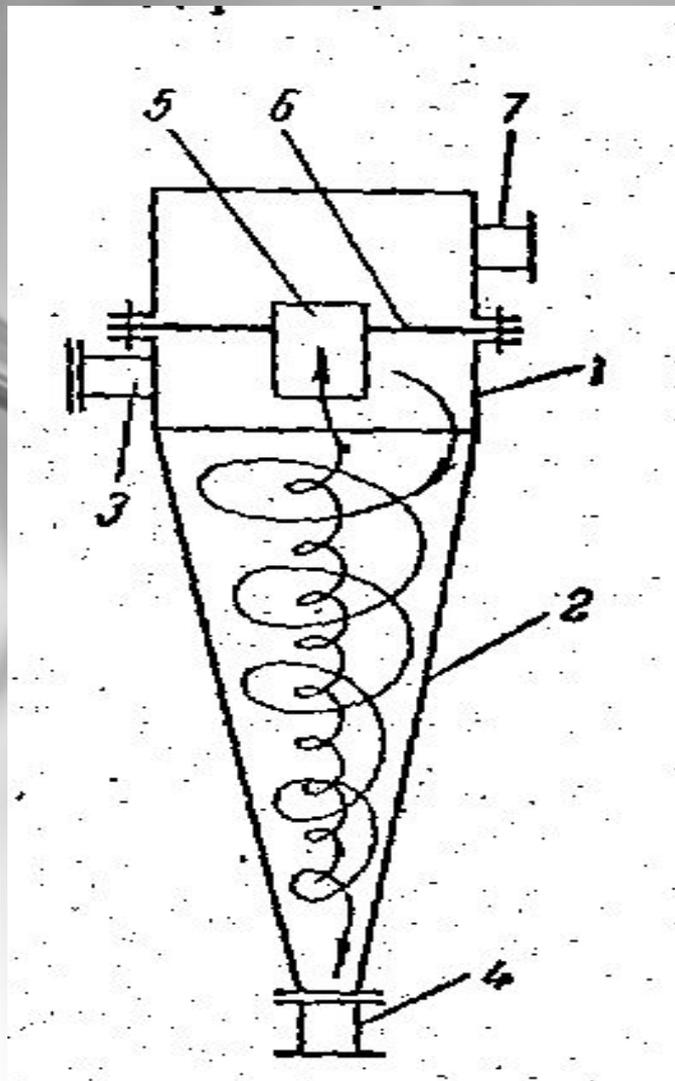


Рисунок 2 – Гидроциклон:

1 – цилиндрическая часть корпуса; 2 – коническое днище; 3 – штуцер для подачи суспензии; 4 – штуцер для вывода шлама; 5 – патрубок; 6 – перегородка; 7 – штуцер для вывода слива

ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ

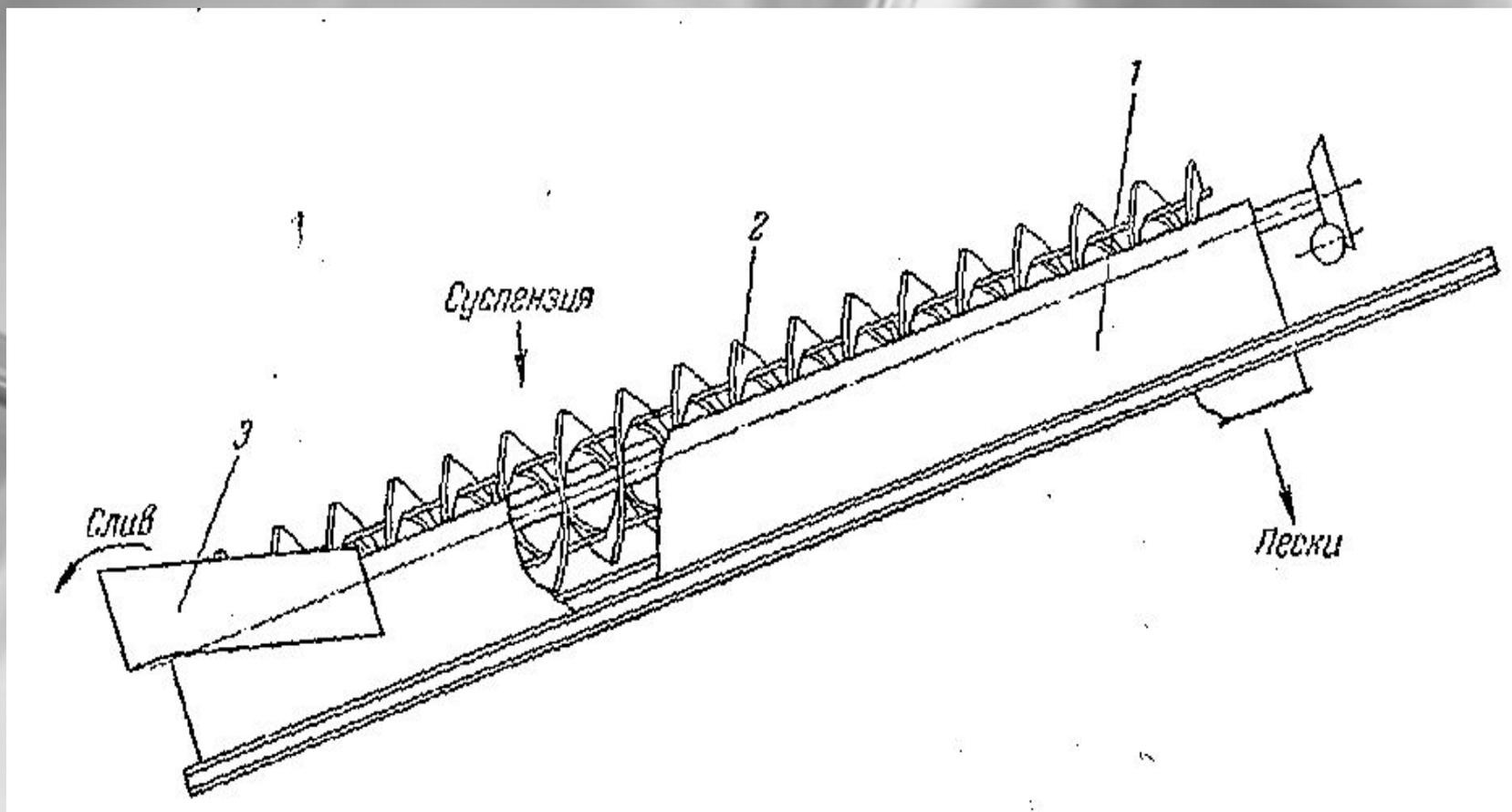


Рисунок 3 – Схема спирального классификатора:
1 – корыто; 2 – спираль; 3 – сливной порог

ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ

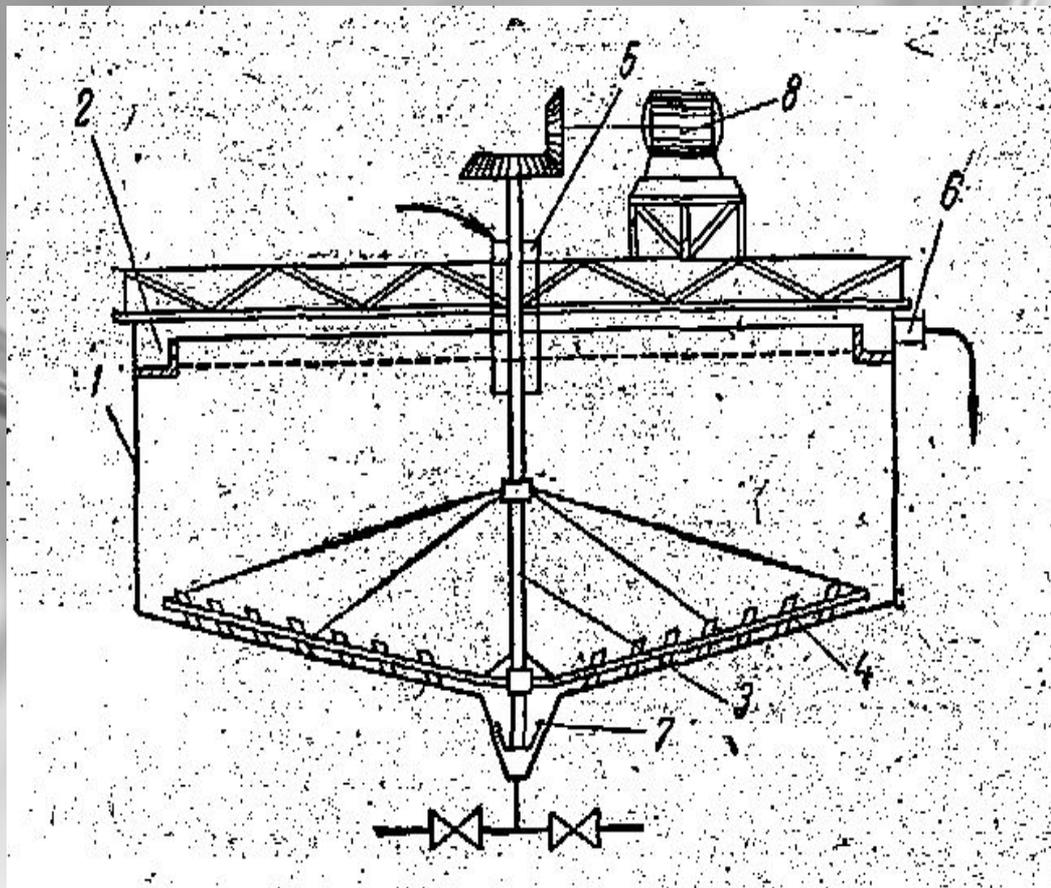


Рисунок 4 – Отстойник непрерывного действия с гребковой мешалкой:
1 – корпус; 2 – кольцевой желоб; 3 – мешалка; 4 – лопасти с гребёнками; 5 – труба для подачи исходной суспензии; 6 – штуцер для вывода осветлённой жидкости; 7 – разгрузочное устройство для осадка; 8 – электродвигатель

ОБОГАЩЕНИЕ РУДЫ

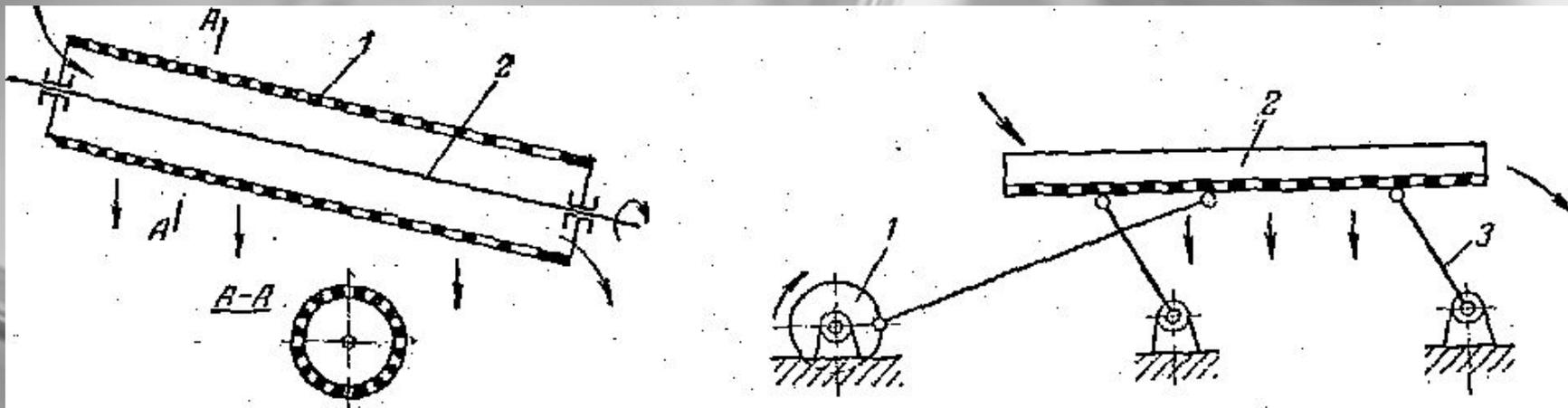


Рисунок 5 – Барабанный и качающийся грохот

1 – барабан

2 – центральный вал

1 – эксцентрик

2 – корпус

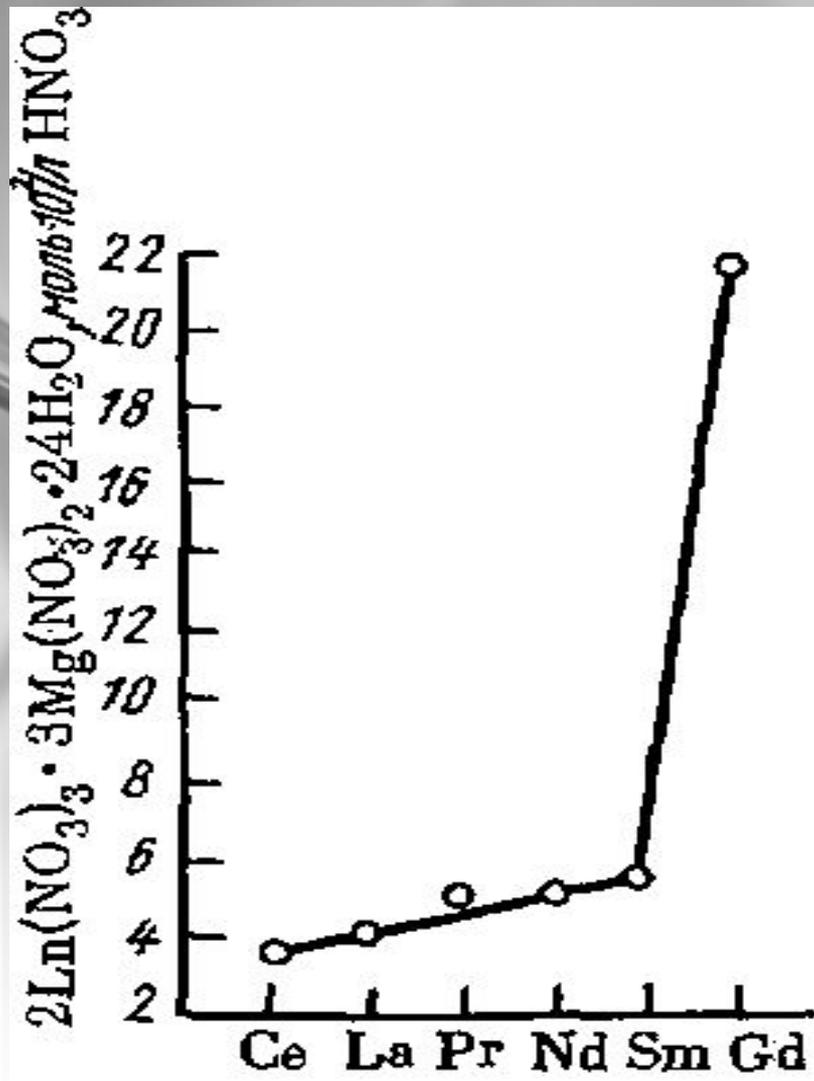
3 – опорная стойка

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ

Для разделения рзэ применимы следующие методы:

- 1) дробная кристаллизация и дробное осаждение;
- 2) избирательное окисление — восстановление;
- 3) термическое разложение солей;
- 4) ионный обмен;
- 5) экстракция

ДРОБНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДРОБНОЕ ОСАЖДЕНИЕ



Этим методом получали богатые концентраты отдельных элементов, используя уменьшение растворимости соединений в ряду от La к Lu.

Рисунок 8 – Растворимость некоторых двойных нитратов рзэ и Mg при 16° в HNO_3

ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТОВ

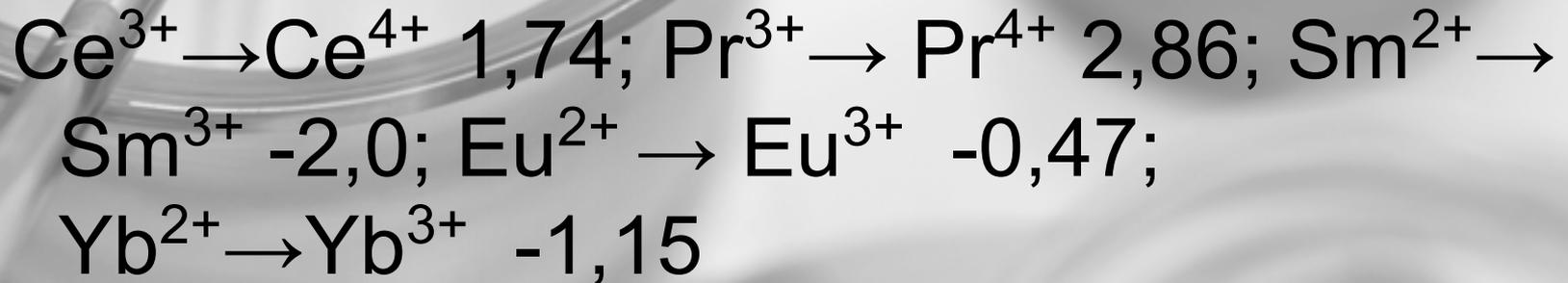
- pH выделения оксалатов некоторых РЗЭ в присутствии трилона А:

La — 6,0, Pr — 5,5, Nd — 5,5, Sm — 5,0,
Gd — 4,5, Er — 4,0.



ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ — ВОССТАНОВЛЕНИЕ

- Электродные потенциалы РЗЭ с изменением степени окисления следующие:



ИОННЫЙ ОБМЕН

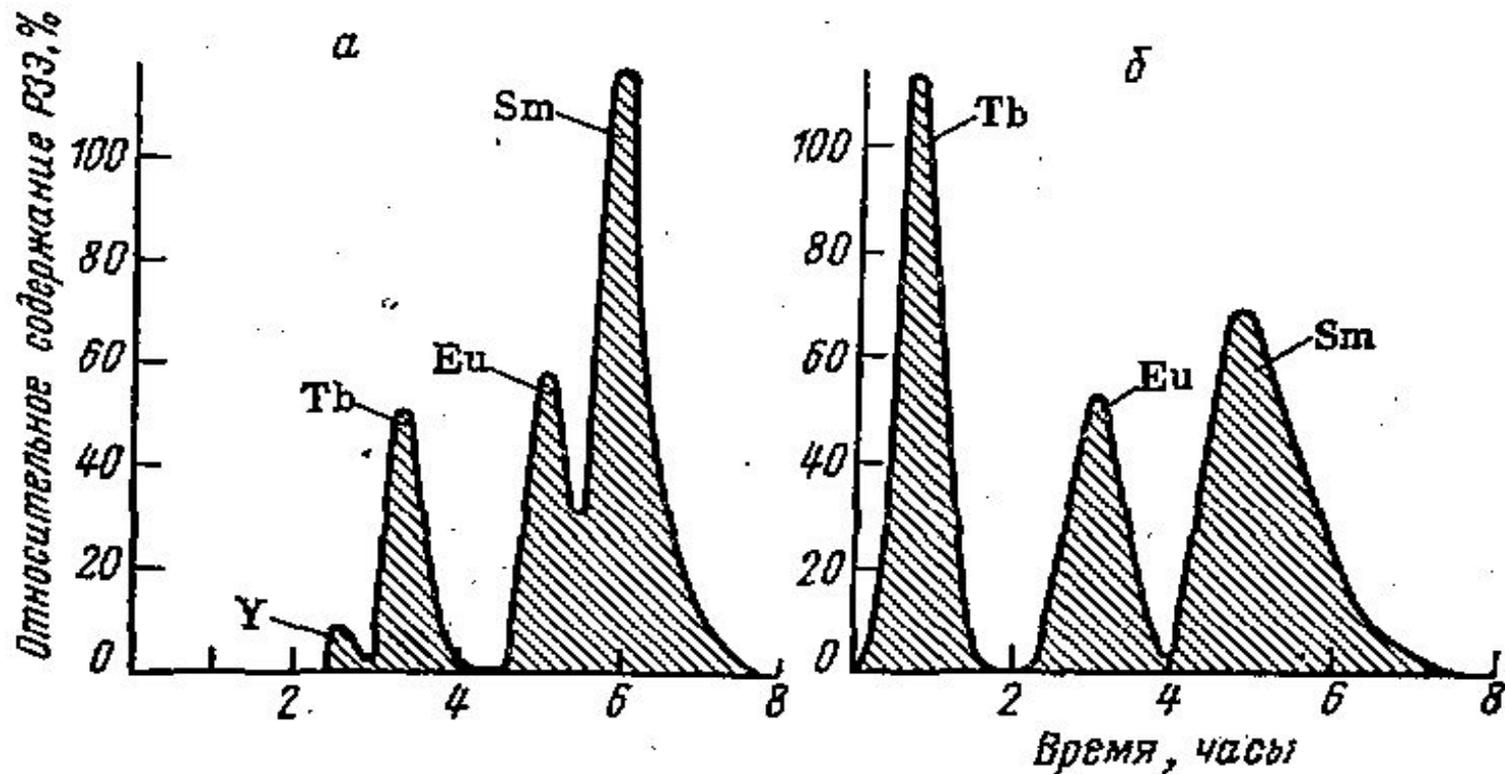


Рис. 30. Кривые вымывания РЗЭ:

Рисунок 9 – Кривые вымывания РЗЭ:

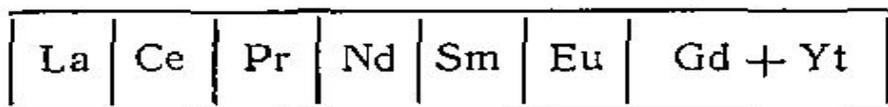
а – 0,5 М раствором лимонной кислоты (рН 3,04); б – раствором ЭДТА (рН 3,62)

ЭКСТРАКЦИЯ

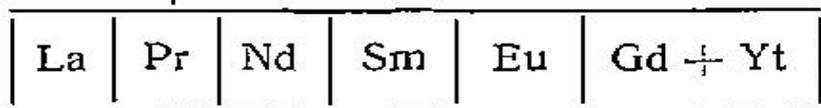
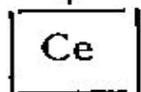
- «+»:
- получение высококачественных соединений
- большая производительность процесса

В качестве экстракторов для разделения РЗЭ чаще всего применяют смесители-отстойники ящичного типа

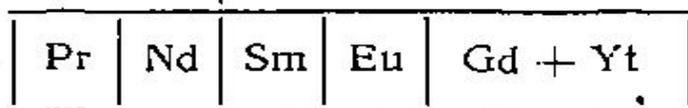
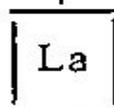
В большинстве известных экстракционных систем коэффициенты разделения (3 соседних РЗЭ, как правило, невелики (1,06—2,5), и для разделения необходимо применять многоступенчатые каскады.



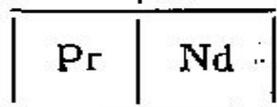
Отделение Ce^{4+}



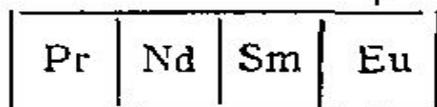
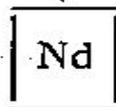
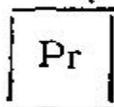
Осаждение (или экстракция)



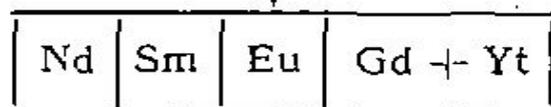
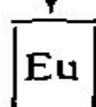
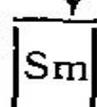
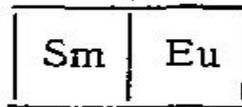
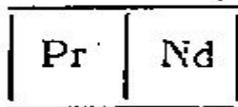
Экстракция



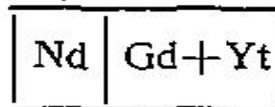
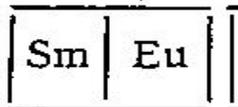
Экстракция, хроматография



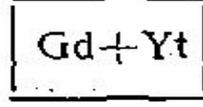
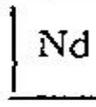
Электролиз

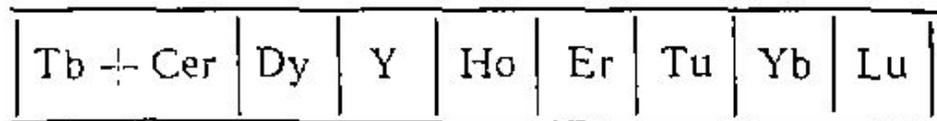


Электролиз

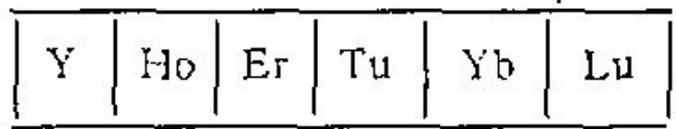
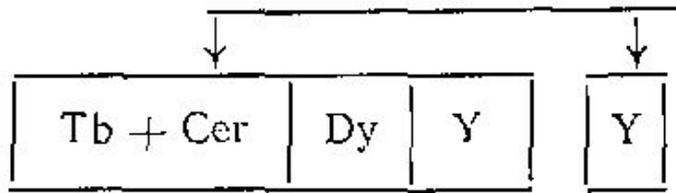


Экстракция, хроматография



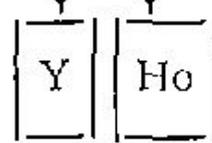
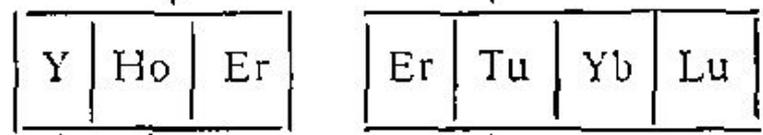
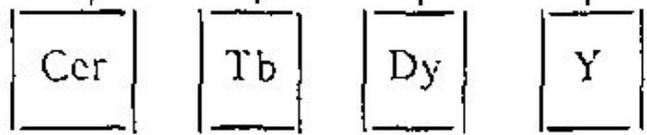


↓
Экстракция

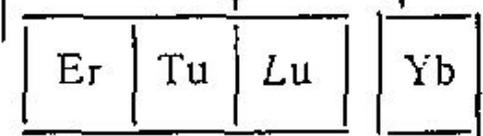


↓
Экстракция, хроматография

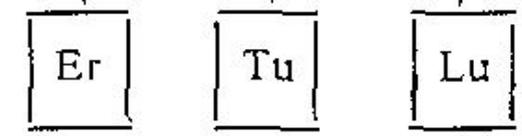
↓
Экстракция, хроматография



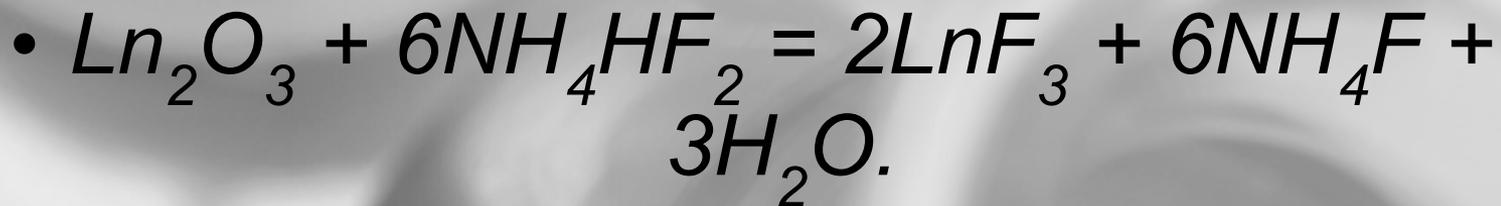
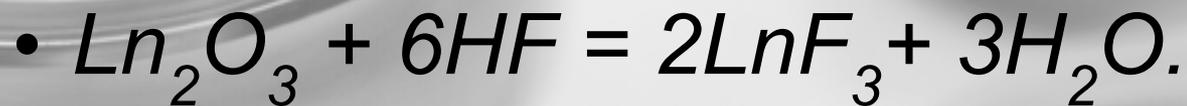
↓
Электролиз



↓
Экстракция, хроматография



ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ



МЕТАЛОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ

- **I группа:** La, Ce, Pr, Nd, мишметалл с $t_{\text{плав.}} \sim 1100^\circ\text{C}$.

У хлоридов повышенная температура кипения и температура плавления и для них более подходящим является электролиз.

- **II группа:** Sm, Eu, Yb, Tm – низкие температуры плавления имеют и образуют устойчивые двухвалентные соединения. Для них используют методы лантантермические и карботермический метод восстановления из оксидов.

- **III группа:** тяжелые РЗМ кроме Yb, Tm. Высокие температуры плавления ($\sim 1400^\circ\text{C}$), голоидные соединения плавятся и кипят при низких температурах, поэтому получают металлы различными методами металлотермии.

КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ

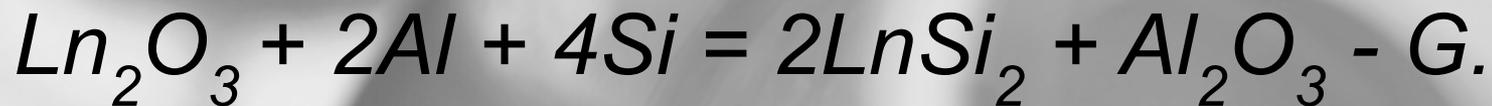
- $Ln_2O_3 + C_{\text{тв.}} = 2LnO + CO\uparrow$
- $Ln_2O + 3C = 2Ln\uparrow_{\text{газ}} + 3CO\uparrow$
(недостаток)
- $Ln_2O_3 + 7C = 2LnC_{2\text{тв}} + 3CO\uparrow$ (избыток)
- $LnC_2 Ln_{\text{газ}} + 2C$

АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ

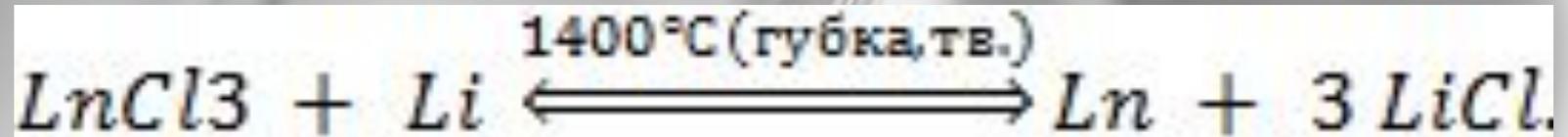
- Термодинамика:



если в шихту ввести Si :



ПОЛУЧЕНИЕ РЗМ ЛИТИЙ ТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ХЛОРИДА



Выход металла в слиток при использовании Na и K на 10% ниже чем Li.

ЛАНТАН ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ

- Sm, Eu, Yb
 $+2La \rightarrow 2Eu \uparrow + Ln_2O_3$ при температуре $1400^\circ C$
- $t_{\text{плав.}}$ La - $920^\circ C$;
Eu - $822^\circ C$
- $t_{\text{.кип.}}$ La - $3469^\circ C$;
Eu - $1597^\circ C$

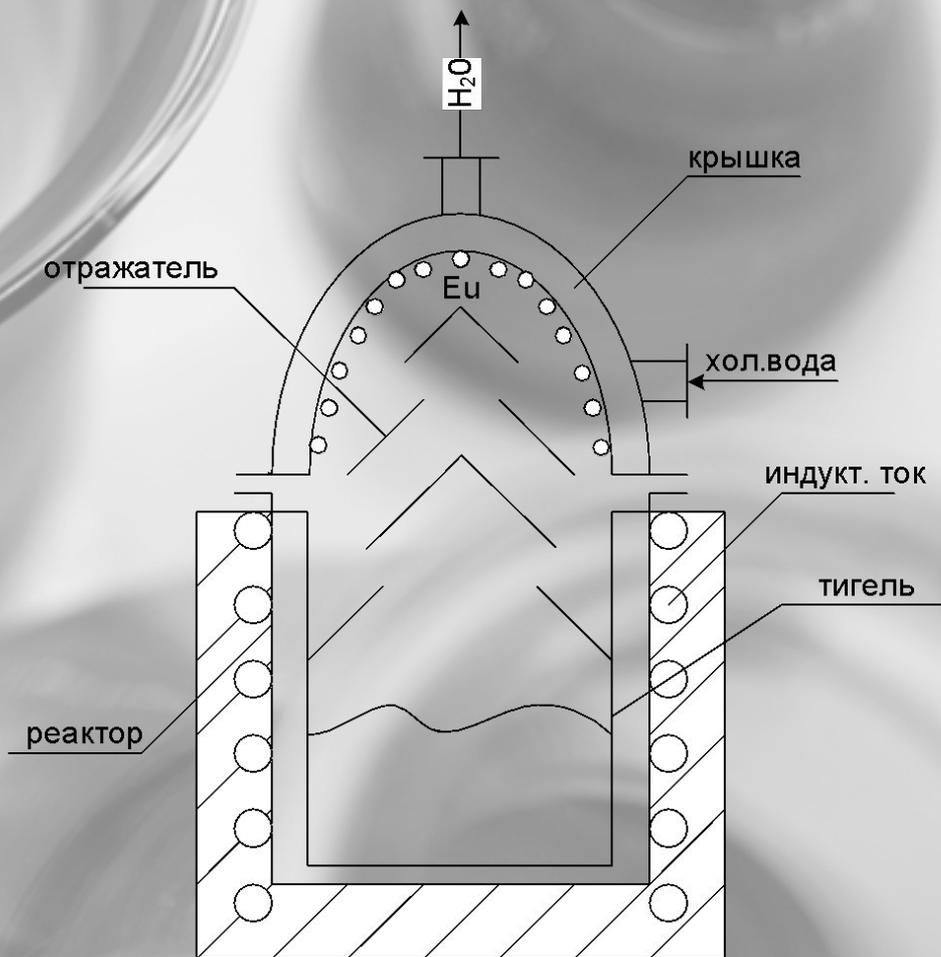
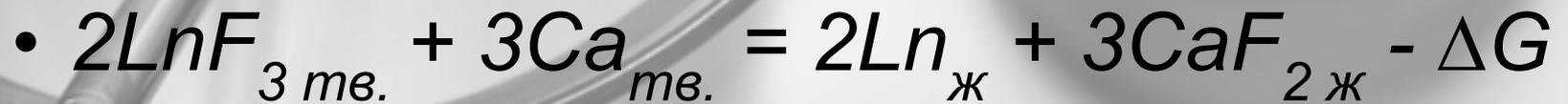


Рисунок 10 – Индукционная печь

КАЛЬЦИЙТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ



- $T = 1700-1800^{\circ}\text{C}$

ПРИМЕНЕНИЕ

Скандий – высокопрочные AlSc сплавы, электроннолучевые трубки;

Иттрий – люминофоры, стекло, сенсоры, радары, лазеры, сверхпроводники;

Лантан – керамика, люминофоры, пигменты аккумулятора;

Церий – поляризующие порошки, катализаторы, мишметаллы;

Празеодим - керамика, стекло, пигменты;

Неодим – постоянные магниты, ик фильтры, лазеры;

Прометий – ядерные батареи;

ПРИМЕНЕНИЕ

Самарий – постоянные магниты, микроволновые фильтры, ядерная промышленность;

Европий – люминофоры;

Тербий – люминофоры;

Диспрозий – керамика, атомная промышленность;

Гольмий – керамика, лазеры;

Эрбий – керамика, стёкла, оптоволоконные лазеры;

Итербий – химическая промышленность, металлургия;

Лютеций – монокристаллические сцинтилляторы;

Тулий – электроннолучевые трубки, визуализация изображения в медиа;

Гадолиний – визуализация изображения в медиа, оптические и магнитные регистраторы, керамика, стёкла, лазеры.



Спасибо за внимание!