
УДК 669.85.86

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ МОНАЦИТ–NaF

© 2021 г. Л. М. Делицын^{а, *}, В. А. Синельщиков^а, Р. В. Кулумбегов^а

^аОбъединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Несмотря на возрастающие потребности в редкоземельной продукции, в России отсутствуют предприятия, перерабатывающие природное сырье и удовлетворяющие запросы промышленности. Основное количество редкоземельных элементов (РЗЭ) > 95% закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское месторождение, в котором содержание РЗЭ составляет от 15 до 40%. Проведено исследование фазовых превращений в расплавах системы монацит–NaF с целью получения данных, которые могут быть использованы в разработке технологии переработки монацитового сырья и редкоземельных руд коры выветривания Томторского месторождения. При плавлении монацитовых руд Томтора образуются два несмешивающихся расплава: силикатный и фосфатно-солевой, в котором концентрируется до 85% РЗЭ. По своим физико-химическим свойствам фосфатно-солевой расплав ликвидационной плавки системы руда–NaF практически идентичен расплаву системы монацит–NaF. В расплаве системы монацит–NaF в результате химических реакций кристаллизуются двойной фосфат – $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$ и фторидофосфат – $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$, которые легко растворяются в слабом растворе азотной кислоты. Из азотно-фосфорнокислых фильтратов получены оксалаты и гидроксиды РЗЭ.

Ключевые слова: солевые расплавы, монацит, ДСК-анализ, двойная соль РЗЭ и Na, фторидофосфат РЗЭ и Na, фторид натрия, кристаллизация, оксалаты РЗЭ, гидроксиды РЗЭ

DOI: 10.31857/S0235010621050029

ВВЕДЕНИЕ

Немалую роль в технологическом развитии страны играют технологии с использованием редкоземельных элементов (РЗЭ). Мировое потребление РЗЭ, которые используются в таких высокотехнологичных отраслях промышленности как радиотехника, робототехника, машиностроение, нефтехимия, металлургия, атомная, военная техника и др., постоянно растет. В РФ основное количество РЗЭ (>95%) закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское месторождение, в котором содержание РЗЭ составляет от 15 до 40% [1]. По содержанию РЗЭ оно не имеет мировых аналогов. Освоение отечественных месторождений и разработка технологии производства РЗЭ сыграет положительную роль в создании собственной редкоземельной промышленности, что отвечает постановлению Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 542 “О внесении изменений в Положение о Правительственной комиссии по импортозамещению”.

Исследование реакций, протекающих между монацитом (LnPO_4) и NaF, является составной частью технологии переработки монацитовых руд. Эти исследования могут

Таблица 1. Содержание карбонатов РЗЭ в концентрате

Карбонаты РЗЭ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
%, мас.	26.1	54.2	5.0	13.0	0.97	0.18	0.15	0.02	0.11	0.27

так же быть использованы при технологии ликвационной плавки редкоземельных руд Томторского месторождения, которое характеризуется низким содержанием Th [1]. В процессе ликвации руды с NaF образуются два несмешивающихся расплава: силикатный и фосфатно-солевой, в котором концентрируются не менее 85% РЗЭ и основная часть фтора [2].

По своим физико-химическим свойствам фосфатно-солевой расплав ликвационной плавки системы руда–NaF практически идентичен расплаву системы монацит–NaF. В связи с этим эксперименты были выполнены на базе синтезированного монацита, который по содержанию РЗЭ близок к природному Томторскому монациту [3]. Руды представляют собой тонкозернистое сырье с большим количеством шламов (50–60%), что делает невозможным использовать традиционные методы обогащения (флотация, магнитная сепарация и т.п.) для получения концентратов РЗЭ (30–40%), пригодных для дальнейшего промышленного извлечения. При использовании операции обесшламливания теряется до 30% РЗЭ, и возрастает стоимость конечной продукции. В настоящее время для вскрытия концентратов РЗЭ используют щелочной или сернокислотный методы [4, 5] с последующим извлечением РЗЭ из полученных растворов экстракцией трибутилфосфатом или методом дробной кристаллизации [6–8]. Однако, кеки, получаемые после щелочного или кислотного вскрытия, отличаются повышенным содержанием PO_4^{3-} . Известны также методы вскрытия и переработки монацита, включающие: *a* – вскрытие измельченного монацита 7–10 М раствором азотной кислоты при температуре 150–250°C и давлении 1.5–2.5 МПа, *б* – вскрытие фосфорной кислотой при температуре от 300 до 550°C [9, 10].

Предлагаемый в данной работе метод плавления монацита с NaF позволяет снизить температуру плавления монацита до ~800°C. Целью исследования является изучение процессов фазовых превращений, протекающих в фосфатно-солевом расплаве, результаты которого могут быть применены в разработке технологии переработки руд Томторского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были использованы синтезированный монацит и химические реактивы: H_3PO_4 (ч. д. а., ООО “Воскресенский завод фосфорных кислот”), карбонаты редкоземельных металлов влажные $Ln_2(CO_3)_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$), (ТУ 1767-009-00545484-2000, лот № 790, ОАО “Соликамский магниевый завод”), HNO_3 (ТУ РБ 500036524.109-2004, ООО “Воскресенский завод фосфорных кислот”), $H_2C_2O_4$ (ООО “РусХим”. 99.78%, вес 1 кг, партия L/18, 12.2018), NaF (ч. д. а., ООО “Группа компаний Химпром”), NH_4OH (ч. д. а., 25%, АО “Новомосковский азот”).

Монацит $LnPO_4$, для многих редкоземельных металлов обнаружены только два устойчивых состояния окисления Ln^{3+} и Ln^{2+} [11], синтезировали из концентрата карбонатов РЗЭ (табл. 1) и H_3PO_4 по следующей методике: 100 г высушенного до постоянного веса концентрата карбонатов перемешивали с 250 мл дистиллированной воды в верхнеприводной мешалке Stegler MB-6 в течение 30 мин до образования однородной пульпы.

К полученной пульпе добавляли 240 мл H_3PO_4 (17.0%) и перемешивали полученную смесь в течение 2 ч в механической мешалке (500 об./мин) при комнатной температу-

ре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой (90–95°C) до полного исчезновения в промывных водах PO_4^{3-} . Осадок высушивали 6 часов при температуре 120°C и затем прокаливали в течение 5 часов при температуре 650°C. По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой монацит моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 6.785 \text{ \AA}$, $b = 7.0162 \text{ \AA}$, $c = 6.467 \text{ \AA}$, $V = 299.48 \text{ \AA}^3$.

EDS анализ материала поверхностей шлифов образцов сплавов монацита с NaF в массовых соотношениях 50/50, 60/40 и 70/30 проводился безэталоным методом на растровом электронном микроскопе NovaNanoSem 650 с использованием системы энергодисперсионного анализа EDAX и кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов. Шлифы были предоставлены с углеродным покрытием.

Анализируемые пробы представляли собой смесь порошков монацита и NaF, которые растирали в яшмовой ступе до классов ≤ 74 мкм в различном массовом соотношении. Экспериментальное изучение системы монацит – NaF, проводили на термоанализаторе STD Q600, который позволяет одновременно проводить термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ. Максимальная температура нагрева составила 1400°C при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере особо чистого азота в платиновых микротиглях. Сложность исследования системы монацит–NaF заключается в большом различии температур плавления и кипения компонентов: для NaF $\tau_{\text{пл}} = 996^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{кип}} = 1705^\circ\text{C}$, для монацита $\tau_{\text{пл}}$ по аналогии с CePO_4 принята в 2045°C. Потеря массы в экспериментах составляла 1.2–2.5 мас. % при температуре до 1200°C, а при температуре выше 1200°C потеря веса увеличивается до 3.0–4.0 мас. %, что недопустимо, поскольку приводит к нарушению состава расплавов. Для удаления NaF сплавы в системе монацит–NaF выщелачивали дистиллированной водой при 20°C, постоянно перемешивая в течение 3 часов в отношении Ж : Тв = 40 : 1. Нерастворимые в воде остатки выщелачивали в 10.0% растворе HNO_3 при 80°C при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. Для повышения растворимости фосфатно-солевого сплава в азотнокислый раствор добавляли 3%-й раствор H_2O_2 . Фильтрат, полученный после обработки фосфатно-солевого расплава HNO_3 (10%) и H_2O_2 (3%), обрабатывали $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (11.1%) при температуре 90°C в течение 2 ч. После 12-часового отстаивания пульпу фильтровали на нутч-фильтре, сушили при 120°C до постоянного веса. Полученный концентрат содержал 65.95% оксалатов РЗЭ. Для доизвлечения РЗЭ фильтрат нейтрализовали 4.5% аммиачным раствором при рН 8.8–9.0 с получением пульпы гидроксидов РЗЭ. После фильтрации, сушки и прокаливания осадка при 650°C был получен концентрат гидроксидов РЗЭ. Выход гидроксидов РЗЭ составил 9.04%.

Для повышения содержания РЗЭ в концентрате оксалатов и гидроксидов концентраты подверглись перечистке методом дробной кристаллизации [7].

Полученные в экспериментах образцы исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV, оснащенного аналитическим спектрометром INCA – Energy 450, и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, идентификация фаз проводилась на основе базы данных Pcpdwin – ICPDS.

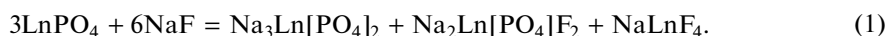
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За счет химических реакций между монацитом и NaF из расплавов кристаллизуются новые кристаллические фазы: двойные фосфаты РЗЭ и Na, фторидофосфаты РЗЭ и Na, двойные фториды РЗЭ и Na.

Таблица 2. Фазовый состав сплавов в зависимости от состава шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Фазовый состав сплавов, мас. %				
	монацит	NaF	монацит	двойной фосфат P3Э	фторидо-фосфат P3Э	NaF	Ce ₂ O ₃ , NaLnF ₄ и пр.
1	50.0	50.0	25.0	18.0	15.0	40.8	1.0
2	60.0	40.0	28.0	22.9	19.9	28.5	0.7
3	63.0	37.0	30.0	24.0	19.6	26.3	0.1
4	70.0	30.0	38.1	23.5	19.8	18.5	0.1

Близость ионных радиусов Na⁺ и Ln³⁺, O²⁻ и F⁻ допускает возможность протекания химических реакций между компонентами с образованием двойных ортофосфатов и фторидофосфатов Ln и Na и двойных фторидов Ln и Na по схематической реакции:



Содержание перечисленных фаз в образцах приведено в табл. 2. В небольшом количестве установлены оксиды и фториды P3Э. На рис. 1 приведена диаграмма монацит–NaF, полученная из анализа ДСК кривых, две из которых в качестве примера приведены в верхней части диаграммы. Компоненты системы полностью взаимнорастворимы в области расплавленного состояния. При температуре 727 ± 2.5°С в системе установлена эвтектика, содержащая, мас. %: 68 монацита и 32 NaF.

Для исследования фазового состава продуктов кристаллизации из расплава, последовательности выделения фаз и их химического состава выбрано 4 точки, положение которых указано на диаграмме монацит–NaF (рис. 1).

Точки 1, 2 и 3 плавил при 900°С, (точка 3 находится рядом с эвтектикой), точку 4 плавил при 1070°С в высокотемпературной области диаграммы. Кристаллизация расплавов, соответствующих точкам 1, 2 и 3, начинается с выделения первичных кристаллов NaF (т. 4, рис. 2), к которым при 800°С присоединяются реакционные фазы – двойной фосфат Na₃Ln[PO₄]₂ (т. 2, рис. 2) и фторидофосфат Na₂Ln[PO₄]F₂ (т. 3, рис. 2), и заканчивается при 732°С в эвтектике. Кроме того, обнаружено присутствие Na₃AlF₇ (т. 1, рис. 2). Кристаллизация расплавов, отвечающих точке 4 на рис. 1, начинается с появления первичных кристаллов монацита; при этом расплав обогащается Na и F и к монациту присоединяются Na₃Ln[PO₄]₂ (т. 1, рис. 3) и Na₂Ln[PO₄]F₂ (т. 2, рис. 3). Заканчивается кристаллизация фаз в эвтектике при 727°С. Таким образом, в системе монацит–NaF в результате химических реакций между монацитом и NaF образуются следующие основные фазы: двойные фосфаты P3Э и Na; фторидофосфаты P3Э и Na и небольшое количество NaLnF₄ (табл. 2).

После растворения в воде полученного сплава в нерастворимых остатках по данным РФА анализа отсутствует NaF. В составе сухих солей после упаривания фильтратов находится только NaF. Проба фенолфталеином на обнаружение в сухих солях Na⁺ показала его отсутствие. Количество фазы, выщелоченное водой, имеет прямолинейный характер, что говорит о выщелачивании из расплавов только фторида натрия. В отличие от щелочного и серноокислотного методов, применяемых в технологии переработки монацита, где применяются высококонцентрированные растворы [6], для извлечения редких земель фосфатно-солевые сплавы, после удаления NaF, были подвергнуты разложению слабым раствором HNO₃ (10%) (табл. 3).

Из расплава, содержащего 63% монацита и 37% NaF, водой было выщелочено 26.3% фторида натрия, который выводится из системы и повторно используется.

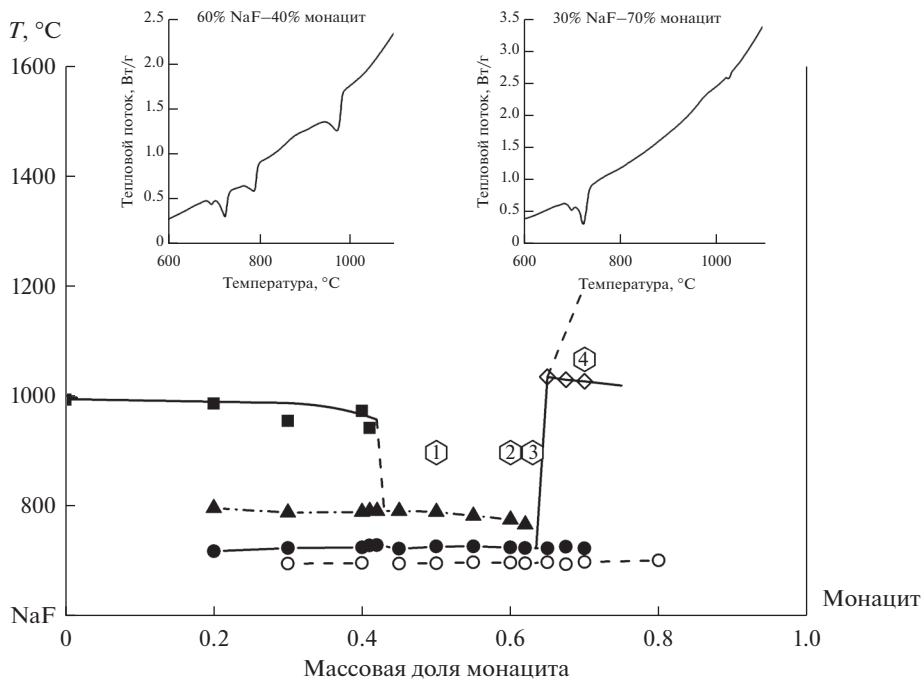


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы монацит–NaF. \diamond – температура разложения монацита; \blacksquare – температура кристаллизации NaF; \blacktriangle – температура кристаллизации $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$; \bullet – температура кристаллизации $\text{Na}_2\text{LnPO}_4\text{F}_2$; \circ – температура кристаллизации NaLnF_4 .

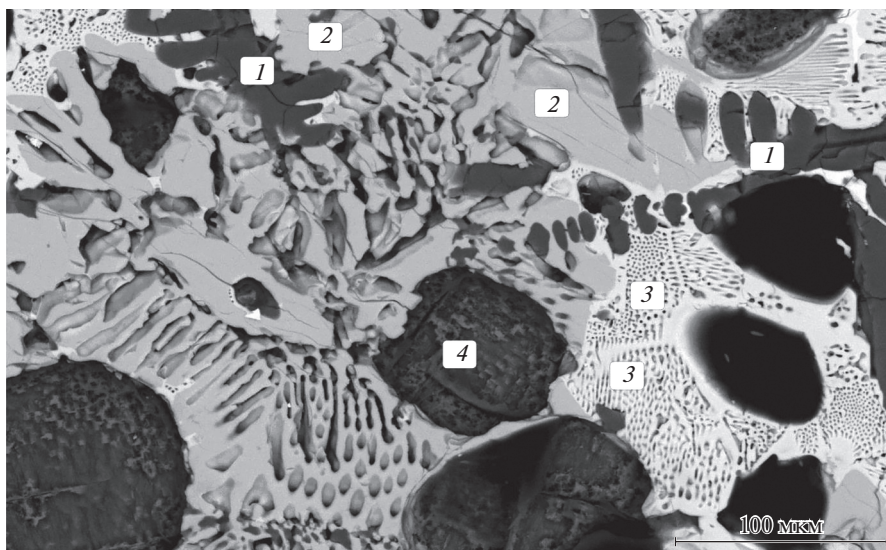


Рис. 2. Кристаллическая структура расплава $50\text{LnPO}_4 + 50\text{NaF}$ (мас. %), изначально содержащего: 1 – Na_3AlF_6 , 2 – $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$, 3 – $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$, 4 – NaF.

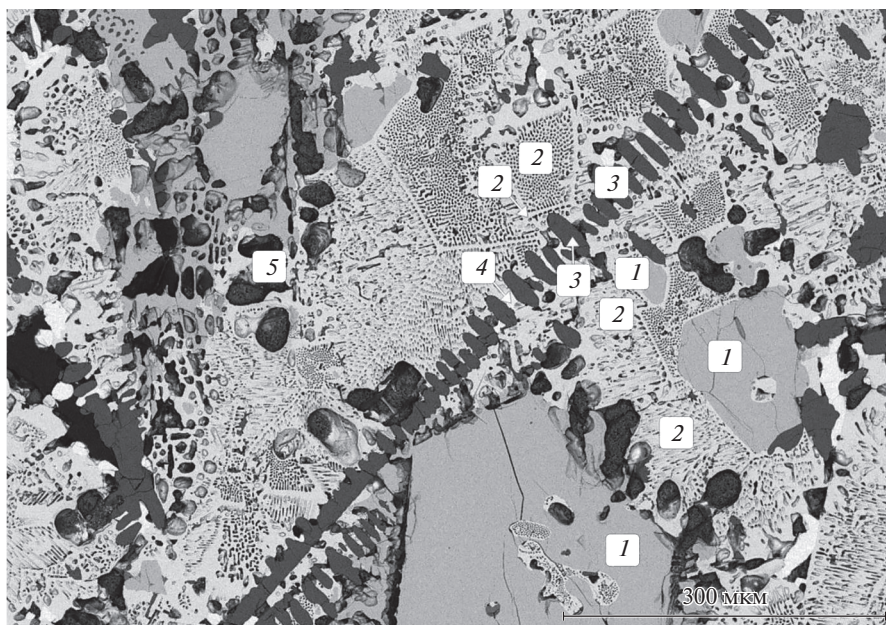


Рис. 3. Кристаллическая структура расплава $70\text{LnPO}_4 + 30\text{NaF}$ (мас. %), изначально содержащего: 1 – $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$, 2 – $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$, 3 – Na_3AlF_6 , 4 – CeO_2 , 5 – NaF.

Оставшиеся 73.7% солей, были растворены в HNO_3 (10%), при этом в раствор (фильтрат) извлекается 59.1% компонентов. Нерастворимый в кислоте остаток согласно РФА представлен фторидами РЗЭ, Ce_2O_3 и монацитом.

В нерастворимых остатках (монацит, Ce_2O_3 и фториды РЗЭ) полностью отсутствуют двойной фосфат $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$ и фторидофосфат $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$. Присутствие монацита, скорее всего, можно объяснить инконгруэнтным разложением сплавов в растворе азотной кислоты. После растворения сплавов в растворе азотной кислоты количество нерастворимого остатка для образцов 1–3 значительно уменьшилось и составило 26.2–30.1%. Для сплава, содержащего 70% монацита, оно немного выше и равно 38.2%.

Известно, что в слабокислой среде добавление H_2O_2 приводит к увеличению растворимости солей РЗЭ [12]. Данные по растворимости сплавов в растворе азотной

Таблица 3. Растворимость сплавов системы монацит–NaF в растворе HNO_3 (10%), 80°C , 2 ч в зависимости от состава шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Растворилось, в H_2O , мас. %	Растворилось, в HNO_3 , мас. %	Нерастворимый в HNO_3 остаток, мас. %	Сумма, %
	монацит	NaF				
1	50	50	40.8	33.0	26.2	100.0
2	60	40	28.5	42.8	28.7	100.0
3	63	37	26.3	43.6	30.1	100.0
4	70	30	18.5	43.3	38.2	100.0

Таблица 4. Растворимость сплавов системы монацит–NaF в HNO₃ (10%) + H₂O₂ (3%), 80°C, 2 ч в зависимости от состава исходной шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Растворилось в H ₂ O, мас. %	Растворилось, в HNO ₃ + H ₂ O ₂ , мас. %	Нерастворимый в HNO ₃ + H ₂ O ₂ остаток, мас. %	Сумма, %
	монацит	NaF				
1	50.0	50.0	40.8	51.5	7.7	100.0
2	60.0	40.0	28.5	67.3	4.2	100.0
3	63.0	37.0	26.3	70.0	3.7	100.0
4	70.0	30.0	18.5	57.6	23.9	100.0

Таблица 5. Распределение основных элементов между фазами в образце 4, (монацита 70% + NaF 30%)

Фаза	Содержание элементов, мас. %									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Na	Al	F	P	Σ C, Si, O
1	–	–	–	–	–	30.9	9.4	42.5	0.4	16.8
2	10.1	8.8	2.6	6.1	–	18.8	–	–	13.4	40.2
3	12.8	13.2	3.0	7.3	–	12.3	–	7.3	8.1	36.0
4	–	–	–	–	–	49.2	–	32.5	–	18.3
5	1.5	58.8	0.4	2.8	–	–	–	–	0.9	35.6

кислоты с добавлением H₂O₂ приведены в табл. 3. В присутствии H₂O₂ растворимость солевого сплава возрастает, а содержание нерастворимых остатков значительно уменьшается. Для сплавов, содержащих 50–63% монацита, содержание нерастворимого остатка составило от 3.7 до 7.7%, т.е. уменьшилось ~ в 7 раз (табл. 4). Примечательно, что при содержании 70% монацита в исходной шихте добавление H₂O₂ привело к увеличению растворимости лишь в ~1.5 раза. Вероятно, данное обстоятельство связано с трансформацией моноклинного монацита в лантаноиды гексагональной структуры LnPO₄ [13].

После растворения водонерастворимых остатков в растворе HNO₃ с добавлением H₂O₂ в кислотонерастворимых остатках остаются те же фазы, что и при растворении в HNO₃, но количество их значительно уменьшается.

Исследование в обратно-рассеянных электронах, чувствительных к среднему атомному номеру, совместно с EDS анализом показало, что на поверхности шлифов присутствуют пять основных образований (рис. 2, 3).

На рис. 2 и 3: 1 – темно-серая фаза, состоящая из отдельных дендритов, длиной в несколько десятков мкм, содержащая преимущественно Al, Na и F; 2 – серая фаза шириной в несколько мкм и длиной до ~60 мкм, содержит все исходные элементы за исключением F⁻; 3 – светло-серая фаза в виде тонкодисперсных “губчатого” вида колоний из дендритов размерами до нескольких мкм, окружающих ямки от выкрошенных в процессе шлифовки частиц и содержащая все исходные элементы; 4 – темные округлые, достигающие в поперечнике ~150–200 мкм кристаллы, обогащенные в основном Na⁺ и F⁻ (рис. 2); 5 – яркие выделения неправильной формы и яркие частицы субмикронных и микронных размеров, содержащие в основном Ce⁴⁺ и O²⁻ с некоторым количеством La, Nd, Pr (рис. 3, т. 4). Распределение РЗЭ между различными фазами представлено в табл. 5.

Расплавы с высоким содержанием фтора являются агрессивными и корродируют стенки керамических тиглей, что приводит к небольшому растворению Al_2O_3 в NaF с образованием криолита Na_3AlF_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в системе монацит–NaF в результате химических реакций между монацитом и NaF образуются следующие, растворимые в слабокислой среде, основные фазы: двойные фосфаты PЗЭ и Na; фторидофосфаты PЗЭ и Na и небольшое количество $NaLnF_4$. Показано, что NaF позволяет снизить температуру плавки системы монацит–NaF до 800°C (температура плавления монацита ~2050°C). Количество фазы, выщелоченное водой, имеет прямолинейный характер, что говорит о выщелачивании из сплавов только фторида натрия. Очевидно, что метод сплавления монацита с NaF может использоваться вместо сернокислотного и щелочного методов переработки монацитовых руд. Потери полезных компонентов при данном методе меньше, чем при традиционных методах (сернокислотный и щелочной). Фосфатно-солевой сплав предлагается обрабатывать раствором азотной и шавелевой кислот с получением оксалатов PЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФФ № 17-08-00583.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ОИВТ РАН Г.А. Сычеву за помощь при проведении ряда экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делицын Л.М. Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах – концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. С. 344–390.
2. Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б., Зиновьев Д.В., Дюбанов В.Г. Переработка продуктов ликвационной плавки руды Томторского месторождения // Металлы. 2019. № 4. С. 10–17.
3. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. 56. № 6. С. 1080–1115.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и катионов натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте // Журн. прикладной химии. 2008. 81. № 1. С. 3–9.
5. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Об извлечении редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология. 2011. 12. № 1. С. 48–58.
6. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018.
7. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск. Изд-во Томского университета, 1961.
8. Черемесина О.В. Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 45–52.
9. Муслимова А.В., Молоков П.Б., Русаков И.Ю., Буйновский А.С. Патент РФ № 2633859. Способ переработки монацита. Оpubл. 18.10.2017, бюл. № 29.
10. Шагалов В.В., Егоров Н.Б., Соболев В.И. Патент РФ № 2620229. Способ вскрытия монацитового концентрата. Оpubл. 23.05.2017.
11. Хохлов В.А., Новоселова А.В., Николаева Е.В., Ткачева О.Ю., Салюлев А.Б. Окислительно-восстановительные реакции в расплавленных электролитах, содержащих хлориды редкоземельных металлов // Электрохимия. 2007. 43. № 8. С. 1010–1016.

12. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. М.: Высшая школа, 1976.
13. Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // *Acta Crystallographica*. 1950. 3. P. 337–340.

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE MELTS OF THE SYSTEM MONACITE–NaF

L. M. Delitsyn¹, V. A. Sinelshchikov¹, R. V. Kulumbegov¹

¹*Joint Institute for High Temperatures of the RAS, Moscow, Russia*

Despite the growing demand for rare-earth products, there are no enterprises in Russia that process natural raw materials and meet the needs of industry. The main amount of rare earth elements (REE) > 95% is purchased abroad, while the unique Tomtorskoye field is located on the territory of the Russian Federation, in which the REE content ranges from 15 to 40%. The study of phase transformations in melts of the monazite–NaF system was carried out in order to obtain data that can be used in the development of technology for processing monazite raw materials and rare earth ores of the weathering crust of the Tomtorskoye field. When melting Tomtor monocyte ores, two immiscible melts are formed: silicate and phosphate-salt, in which up to 85% of REE is concentrated. According to its physical and chemical properties, the phosphate-salt melt of the liquation melting of the ore–NaF system is almost identical to the melt of the monazite–NaF system. In the melt of the monazite–NaF system, as a result of chemical reactions, double phosphate– $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$ and fluoride phosphate – $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$ are crystallized, which are easily dissolved in a weak solution of nitric acid. Oxalates and REE hydroxides were obtained from nitrogen-phosphoric acid filtrates.

Keywords: salt melts, monazite, DSC analysis, double salt of REE and Na, fluoride phosphate of REE and Na, sodium fluoride, crystallization, REE oxalates, REE hydroxides

REFERENCES

1. Delitsyn L.M. Mekhanizm likvatsii v prirodnyh i tekhnologicheskikh silikatno-solevyh rasplavah – koncentratorah redkikh zemel' i niobiya [The mechanism of liquation in natural and technological silicate-salt melts – concentrators of rare earths and niobium]. M.: GEOS, 2018. P. 344–390. [In Russian].
2. Delitsyn L.M., Melent'ev G.B., Zinoveev D.V., Dyubanov V.G. Pererabotka produktov likvatsionnoy plavki rudy Tomtorskogo mestorozhdeniya [Processing of products of liquation smelting of ore from the Tomtor deposit] // *Metally*. 2019. № 4. P. 10–17. [In Russian].
3. Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobrecov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V. Glavnye rudoobrazuyushchie mineraly anomal'no bogatyh rud mestorozhdeniya Tomtor (Arkticheskaya Sibir') [The main ore-forming minerals of anomalously rich ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia)] // *Geologiya i geofizika*. 2015. 56. № 6. P. 1080–1115. [In Russian].
4. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. Vliyaniye sernoy kisloty i kationov natriya na rastvorimost' lantanoidov v fosfornoy kislyote [Effect of sulfuric acid and sodium cations on the solubility of lanthanides in phosphoric acid] // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2008. 81. № 1. P. 3–9. [In Russian].
5. Lokshin E.P., Kalinnikov V.T. Ob izvlechenii redkozemel'nykh elementov pri sernokis-lotnoy pererabotke khibinskogo apatitovogo konsentrata [On the extraction of rare-earth elements in the sulfuric-acid processing of Khibiny apatite concentrate] // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2011. 12. № 1. P. 48–58. [In Russian].
6. Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov [Metallurgy of rare earth metals]. M.: Metallurgiya, 2018. [In Russian].
7. Serebrennikov V.V. Himiya redkozemel'nykh elementov [Chemistry of rare earth elements]. Vol. 2. Tomsk. Izd-vo Tomskogo universiteta. 1961. [In Russian].

8. Cheremesina O.V. Opytno-promyshlennaya ustanovka dlya izvlecheniya soedinenij redkozemel'nykh metallov iz rastvorov fosfornoj kisloty [Pilot plant for the extraction of rare-earth metal compounds from phosphoric acid solutions] // *Cvetnye metally*. 2009. № 12. P. 45–52. [In Russian].
9. Muslimova A.V., Molokov P.B., Rusakov I.Yu., Buinovskiy A.S. RF patent № 2633859. Sposob pererabotki monatsita [Method for processing monazite]. Publ. 18.10.2017, bul. № 29. [In Russian].
10. Shagalov V.V., Egorov N.B., Sobolev V.I. RF patent № 2620229. Sposob vskrytiya mona-tsitovogo kontsentrata [Method for opening monazite concentrate]. Publ. 23.05.2017. [In Russian].
11. Khokhlov V.A., Novoselova A.V., Nikolaeva E.V., Tkacheva O.Yu., Salyulev A.B. Okislitel'no-vosstanovitel'nyye reaktsii v rasplavlennykh elektrolitakh, soderzhashchikh khloridy redkozemel'nykh metallov [Redox reactions in molten electrolytes containing rare-earth metal chlorides] // *Elektrokhimiya*. 2007. **43**. № 8. P. 1010–1016. [In Russian].
12. Bol'shakov K.A. Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh elementov [Chemistry and technology of rare and trace elements]. CH. II. M.: Vysshaya shkola. 1976. P. 112–114. [In Russian].
13. Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // *Acta Crystallographica*. 1950. **3**. P. 337–340.