

УДК 546.41.654.32

СИСТЕМА  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ © 2021 г. Н. Н. Бушуев<sup>1, \*</sup>, А. Н. Егорова<sup>1</sup>, Г. С. Тюльбенджян<sup>1</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Методом твердофазных реакций исследовано взаимодействие  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$  при температурах 600–800°C. С использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа построена фазовая диаграмма системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ . В данной системе не образуется промежуточных соединений и твердых растворов. Двойной сульфат  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  разлагается при температуре 970°C. Эндотермический эффект при температуре 900°C наблюдается во всем концентрационном интервале и относится к линии эвтектики. На ДТА-кривых исходных компонентов –  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$  – этот эффект отсутствует. Максимальная величина указанного эффекта при 900°C отвечает эвтектике, содержащей 70 мол. %  $\text{CaSO}_4$ .

**Ключевые слова:** сульфат кальция, моногидрат сульфата калия-лантана, термогравиметрия, рентгенография, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0002337X21020044

## ВВЕДЕНИЕ

Безводный сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ , а также его кристаллогидратные модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  находят широкое использование в производстве вяжущих и строительных материалов, а также в медицине. Фазовые диаграммы с участием сульфата кальция, например  $\text{CaSO}_4\text{--SrSO}_4$  [1], позволили определить температурные и концентрационные интервалы синтеза материалов для замены суставов и костных тканей [2].

С другой стороны, сульфат кальция используется в качестве абсорбента редкоземельных элементов (РЗЭ) и Sr благодаря изоморфному изовалентному замещению ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  или гетеровалентному замещению по схеме:  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ .

Известно, что в бинарных системах  $\text{CaSO}_4\text{--NaLn}(\text{SO}_4)_2$ , где Ln = La, Ce, Nd, существуют достаточно широкие области гомогенности на основе  $\text{CaSO}_4$  [3–8]. Образование твердого раствора на основе сульфата кальция объясняется гетеровалентным замещением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ln}^{3+}$ , имеющих очень близкие размеры радиусов – 1.02 Å. В литературе отсутствуют сведения о гетеровалентном замещении в структуре безводной модификации  $\text{CaSO}_4$  с участием ионов калия по схеме:  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$ .

Целью настоящей работы является исследование системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$  в широких кон-

центрационном и температурном интервалах и построение ее фазовой диаграммы, а также определение возможности абсорбции РЗЭ в результате гетеровалентного замещения  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$  и образования твердых растворов на основе  $\text{CaSO}_4$ .

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ  
ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовали  $\text{CaSO}_4$  квалификации “х. ч.” и предварительно синтезированный  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ . Двойной сульфат калия-лантана синтезирован из сульфатов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (“х. ч.”) и  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (“х. ч.”) в результате твердофазного взаимодействия. Образцы тщательно смешивали и перетирали в агатовой ступке и далее подвергали отжигу при температуре 550°C в течение 30 ч с промежуточными перетираниями через каждые 5 ч с целью увеличения скорости твердофазных реакций и достижения состояния равновесия.

Рентгенографический анализ выполнен с использованием фокусирующей камеры-монохроматора G-670 (фирма HUBER,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения 0.005° 2θ) и программного комплекса WinXPow (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарной ячейки составляла 0.002 Å. Однофазность полученного соединения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  была рентгенографически подтверждена. В табл. 1

**Таблица 1.** Рентгенографические характеристики  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ 

$d, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$
8.500	9.60	0 1 0
7.025	18.32	1 0 0
5.569	66.89	1 1 0
5.437	10.07	0 0 1
5.253	33.93	$\bar{1}$ 1 0
4.642	30.02	0 $\bar{1}$ 1
4.516	14.62	0 1 1
4.340	21.20	$\bar{1}$ 0 1
4.246	10.09	0 2 0
3.822	20.45	1 1 1
3.783	21.48	1 $\bar{1}$ 1
3.730	5.14	1 2 0
3.501	54.21	2 0 0
3.395	19.60	0 $\bar{2}$ 1
3.302	100.00	0 2 1
3.130	53.83	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1
3.022	8.04	1 2 1
2.984	45.33	1 $\bar{2}$ 1
2.946	35.65	$\bar{1}$ 2 1
2.916	1.45	2 0 1
2.865	1.00	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1
2.785	5.80	2 2 0
2.748	53.38	$\bar{2}$ 1 1
2.731	17.12	2 $\bar{1}$ 1
2.718	46.47	0 0 2
2.612	4.18	0 $\bar{1}$ 2
2.565	14.30	0 1 2
2.541	10.84	0 $\bar{3}$ 1
2.514	15.29	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1
2.478	17.50	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2
2.440	24.98	2 2 1
2.412	2.60	$\bar{1}$ 1 2
2.368	5.03	2 $\bar{2}$ 1
2.360	3.87	$\bar{2}$ 2 1
2.344	1.86	1 $\bar{3}$ 1
2.320	15.48	0 $\bar{2}$ 2
2.306	5.64	$\bar{1}$ 3 1
2.266	9.49	2 3 0
2.236	3.37	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 2
2.169	13.67	1 $\bar{2}$ 2
2.160	13.90	1 2 2
2.139	21.35	$\bar{2}$ 3 0
2.128	21.72	2 0 2
2.065	56.57	$\bar{3}$ 1 1
2.054	12.50	2 $\bar{1}$ 2
1.9959	36.63	0 $\bar{4}$ 1
1.9821	15.61	$\bar{3}$ $\bar{2}$ 1

приведены рентгенографические характеристики синтезированного  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ . Параметры триклинной элементарной ячейки:  $a = 7.027(2) \text{ Å}$ ,  $b = 8.498(2) \text{ Å}$ ,  $c = 5.436(1) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 91.76(2)^\circ$ ,  $\beta = 91.34(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86.57(2)^\circ$ ,  $V = 322.8(2) \text{ Å}^3$ .

Образцы  $\text{CaSO}_4$  и синтезированного  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  с шагом 10 мол. % тщательно перетирали и подвергали отжигу при температуре 750–800°C в течение 30 ч с промежуточными перетираниями через каждые 10 ч с целью достижения состояния равновесия. Рентгенофазовый анализ образцов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ , отожженных при температуре 800°C, не показал образования каких-либо промежуточных соединений или твердых растворов на основе  $\text{CaSO}_4$ . Термогравиметрический анализ выполнен с использованием аппарата Netzsch STA 409 PC (скорость нагревания 10°C/мин).

В результате выполненных исследований впервые построена фазовая диаграмма  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$  (рис. 1).

Двойной сульфат  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  разлагается при температуре 970°C с выделением оксидов  $\text{SO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Эндотермические эффекты разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  при температуре 970°C в концентрационной области 100–50 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  отмечены на линии его разложения (рис. 1). Сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  плавится с разложением при температуре 1450°C и претерпевает полиморфное превращение при 1200°C. Эндотермический эффект при температуре 900°C наблюдается на кривых нагревания во всем концентрационном интервале и относится к линии эвтектики. На ДТА-кривых исходных образцов  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$  эндотермический эффект при температуре 900°C отсутствует. Максимальная величина эндотермического эффекта эвтектики отвечает составу 70 мол. %  $\text{CaSO}_4$ .

В результате разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  система превращается в многокомпонентную, поэтому ее нельзя рассматривать как бинарную выше температуры разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  – при 970°C. Разложение двойного сульфата  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  с выделением  $\text{SO}_3$  и образованием  $\text{La}_2\text{O}_3$  может носить достаточно сложный характер и в настоящей работе не рассматривается.

Образующийся оксид лантана способствует разложению  $\text{CaSO}_4$ , особенно выше температуры полиморфного превращения сульфата кальция при 1200°C. Взаимодействие оксида лантана с сульфатом кальция носит сложный характер и может протекать через стадию образования метастабильного оксисульфата кальция  $\text{CaO} \cdot \text{CaSO}_4$  переменного состава на основе твердого раствора высокотемпературной кубической модификации  $\alpha\text{-CaSO}_4$  [3, 8].

Взаимодействие оксида кальция с оксидом лантана исследовано в работах [9, 10]. Установлено, что в результате высокотемпературной обработки CaO (при 1650°C) в присутствии La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параметры кристаллической решетки CaO заметно возрастают в результате образования твердого раствора. Можно сделать вывод, что оксид лантана, взаимодействуя с сульфатом кальция при высоких температурах, может способствовать снижению температуры разложения CaSO<sub>4</sub> с образованием оксида кальция CaO. В результате последующего взаимодействия оксида кальция с оксидом лантана образуется твердый раствор CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Влияние оксида лантана на разложение солей кальция может носить и другой характер. Например, в работе [11] установлено, что оксид лантана способствует снижению температуры разложения карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> с 875 до 736°C, что имеет значение в технологии получения CaO.

В работе [3] установлено, что в системе NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> образуются два промежуточных соединения составов 4 : 1 и 2 : 3 и широкая область (100–80 мол. % CaSO<sub>4</sub>) твердых растворов на основе сульфата кальция. Тройной сульфат состава NaLa<sub>4</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> существует в узком температурном интервале: образуется при 800°C и разлагается в твердой фазе при 900°C. Тройной сульфат состава Na<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> более устойчив, разлагается при температуре 1125°C и имеет структуру, производную от структуры CaSO<sub>4</sub>.

В результате выполненного исследования можно сделать вывод, что в системе KLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> в отличие от системы NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> не образуется никаких промежуточных соединений или твердых растворов на основе структуры безводной и нерастворимой модификации CaSO<sub>4</sub>, что исключает возможность изоморфного включения лантана по схеме гетеровалентного замещения: 2Ca<sup>2+</sup> → K<sup>+</sup> + La<sup>3+</sup>.

В противоположность данному исследованию с участием ионов калия более ранние исследования с участием ионов натрия на примере безводных систем NaLn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> [3–8], а также аналогичных кристаллогидратных систем NaLn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O–CaSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O (Ln = La, Ce, Nd) [7, 8, 12] свидетельствуют о наличии широких областей твердых растворов с включением РЗЭ в кристаллическую структуру как CaSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O при низких температурах, так и CaSO<sub>4</sub> при высоких температурах (600–800°C).

Хорошо известно, что щелочные металлы, в том числе и калий, способствуют кристаллизации сульфата лантана на поверхности кристаллов CaSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O. Природа этого явления еще недостаточно изучена. Однако можно с уверенностью предполагать, что использование дешевого абсорбента с участием чистого, не содержащего на-

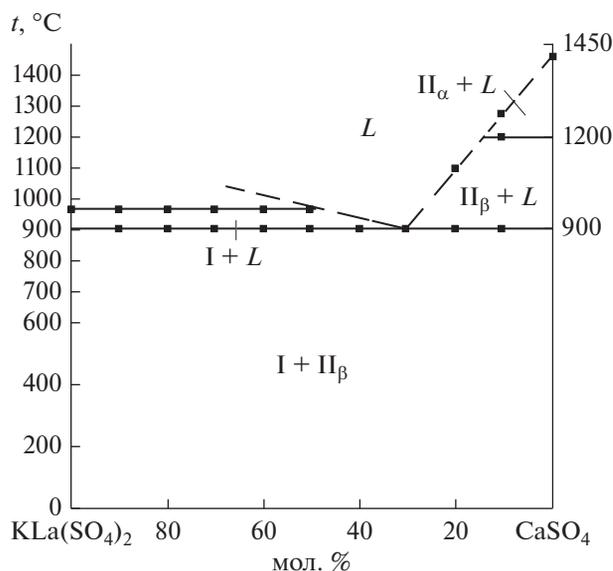


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub>: I – KLn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, II<sub>β</sub> – β-CaSO<sub>4</sub>, II<sub>α</sub> – α-CaSO<sub>4</sub> (пунктир – линия ликвидуса).

трий, CaSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O, и сульфата калия может привести к успешной абсорбции лантана и его десорбции после термической обработки при температуре 600–800°C.

Сульфат кальция CaSO<sub>4</sub> переходит в нерастворимую модификацию выше 600°C [13]. Двойной сульфат KLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а также сульфат калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеют существенно более высокую растворимость, чем безводный β-CaSO<sub>4</sub>, что может способствовать отделению РЗЭ от нерастворимой β-модификации сульфата кальция.

Полученные результаты могут быть полезны как при разработке технологии извлечения РЗЭ с использованием дешевого абсорбента CaSO<sub>4</sub>, так и при его переработке с получением строительного материала в виде сульфата, оксида или гидроксида кальция.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушув Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В. Система CaSO<sub>4</sub>–SrSO<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 531–534.
2. Ying-Cen Chen, Pei-Yi Hsu, W. Tuan, Po-Liang Lai. From Phase Diagram to the Design of Strontium-Containing Carrier // J. Asian Ceram. Soc. Published online: 05 Jun 2020. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1774972>
3. Бушув Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н. Исследование системы NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 179–183.

4. Бушуев Н.Н., Ефремов О.Н., Тавровская А.Я. Система  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$  // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 743–746.
5. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. Система  $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$  // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2420–2422.
6. Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А. Исследование систем  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ , Ln – La, Ce, Nd // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 167–171.
7. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 36 с.
8. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
9. Zhang H., Zhao H., Chen J., Li J., Yu J., Nie J. Defect Study of  $\text{MgO--CaO}$  Material Doped with  $\text{CeO}_2$  // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 2013. P. 5. ID 673786.
10. Ghoneim N.M., Mandour M.A., Serry M.A. Sintering of Lime Doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  // Ceram. Int. 1989. V. 15. № 6. P. 357–362.
11. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179.
12. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуре кристаллогидратов сульфата кальция // ЖПХ. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153–2158.
13. Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. Фазовые переходы при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469–2476.