

УДК 546.41.654.32

СИСТЕМА $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ © 2021 г. Н. Н. Бушуев^{1, *}, А. Н. Егорова¹, Г. С. Тюльбенджян¹¹Российский 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 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 CaSO_4 – этот эффект отсутствует. Максимальная величина указанного эффекта при 900°C отвечает эвтектике, содержащей 70 мол. % CaSO_4 .

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

DOI: 10.31857/S0002337X21020044

ВВЕДЕНИЕ

Безводный сульфат кальция 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 ионообменному замещению ионов Ca^{2+} на 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 CaSO_4 [3–8]. Образование твердого раствора на основе сульфата кальция объясняется гетеровалентным замещением ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ и Ln^{3+} , имеющих очень близкие размеры радиусов – 1.02 Å. В литературе отсутствуют сведения о гетеровалентном замещении в структуре безводной модификации 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 CaSO_4 .

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовали CaSO_4 квалификации “х. ч.” и предварительно синтезированный $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. Двойной сульфат калия-лантана синтезирован из сульфатов K_2SO_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 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 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 SO_3 , La_2O_3 и K_2SO_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 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 CaSO_4 эндотермический эффект при температуре 900°C отсутствует. Максимальная величина эндотермического эффекта эвтектики отвечает составу 70 мол. % 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 SO_3 и образованием La_2O_3 может носить достаточно сложный характер и в настоящей работе не рассматривается.

Образующийся оксид лантана способствует разложению 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 La₂O₃ 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 CaSO₄ с образованием оксида кальция CaO. В результате последующего взаимодействия оксида кальция с оксидом лантана образуется твердый раствор CaO–La₂O₃. 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 CaCO₃ с 875 до 736°C, что имеет значение в технологии получения CaO.

В работе [3] установлено, что в системе NaLa(SO₄)₂–CaSO₄ образуются два промежуточных соединения составов 4 : 1 и 2 : 3 и широкая область (100–80 мол. % CaSO₄) твердых растворов на основе сульфата кальция. Тройной сульфат состава NaLa₄Ca(SO₄)₉ существует в узком температурном интервале: образуется при 800°C и разлагается в твердой фазе при 900°C. Тройной сульфат состава Na₂La₂Ca₃(SO₄)₇ более устойчив, разлагается при температуре 1125°C и имеет структуру, производную от структуры CaSO₄.

В результате выполненного исследования можно сделать вывод, что в системе KLa(SO₄)₂–CaSO₄ в отличие от системы NaLa(SO₄)₂–CaSO₄ не образуется никаких промежуточных соединений или твердых растворов на основе структуры безводной и нерастворимой модификации CaSO₄, что исключает возможность изоморфного включения лантана по схеме гетеровалентного замещения: 2Ca²⁺ → K⁺ + La³⁺.

В противоположность данному исследованию с участием ионов калия более ранние исследования с участием ионов натрия на примере безводных систем NaLn(SO₄)₂–CaSO₄ [3–8], а также аналогичных кристаллогидратных систем NaLn(SO₄)₂ · H₂O–CaSO₄ · 0.5H₂O (Ln = La, Ce, Nd) [7, 8, 12] свидетельствуют о наличии широких областей твердых растворов с включением РЗЭ в кристаллическую структуру как CaSO₄ · 0.5H₂O при низких температурах, так и CaSO₄ при высоких температурах (600–800°C).

Хорошо известно, что щелочные металлы, в том числе и калий, способствуют кристаллизации сульфата лантана на поверхности кристаллов CaSO₄ · 0.5H₂O. Природа этого явления еще недостаточно изучена. Однако можно с уверенностью предполагать, что использование дешевого абсорбента с участием чистого, не содержащего на-

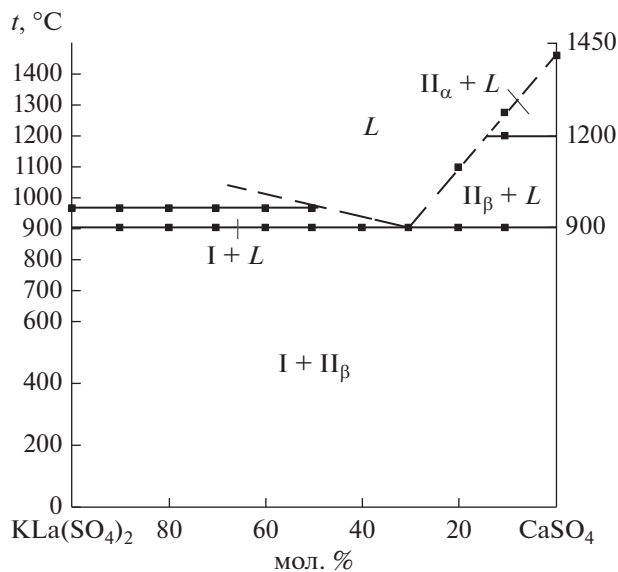


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KLa(SO₄)₂–CaSO₄: I – KLn(SO₄)₂, II_β – β-CaSO₄, II_α – α-CaSO₄ (пунктир – линия ликвидуса).

трий, CaSO₄ · 0.5H₂O, и сульфата калия может привести к успешной абсорбции лантана и его десорбции после термической обработки при температуре 600–800°C.

Сульфат кальция CaSO₄ переходит в нерастворимую модификацию выше 600°C [13]. Двойной сульфат KLa(SO₄)₂, а также сульфат калия K₂SO₄ имеют существенно более высокую растворимость, чем безводный β-CaSO₄, 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 CaSO₄, 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 CaSO₄–SrSO₄ // 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(SO₄)₂–CaSO₄ // 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 MgO--CaO Material Doped with 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 La_2O_3 and 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.