

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.123.61:546.226.32'83'

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ
 $Zr(SO_4)_2-K_2SO_4-H_2SO_4(10\%)-H_2O$ ПРИ 25°C[#]

© 2019 г. Г. С. Скиба^{1, *}, Г. В. Пономаренко², В. Я. Кузнецов¹, М. П. Рыськина¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

²Мурманский государственный технический университет, ул. Спортивная, 13, Мурманск, 183010 Россия

*E-mail: skiba@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 07.02.2019 г.

После доработки 18.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Изучена растворимость соединений, образующихся в системе $Zr(SO_4)_2-K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ в разрезе 10 мас. % H_2SO_4 в изотермических условиях при 25°C в сечениях с постоянным содержанием растворителя ($H_2O + H_2SO_4$) 60 мас. %. Равновесие в системе устанавливалось в течение 16 ч при непрерывном перемешивании. В этом разрезе равновесные твердые фазы представлены соединениями: $K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ и $\beta-K_2SO_4$. Выделенные соединения изучены методами рентгенофазового, кристаллооптического, термографического анализа и ИК-спектроскопии. Установлено значительное снижение растворимости соединений сульфатов калия и циркония по сравнению с соединениями натрия и циркония. Результаты имеют практическое значение для сернокислотной переработки эвдиалита – цирконийсодержащего минерала, запасы которого имеются на Кольском полуострове.

Ключевые слова: водно-солевые системы, смешанный растворитель, растворимость, сульфаты, сульфатоцирконаты калия, термические свойства, дифрактограммы, ИК-спектры

DOI: 10.1134/S0044457X19090204

ВВЕДЕНИЕ

Выбор объекта исследований связан с перспективностью переработки эвдиалита – цирконийсодержащего минерала, огромные запасы которого располагаются на Кольском полуострове в Ловозерском районе [1, 2]. Минерал $Na_{12}Ca_6Fe_3Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{24}(OH)_3]_2$ содержит также стронций, калий и группу РЗЭ с высоким содержанием тяжелых элементов (Tb–Lu). Общее содержание РЗЭ в эвдиалитовом концентрате составляет ~2%, но доля наиболее ценных элементов средней и тяжелой групп, отнесенных в большинстве высокоразвитых стран к “критическим” материалам [3–5], достигает 50%. При извлечении всех ценных компонентов, включая диоксид кремния, переработка эвдиалита может быть экономически эффективной.

Разрабатываются различные кислотные методы его переработки [6–13]. Из-за высокого содержания кремния в эвдиалите большое внимание уделяется изучению процесса вскрытия эвдиалита серной кислотой, которая, как известно, хорошо коа-

гулирует гели кремниевой кислоты [14]. К преимуществам сернокислотного вскрытия относятся также доступность реагента и простота обезвреживания сбросных растворов, возможность получения пригодных к дальнейшей переработке устойчивых растворов, невысокая летучесть, отделение вместе с нерастворимым осадком некоторых балластных компонентов. Для изучения процессов выщелачивания циркония и снижения его потерь с кремнеземным осадком необходимо знать растворимость двойных солей циркония и щелочных металлов. Ранее были получены данные по растворимости в системе $Zr(SO_4)_2-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ в разрезе 10 мас. % H_2SO_4 [15].

Исследование многокомпонентных систем, содержащих цирконий, осложнено многообразием его соединений в кислых средах. Важно знать растворимость соединений циркония в растворах 10–20%-ной H_2SO_4 , что связано с остаточной кислотностью растворов после вскрытия эвдиалита и отделения кремнеземного остатка. В литературе имеются данные по свойствам некоторых сульфатоцирконатов, полученных препаративными методами [16]. В работах [17, 18] приведены дополнительные данные по свойствам сульфато-

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X19090204

цирконатов, а также по растворимости в системе $ZrO_2-SO_3-KCl-H_2O$ при $20^\circ C$, при этом определено содержание в жидких фазах циркония и сульфат-иона и нет данных по содержанию калия. В работе [19] приведены результаты изучения системы $ZrO_2-H_2SO_4-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ при $75^\circ C$.

Цель работы – изучение взаимодействия сульфатов калия и циркония в растворах 10%-ной серной кислоты, определение растворимости, изучение свойств образующихся соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения растворимости в системе готовили серии исходных смесей, расположенных в разрезе 10% H_2SO_4 , в сечении с постоянной концентрацией растворителя. В качестве исходных веществ использовали реактивы марки “х. ч.”: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, безводный K_2SO_4 , серную кислоту и дистиллированную воду. Рассчитанные навески солей взвешивали на аналитических весах с точностью 0.0001 г. Необходимое количество кислоты отмеряли с помощью микробюретки.

Исследования проводили в изотермических условиях при постоянном перемешивании водно-солевой смеси, помещенной в герметичные фторопластовые сосуды специальной конструкции [20]. Герметизацию сосудов обеспечивало применение резинового сальфона, закрепленного на трубчатой мешалке и вкладыше, уплотненном резиновой прокладкой, системой гаек и прижимной втулкой.

Фторопластовые сосуды выдерживали в термостате, обеспечивающем постоянную температуру $25 \pm 0.1^\circ C$. Термостат снабжен двумя мешалками для перемешивания термостатируемой жидкости, нагревателем, реле, контактным термометром, крышкой и стойками для крепления приводов к мешалкам, обеспечивающим перемешивание одновременно в десяти сосудах.

Время установления равновесия в системе определяли путем анализа последовательно отобранных проб жидкой фазы. Содержание диоксида циркония находили весовым методом по массе остатка, полученного после упаривания равновесных жидких фаз, прокаливания при $950^\circ C$ и отмывания водой растворимого сульфата калия. Равновесие в системе при постоянном перемешивании достигалось за 16 ч.

Равновесные твердые фазы подсушивали при комнатной температуре и исследовали различными физико-химическими методами: термографическим, кристаллооптическим, рентгенофазовым и ИК- спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации соединений использовали

базу данных Международного Центра дифракционных данных ICDD-2002.

Термографический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch. Навески помещали в корундовые тигли, скорость нагревания в токе неосушенного аргона составляла 10 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet 6700.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена зависимость содержания диоксида циркония и сульфата калия в равновесных жидких фазах в разрезе 10 мас. % H_2SO_4 от солевого состава исходных смесей в сечениях с постоянным содержанием растворителя ($H_2O + H_2SO_4$) 60 мас. %. Данные по составу исходных смесей и равновесных фаз приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что областям различных фазовых равновесий соответствуют сильно различающиеся значения растворимости циркония.

Область четырехфазного равновесия реализуется при соотношении исходных солей $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = 2 : 8$. Состав эвтонического раствора, мас. %: $ZrO_2 - 0.37$, $K_2SO_4 - 18.90$, ($H_2SO_4 + H_2O$) – 80.73.

Используя данные по растворимости, полученные ранее в системе $Zr(SO_4)_2-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ при $25^\circ C$ в разрезе 10 мас. % H_2SO_4 [15], можно сравнить влияние щелочного металла на растворимость соединений циркония (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что в системе, содержащей K_2SO_4 , значения растворимости значительно ниже, чем в системе с Na_2SO_4 . Аналогичная зависимость уменьшения растворимости наблюдается для алюмощелочных квасцов в ряду от натрия к цезию.

В области высоких концентраций циркония разрез проходит через область эвтонических растворов, насыщенных соединениями $K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (I) (№ 73-634 в базе ICDD-2002) и $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II) (№ 77-674). Соединение II образуется при соотношении в исходной смеси $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = (8 : 2) - (2 : 8)$, причем образующиеся равновесные твердые фазы являются многофазными. Только при соотношении в исходной смеси $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = 5 : 5$ образуются одна фаза соединения II. В области меньших концентраций циркония имеется область эвтонических растворов, насыщенных соединениями II и $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ (III) (№ 21-722).

Свойства соединения $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II)

По результатам кристаллооптического анализа, соединение II представлено, как правило,

Таблица 1. Составы исходных и равновесных фаз в системе $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ при 25°C, разрез 10%-ной H_2SO_4

№ состава	Состав исходной смеси, мас. %			Содержание в жидкой фазе, мас. %			Состав твердых фаз
	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	K_2SO_4	$(H_2SO_4 + H_2O)$	ZrO_2	K_2SO_4	$(H_2SO_4 + H_2O)$	
1	40	0	60	12.56	0.00	87.44	—
2	36	4	60	10.40	3.01	86.59	Рентгеноаморфное соединение
3	32	8	60	8.62	2.25	89.13	$K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
4	28	12	60	5.78	3.65	90.57	$K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
5	24	16	60	4.20	5.75	90.05	$K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
6	20	20	60	3.22	7.11	89.67	$K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$
7	16	24	60	0.86	9.15	89.99	$K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$
8	12	28	60	0.78	9.53	89.69	$K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$
9	8	32	60	0.37	18.90	80.73	$K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O + K_2SO_4$
10	0	40	60	0.00	18.44	81.56	K_2SO_4

Таблица 2. Сравнение влияния щелочного элемента на растворимость, мас. %

№ состава	Соотношение солей в исходной смеси		Содержание в жидкой фазе		Содержание в жидкой фазе	
	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$K_2SO_4(Na_2SO_4)$	ZrO_2	K_2SO_4	ZrO_2	Na_2SO_4
4	7	3	5.78	3.65	8.39	15.16
5	6	4	4.20	5.75	6.38	16.05
6	5	5	3.22	7.11	5.30	18.02
7	4	6	0.86	9.15	2.73	24.31
8	3	7	0.78	9.53	3.08	26.55
9	2	8	0.37	18.90	1.92	31.33
11	0	10	0.00	18.44	0.00	28.16

в радиально-лучистых сростках. Погасание часто волнистое, характерное обычно для физически деформированных (напряженных) кристаллов.

Микрофотографии соединения II сделаны с помощью поляризационного микроскопа Leica

DM 2500P в проходящем и отраженном свете (рис. 1). Видно, что кристаллы обладают двулучепреломлением, т.е. являются анизотропными.

На рис. S1 приведена дифрактограмма с нанесенными значениями межплоскостных расстояний, на рис. 2 – ИК-спектр соединения II.

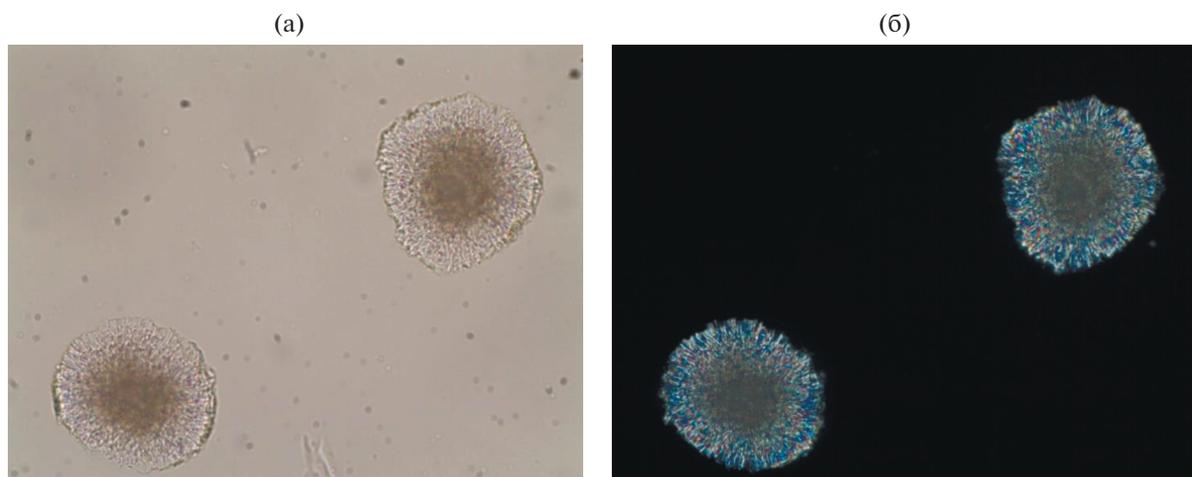


Рис. 1. Микрофотографии округлых радиально-лучистых образований $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$: а – в проходящем свете, б – в скрещенных николях.

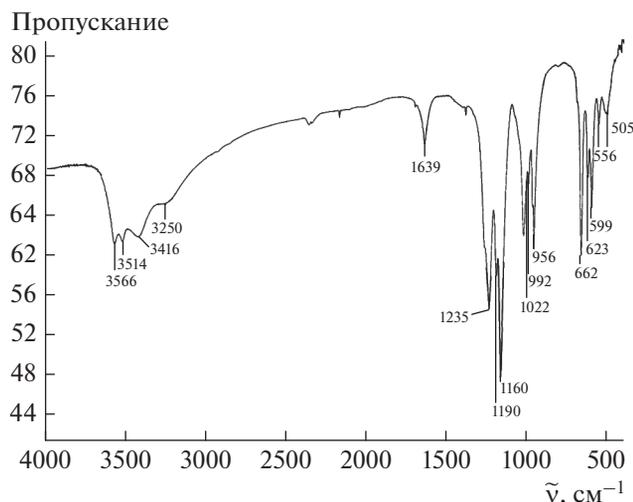


Рис. 2. ИК-спектр округлых радиально-лучистых образований соединения $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II).

В области валентных колебаний SO_4^{2-} -группы в спектре наблюдается снятие вырождения трижды вырожденной полосы поглощения колебания ν_3 (1160, 1190 и 1235 cm^{-1}), свидетельствующее о понижении симметрии сульфатного полиэдра. Полносимметричная полоса поглощения ν_1 (992, 1022 cm^{-1}) является синглетной, следовательно, сульфатные группы в этом соединении, по крайней мере, двух типов.

Рассмотрение валентных колебаний, связанных с водородом, приводит к выводу о наличии в этом соединении полос поглощения воды (3250 и 3416 cm^{-1}), образующей водородные связи либо координированной цирконием. Низкочастотные полосы поглощения, вероятно, относятся к валентным колебаниям O–H-групп. В этом соединении имеется один тип воды, о чем свидетельствует синглетная полоса поглощения в области деформационных колебаний воды при 1639 cm^{-1} [16].

Результаты термических исследований соединения II, полученного при соотношении в исходной смеси $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = 5 : 5$, приведены на рис. 3.

Эндотермический эффект при температуре 149.2°C вызван удалением воды. Судя по потерям массы, $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ теряет воду в два этапа.

Эндотермический эффект при 757.0°C обусловлен разрывом связи Zr– SO_4 и одновременным удалением SO_3 .

Изучение соединений $K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (I) и $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II)

Эти соединения образуются в системе при соотношении в исходной смеси $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = (8 : 2) - (6 : 4)$. Фазы индивидуально не раскристаллизованы, наблюдаются поликристаллические образования без какого-либо определенного

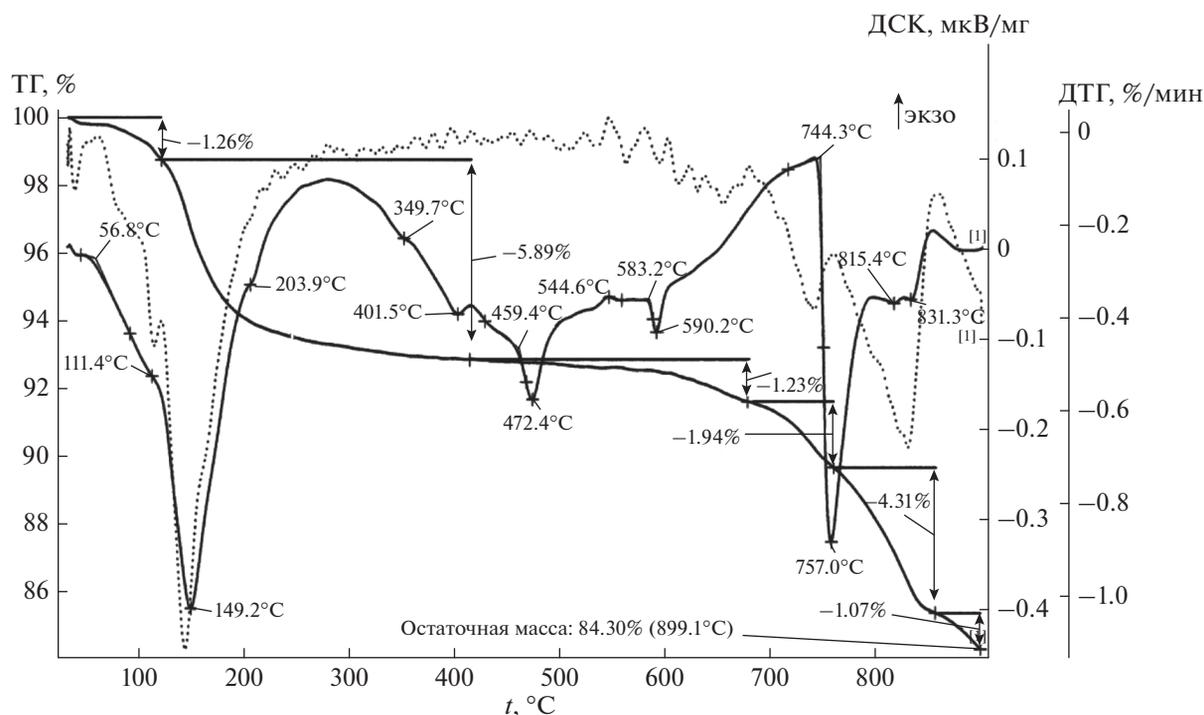


Рис. 3. Термо- и дериватограммы соединения $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

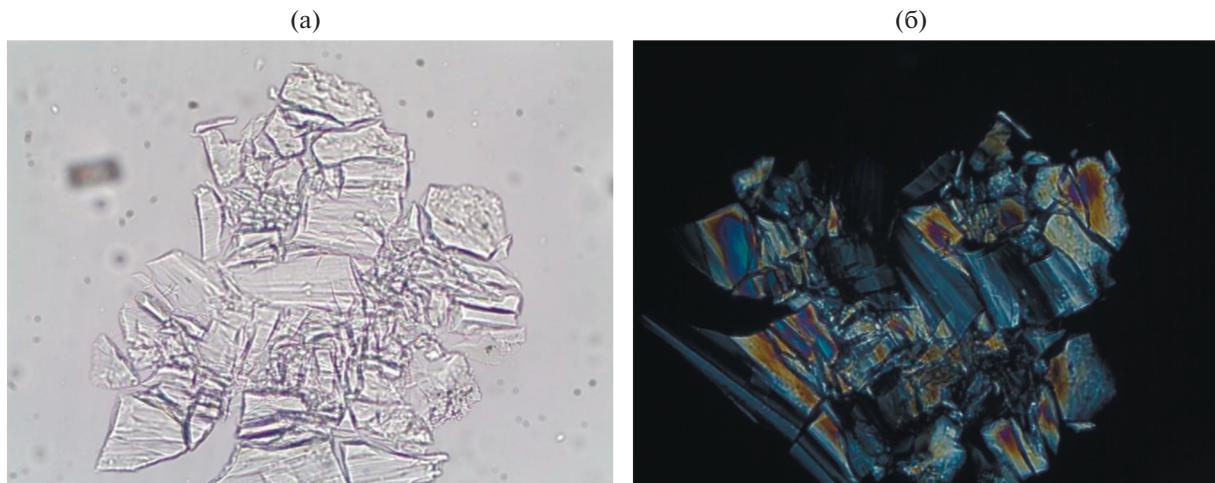


Рис. 4. Микрофотографии $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II) + $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ (III): а – в проходящем свете, б – в скрещенных николях.

облика, поэтому анализировать отдельно фазу I не представляется возможным.

На рис. S2 приведены данные РФА смеси двух соединений.

Свойства соединений $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II) и $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ (III)

Соединение III существует в системе при соотношении в исходной смеси $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : K_2SO_4 = (4 : 6) - (2 : 8)$. В этих условиях в твердой фазе помимо соединения III присутствуют еще соединения II и β - K_2SO_4 (арканиит) (IV). По данным кристаллооптического анализа, вещество твердой фазы составляют:

– поликристаллические образования, сростки фаз II и III;

– индивидуально раскристаллизованное соединение IV;

– округлые радиально-лучистые образования соединения II.

Ниже приведены данные кристаллооптического (рис. 4) и рентгенофазового анализа твердой фазы (рис. S3), а также данные ИК-спектроскопии (рис. 5).

При 3473 см^{-1} наблюдается полоса поглощения валентных колебаний воды. При 3600 см^{-1} , вероятно, проявляется полоса поглощения валентных колебаний гидроксила, относящаяся к соединению $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Полоса поглощения деформационных колебаний воды (1635 см^{-1}) не расщеплена, это свидетельствует о том, что вода является кристаллогидратной. Полоса поглощения валентных колебаний $\nu_3\text{ SO}_4^{2-}$ -группы является трижды вырожденной, что говорит о ее пониженной симметрии. Наличие двух полос поглощения ν_1 (951 и 1007 см^{-1}) свидетельствует о двух типах SO_4^{2-} -группы.

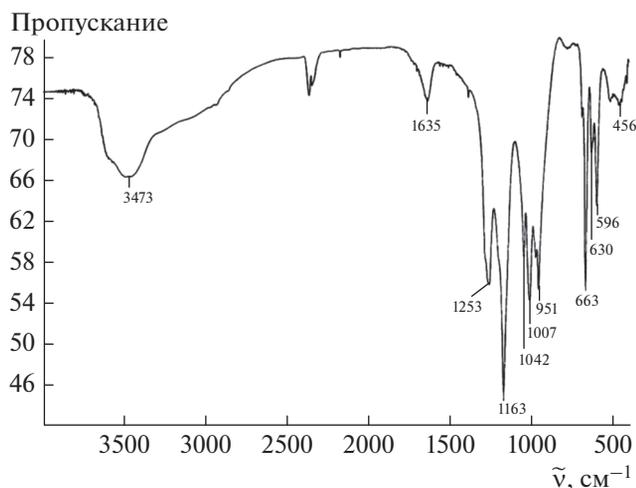


Рис. 5. ИК-спектр соединений $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II) + $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ (III).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограмма соединения $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II).

Рис. S2. Дифрактограмма $K_2Zr(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (I) + $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (II).

Рис. S3. Дифрактограмма $K_3Zr(OH)(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ + $K_6Zr(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслобоев В.А., Лебедев В.Н. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его кис-

- лотной переработки. Апатиты: КФ АН СССР, 1991. 151 с.
- Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. *Металлургия редкоземельных металлов*. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
 - De Boer M.A., Lammertsma K. // *Chem. Sus. Chem.* 2013. V. 6. P. 2045.
 - Zepf V. *Rare Earth Elements. A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. 157 p.
 - Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. // *Nat. Resour. Res.* 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
 - Voßenkaul D., Birich A., Müller N. et al. // *J. Sustainable Metallurgy*. 2016. V. 3. P. 1.
 - Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. // *Химическая технология редкометального сырья*. М.–Л.: Наука, 1966. С. 5.
 - Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. // *Химическая технология редкометального сырья*. М.–Л.: Наука, 1966. С. 16.
 - Захаров В.И., Кислых В.В., Маслобоев В.А. и др. // *Химическая технология редких элементов и минерального сырья*. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 5.
 - Лебедев В.Н., Локшин Э.П., Маслобоев В.А. // *Цветные металлы*. 1997. № 8. С. 46.
 - Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Матвеева Т.Е. // *Цветные металлы*. 2002. № 12. С. 38.
 - Захаров В.И., Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С. и др. // *Записки Горного ин-та*. 2005. Т. 165. С. 83.
 - Захаров В.И., Скиба Г.С., Соловьев А.В. и др. // *Цветные металлы*. 2011. № 11. С. 25.
 - Матвеев В.А., Майоров Д.В., Соловьев А.В. // *Цветные металлы*. 2018. № 1. С. 20.
 - Shulyak D.V., Skiba G.S., Kuznetsov V.Ya. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 6. P. 776. [Шуляк Д.В., Скиба Г.С., Кузнецов В.Я. // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 6. С. 813.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616060188>
 - Атанов И.Г., Зайцев Л.М. // *Журн. неорган. химии*. 1967. Т. 12. № 2. С. 365.
 - Годнева М.М., Охрименко Р.Ф., Громова Л.И. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1980. Т. 25. № 11. С. 3104.
 - Годнева М.М., Никитина С.Д., Михайлова Н.Л. // *Химия, хим. технология и металлургия редких элементов*. Апатиты: КФ АН СССР, 1982. С. 51.
 - Motov D.L., Sozinova Yu.P., Ras'kina M.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1986. V. 31. № 1. P. 130. [Мотов Д.Л., Созинова Ю.П., Рыськина М.П. // *Журн. неорган. химии*. 1986. Т. 31. № 1. С. 230.]
 - Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С., Калинин А.М. *Новые методы исследования растворимости в водно-солевых системах*. Л.: Наука, 1986. 147 с.