УДК: 54.058

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38

# ПОЛУЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЕТЕКТИРУЮЩИХ МЕДИЦИНСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. О.В. Юрасова<sup>1</sup>, Д.А. Самиева<sup>1</sup>, Е.С. Кошель<sup>1,2</sup>, Ю.А. Карпов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 28.05.21 г., доработана 27.08.21 г., подписана в печать 02.09.21 г.

Аннотация: В детектирующем устройстве позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) используются кристаллы-сцинтилляторы, обеспечивающие высокое качество снимков. К перспективным кристаллам для ПЭТ-детекторов относят ортосиликаты лютеция, активированные церием. Оптические свойства получаемых кристаллов-сцинтилляторов напрямую зависят от примесного состава исходных материалов, в связи с чем к ним устанавливаются достаточно жесткие требования по содержанию основного вещества:  $Lu_2O_3 - 99,999$  мас.%,  $CeO_2 - 99,999$  мас.%. В качестве исходного материала для получения оксида лютеция требуемой чистоты применяли его концентрат с содержанием основного вещества 99,1 мас.%, для получения оксида церия – карбонаты редкоземельных материалов, состав которых включал до 54 % церия. В работе представлены схемы технологического процесса получения высокочистых  $Lu_2O_3$  и  $CeO_2$ , основанные на сочетании методов экстракции и ионного обмена. Экстракционную очистку лютеция и церия от сопутствующих редкоземельных примесей осуществляли с применением экстрагента «Aliquat 336» и три-*n*-бутилфосфата соответственно. Были рассчитаны основные режимы работы экстракционных каскадов. Общее количество ступеней для очистки лютеция составило 17, для очистки церия – 20. Технология очистки оксидов лютеция и церия состоит в комбинировании способов очистки и варьирования циклов в зависимости от содержания примесей, в связи с чем необходим оперативный контроль качества получаемых веществ практически после каждой стадии. Аналитический контроль химической чистоты технологических продуктов осуществлен методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и искорым источником возбуждения пробы.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сцинтилляционные материалы, люминофоры, ортосиликат лютеция.

Юрасова О.В. – канд. техн. наук, начальник лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет» (111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр. 1). E-mail: OVYurasova@rosatom.ru.

Самиева Д.А. – вед. инженер-технолог АО «Гиредмет». E-mail: DASamieva@rosatom.ru.

Кошель Е.С. – канд. хим. наук, нач. центра АО «Гиредмет». E-mail: ESKoshel@rosatom.ru.

**Карпов Ю.А.** – акад. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31).

Для цитирования: Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., <u>Карпов Ю.А.</u> Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем. Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. No. 1. C. 27–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38.

# Production and quality control of high-purity rare-earth metal oxides for scintillator crystals of medical detection systems

# O.V. Yurasova, D.A. Samieva, E.S. Koshel, Yu.A. Karpov

Federal State Research and Develpment Institute of Rare Metal Industry (JSC «Giredmet»), Moscow, Russia

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received 28.05.2021, revised 27.08.2021, accepted for publication 02.09.2021

Abstract: The positron emission tomography (PET) detector uses scintillator crystals to provide high image quality. Cerium-activated lutetium orthosilicates are promising crystals for PET detectors. The optical properties of resulting scintillator crystals directly depend on the

impurity composition of starting materials, so they are subject to considerably stringent requirements to the basic substance content:  $Lu_2O_3 - 99.999 \text{ wt.\%}$ ,  $CeO_2 - 99.99 \text{ wt.\%}$ . A starting material used for obtaining lutetium oxide of the required purity was its concentrate with a basic substance content of 99.1 wt.% with REM carbonates containing up to 54 % cerium used to obtain cerium oxide. The paper presents process flow diagrams for obtaining high-purity  $Lu_2O_3$  and  $CeO_2$  based on a combination of extraction and ion exchange methods. Extraction purification of lutetium and cerium from accompanying rare-earth impurities was carried out using Aliquat 336 and tri-*n*-butyl phosphate, respectively. Main operating modes of extraction cascades were calculated. The total number of stages was 17 for lutetium purification, and 20 for cerium purification. The purification technology for lutetium and cerium oxides consists in combining purification methods and varying cycles depending on the content of impurities. In this regard, it is necessary to control the quality of resulting substances practically after each stage. The chemical purity of technology products was subjected to analytical control by mass spectrometry with inductively coupled plasma and a spark excitation source.

Keywords: rare earth metals, scintillation materials, phosphors, lutetium orthosilicate.

Yurasova O.V. – Cand. Sci. (Eng.), head of the Laboratory of technology for obtaining substances of high purity, JSC «Giredmet» (111524, Russia, Moscow, Electrodnaya str., 2, build. 1). E-mail:OVYurasova@rosatom.ru.

Samieva D.A. - leading engineer of JSC «Giredmet». E-mail: DASamieva@rosatom.ru.

Koshel E.S. - Cand. Sci. (Chem.), head of the center of JSC «Giredmet». E-mail: ESKoshel@rosatom.ru.

**[Karpov Yu.A.]** – acad. of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), prof., chief researcher of the Chemical analysis laboratory of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31).

For citation: Yurasova O.V., Samieva D.A., Koshel E.S., Karpov Yu.A. Production and quality control of high-purity rare-earth metal oxides for scintillator crystals of medical detection systems. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2022. Vol. 28. No. 1. P. 27–38 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38.

#### Введение

В медицине для ранней диагностики патологий и заболеваний применяется позитронная эмиссионная томография (ПЭТ). В детектирующем устройстве ПЭТ используются кристаллы-сцинтилляторы, обеспечивающие высокое качество снимков. К перспективным кристаллам для ПЭТ-детекторов относят ортосиликаты лютеция (LSO), активированные церием [1]. Для получения кристаллов состава Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> : Се требуется шихта, изготовленная из исходных редкоземельных оксидов с содержанием основного вещества:  $Lu_2O_3 - 99,999$  мас.%, СеО<sub>2</sub> — 99,99 мас.%. Критическими примесями в оксидах являются: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, содержание каждого из которых должно быть не более 5-10 ррт, также в материале строго регламентируется доля редкоземельных металлов (РЗМ) — таких, как Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb, - не более 5 ppm каждого.

Для получения оксидов лютеция и церия требуемого качества специалистами АО «Гиредмет» разработана экстракционно-сорбционная технология, состоящая из последовательных операций:

 — растворение исходного сырья в минеральных кислотах с получением раствора с заданным качественным составом (содержание P3M, минеральной кислоты и т.п.);

– экстракционное разделение и очистка основного компонента от сопутствующих РЗМ;

 сорбционная очистка раствора основного компонента от нередкоземельных примесей; осаждение оксалата РЗМ;

 термическая обработка: сушка и прокалка редкоземельного оксалата до оксида;

 — формирование партии конечного редкоземельного оксида.

Качество конечных оксидов зависит не только от реализуемой технологии, но и от аналитического контроля исходных, промежуточных и готовых продуктов, основанного на использовании современных методик анализа РЗМ. Анализ лютеция, церия и материалов на их основе — сложнейшая аналитическая задача [2—9]. Целям контроля качества материалов на разных стадиях технологического процесса в полной мере удовлетворяют примененные в исследованиях методы атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и масс-спектрометрии (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП), а также искровой масс-спектрометрии (ИМС), с искровым источником ионизации. Основными достоинствами этих аналитических методов являются высокая чувствительность определения примесей, широкий перечень контролируемых примесей, низкие значения погрешности определения редкоземельных примесей в редкоземельных матрицах. Комбинация этих методов позволяет проводить панорамный анализ РЗМ в твердотельном варианте (ИМС) и анализировать растворы (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

Настоящая работа посвящена технологическим решениям по получению индивидуальных окси-

дов лютеция и церия высокой степени чистоты с использованием аналитических методов, примененных для контроля продуктов по всей технологической цепочке — от исходных до конечных. Технология получения высокочистых оксидов, обеспечивающих состав шихты для LSO-сцинтилляторов высокого качества, в современной России разработана впервые.

### Экспериментальная часть

Получение индивидуальных высокочистых оксидов  $Lu_2O_3$  и  $CeO_2$  — сложная многостадийная задача, во многом обусловленная химическими и физическими свойствами обоих редкоземельных металлов, а также их нахождением в сырье совместно и в сочетании с другими элементами. Основными технологическими способами разделения и очистки РЗМ являются экстракция и ионный обмен (сорбция) [10, 11]. Чтобы получить качественные исходные оксиды для сцинтилляторов состава  $Lu_2SiO_5$ : Се в данной работе исследованы оба способа и предложено их последовательное сочетание:

 – экстракция для глубокого разделения полезного компонента и сопутствующих РЗМ;

 сорбционная очистка для отделения нередкоземельных примесей.

Для минимизации вероятности загрязнения и внесения дополнительных примесей на стадиях очистки использованы дистиллированная вода и реактивы марок ХЧ и/или ОСЧ, а на конечных операциях (сорбционной очистке и осаждении оксалатов) — реактивы марки ОСЧ и бидистиллированная вода.

# Получение высокочистого оксида лютеция

Основными требованиями к химической чистоте оксида лютеция являются:

 содержание основного вещества должно быть не менее 99,999 мас.%;

— содержание примесей не должно превышать, мас.%: нередкоземельных (НРЗП) — Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn —  $5 \cdot 10^{-5}$  каждого; сумма редкоземельных (РЗП) —  $1 \cdot 10^{-3}$ , в том числе Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb — не более  $5 \cdot 10^{-4}$  каждого.

Критической и одновременно трудноотделяемой примесью для лютеция является иттербий.

Для решения задачи получения высокочистого

оксида лютеция в качестве исходного сырья может быть использован его «богатый» концентрат либо оксид невысокого качества. В данном исследовании, при разработке технологических решений, применяли  $Lu_2O_3$  с содержанием основного вещества 99,1 мас.% (табл. 1). Первичный анализ материала выполнен на искровом масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01BM-2 (JEOL, Япония). Аналитические возможности ИМС позволяют быстро, без дополнительных стадий подготовки (химических и механических), провести панорамный анализ химического состава оксида лютеция.

Технология очистки оксида лютеция состоит из комбинации способов очистки и варьирования циклов очистки в зависимости от содержания примесей, поэтому необходим оперативный контроль качества получаемых веществ практически после каждой стадии.

Технологическая схема получения Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чистотой 99,999 мас.% включает следующие операции:

1. Растворение исходного оксида в соляной кислоте с контролем pH полученного раствора на уровне значений 2,5—4,0 и определением содержания РЗП и НРЗП методом ИМС (см. табл. 1).

2. Экстракционное извлечение лютеция и отделение его от сопутствующих РЗП с применением экстрагента класса четвертичных аммониевых оснований «Aliquat 336», разбавленного в уайт-спирите [12—17].

Для решения задачи составления экстракционного каскада в АО «Гиредмет» разработана методика расчета работы каскада [17], которая применялась в настоящих исследованиях. Схема работы экстракционного каскада представлена на рис. 1.

Каскад состоит из экстракционной части (5 ступеней) и промывной (12 ступеней). Экстрагент, насыщенный лютецием и очищенный от сопутствующих РЗП, объединяли в емкость, затем реэкстрагировали водой. Режим каскада приведен в табл. 2.

Для корректировки работы экстракционного каскада необходим оперативный контроль содержания лютеция и иттербия в водных растворах после первой (рафинат) и второй ступеней, а также в промытом экстрагенте, выходящем из последней ступени промывной части.

В связи с необходимостью анализа растворов РЗМ применены метод АЭС-ИСП с использованием спектрометра iCAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США) и метод МС-ИСП со спектрометром XSeries II (Thermo Electron Corp., США). После выхода каскада на равновесие (содержание лютеция и примесей в растворах в отмеченных выше ступенях остается неизменным) доля контролируемых элементов должна быть: не более 1—2 г/л лютеция в рафинате и не более 0,005 г/л иттербия в промытом экстракте. После подтверждения требуемого уровня содержаний в растворах

| Таблиі | 1a 1. | Содержа | ние пр | римесе | й в исхо | одном он | ксиде L | ли <sub>2</sub> О <sub>3</sub> (ИМ | C) |
|--------|-------|---------|--------|--------|----------|----------|---------|------------------------------------|----|
|        | ~     |         |        |        |          |          |         |                                    |    |

| Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% |  |  |
|---------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|--|--|
| Li      | 3                            | Se      | <0,05                        | Sm      | <0,1                         |  |  |
| Be      | <0,005                       | Br      | 1                            | Eu      | <0,1                         |  |  |
| В       | 3                            | Rb      | <0,05                        | Gd      | 4                            |  |  |
| F       | 8                            | Sr      | <0,05                        | Tb      | 23                           |  |  |
| Na      | 55                           | Y       | 57                           | Dy      | 82                           |  |  |
| Mg      | 0,2                          | Zr      | 0,02                         | Но      | 171                          |  |  |
| Al      | 30                           | Мо      | <0,05                        | Er      | 230                          |  |  |
| Si      | 20                           | Ru      | <0,05                        | Tm      | 300                          |  |  |
| Р       | 5                            | Rh      | <0,05                        | Yb      | 7800                         |  |  |
| S       | 6                            | Pd      | <0,05                        | Hf      | <0,2                         |  |  |
| К       | 4                            | Ag      | <0,05                        | W       | <0,2                         |  |  |
| Ca      | 16                           | Cd      | <0,05                        | Re      | <0,2                         |  |  |
| Sc      | 0,12                         | In      | <0,05                        | Os      | <0,2                         |  |  |
| Ti      | 0,10                         | Sn      | <0,05                        | Ir      | <0,2                         |  |  |
| V       | 0,03                         | Sb      | <0,05                        | Pt      | <0,2                         |  |  |
| Cr      | 0,06                         | Te      | <0,05                        | Au      | <0,2                         |  |  |
| Fe      | 54                           | I       | <0,05                        | T1      | <0,2                         |  |  |
| Mn      | 0,08                         | Cs      | <0,1                         | Pb      | <0,2                         |  |  |
| Со      | 5                            | Ba      | <0,1                         | Bi      | <0,2                         |  |  |
| Ni      | 9                            | La      | <0,1                         | Th      | 0,4                          |  |  |
| Cu      | 0,11                         | Ce      | <0,1                         | U       | 0,2                          |  |  |
| Zn      | 9                            | Pr      | <0,1                         | Ge      | <0,05                        |  |  |
| Ga      | <0,05                        | Nd      | <0,1                         | As      | <0,05                        |  |  |
|         |                              |         |                              |         |                              |  |  |

Table 1. Content of impurities in initial  $Lu_2O_3$  oxide (intermetallic compound)

Примечание. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, равной 0,15–0,30.



Рис. 1. Схема экстракционного каскада отделения лютеция от суммы РЗМ

Fig. 1. Extraction cascade flow chart of lutetium separation from REM amount

#### Таблица 2. Режим работы экстракционного каскада по извлечению лютеция и отделению его от сопутствующих РЗП

Table 2. Operating mode of extraction cascade for lutetium extraction and separation from associated trace rare earth metals

| Исходные данные<br>для расчета каскада разделения           | Значения<br>параметров | Расчетные параметры каскада разделения | Значения<br>параметров |
|---|------------------------|--|------------------------|
| $\beta_{Lu/Yb}$   | 2,405                  | Г (оптимальный отбор компонентов)      | 0,4                    |
| ∑РЗО в исх. p-pe, г/л                                       | 50                     | Число ступеней на экстракции           | 5                      |
| Макс. емкость экстрагента, г/л                              | 52                     | Число ступеней на промывке             | 12                     |
| Содержание РЗМ в реэкстракте, %                             | 0,0003                 | Расход, л/л исх. р-ра:                 |                        |
| Содержание лютеция в реэкстракте, %                         | 99,9997                | исходного р-ра                         | 1,0                    |
| Содержание в исх. р-ре                                      |                        | экстрагента                            | 1,21                   |
| хуже экстрагируемых элементов, %                            | 0,9                    | промывного р-ра                        | 0,5                    |
| Содержание в исх. р-ре<br>лучше экстрагируемого элемента, % | 99,1                   | реэкстрагирующего р-ра                 | 0,8                    |

# Таблица 3. Результаты анализа Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 3.  $Lu_2O_3$  analysis results

| Элемент    | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент           | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент        | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% |
|------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|
| Li         | 0,1                          | Se                | <0,05                        | Sm             | <0,1                         |
| Be         | <0,005                       | Br                | 1                            | Eu             | <0,1                         |
| В          | 0,5                          | Rb                | <0,05                        | Gd             | 0,3                          |
| F          | 1                            | Sr                | <0,05                        | Tb             | 0,1                          |
| Na         | 5                            | Y                 | 0,08                         | Dy             | 0,3                          |
| Mg         | 0,1                          | Zr                | <0,05                        | Но             | 3                            |
| Al         | 0,8                          | Мо                | <0,05                        | Er             | 2                            |
| Si         | 8                            | Ru                | <0,05                        | Tm             | 2                            |
| Р          | 0,3                          | Rh                | <0,05                        | Yb             | 2                            |
| S          | 2                            | Pd                | <0,05                        | Hf             | <0,2                         |
| К          | 4                            | Ag                | <0,05                        | W              | <0,2                         |
| Ca         | 10                           | Cd                | <0,05                        | Re             | <0,2                         |
| Sc         | 0,1                          | In                | <0,05                        | Os             | <0,2                         |
| Ti         | 0,1                          | Sn                | <0,05                        | Ir             | <0,2                         |
| V          | <0,01                        | Sb                | <0,05                        | Pt             | <0,2                         |
| Cr         | 0,05                         | Te                | <0,05                        | Au             | <0,2                         |
| Fe         | 0,08                         | I                 | <0,05                        | Tl             | <0,2                         |
| Mn         | 0,09                         | Cs                | <0,1                         | Pb             | <0,2                         |
| Со         | 0,15                         | Ba                | <0,1                         | Bi             | <0,2                         |
| Ni         | 0,09                         | La                | <0,1                         | Th             | 0,4                          |
| Cu         | 0,10                         | Ce                | <0,1                         | U              | 0,2                          |
| Zn         | 5                            | Pr                | <0,1                         | Ge             | <0,05                        |
| Ga         | <0,05                        | Nd                | <0,1                         | As             | <0,05                        |
| Примечание | . Случайная погрешнос        | ть результатов ан | ализа характеризуется        | величиной отно | сительного                   |

стандартного отклонения, равной 0,15-0,30.

лютеция и иттербия промытый экстракт собирается в объединенный раствор и реэкстрагируется водой. Ниже представлены результаты анализа объединенного раствора реэкстрата лютеция методом МС-ИСП, г/л:

| Lu |                                 |
|----|---------------------------------|
| Yb | $\dots \dots 0,0030 \pm 0,0002$ |

3. Сорбционная очистка объединенного реэкстракта лютеция от нередкоземельных примесей. Для этого pH раствора корректируется аммиаком до уровня  $3,0 \pm 0,2$  (в исследованиях значение pH составляло 2,8), далее раствор пропускается со скоростью 10 мл/мин через сорбционную колонну (диаметром 2,5 см), наполненную углем БАУ (размер частиц  $\geq 3$  мм), модифицированным диметилглиоксимом (высота слоя сорбента — 30 см). Результаты анализа раствора сорбата следующие, г/л:

| V  | < 0,001         |
|----|-----------------|
| Cr | < 0,001         |
| Mn | < 0,001         |
| Fe | 0,0032          |
| Со | < 0,001         |
| Ni | < 0,001         |
| Cu | 0,0026 ± 0,0004 |

**4.** Осаждение оксалата лютеция раствором щавелевой кислоты [18]. Раствор лютеция нагревается до температуры 60—70 °С, в него при перемешивании добавляют раствор щавелевой кислоты с



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения высокочистого оксида лютеция

Fig. 2. Process flow diagram of high-purity lutetium oxide production

концентрацией 100 г/л и проводят осаждение при 10 %-ном избытке осадителя. Выпавший осадок РЗМ фильтруют и промывают на фильтре бидистиллированной водой при соотношении T : Ж = = 1 : 2. Во время этого этапа осуществляется дополнительная очистка от НРЗП.

5. Термическая обработка — сушка и прокалка оксалата лютеция до оксида — с использованием печного оборудования. В настоящих исследованиях операция проведена в муфельной печи при температурах 100 и 850 °С соответственно. Полученный после термообработки оксид лютеция (в виде порошка белого цвета) просеивается, исследуется на содержание примесей и упаковывается в герметичную тару. Аналитический контроль качества полученного Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выполнен методом ИМС (результаты см. в табл. 3), выбор которого объясняется тем, что он обладает рекордной чувствительностью определения как редкоземельных, так и нередкоземельных примесей. В этом методе отсутствует стадия химического растворения исследуемого материала, а следовательно, устранена возможность загрязнения пробы в процессе пробоподготовки.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения высокочистого оксида лютеция, включая этапы контроля химической чистоты продукта на разных стадиях процесса (рис. 2).

## Получение диоксида церия

Требования к диоксиду церия установлены менее жесткие. Содержание основного вещества в конечном продукте —  $CeO_2$  — должно составлять не менее 99,99 мас.%. Доля примесей не должна превышать, мас.%: нередкоземельных (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn) —  $5 \cdot 10^{-4}$  каждого; сумма редкоземельных —  $1 \cdot 10^{-2}$ , в том числе Pr, Nd, Sm, Er, Tb —  $1 \cdot 10^{-3}$  каждого.

Для решения задачи в качестве исходного сырья в исследованиях применяли карбонаты РЗМ производства Соликамского магниевого завода (СМЗ), содержащие в своем составе до 54 % церия (табл. 4), но можно было использовать и «богатые» концентраты церия.

Получение диоксида церия требуемой степени чистоты осуществляется согласно следующим операциям:

**1.** Растворение концентрата РЗМ в азотной кислоте из расчета получения раствора нитратов суммы РЗМ с концентрацией 280—400 г/л.

**2.** Окисление церия (Ce<sup>3+</sup> – 1 $e \rightarrow$  Ce<sup>4+</sup>). Это позволяет резко изменить свойства церия по сравнению с трехвалентными РЗМ и достаточно легко отделить Ce<sup>4+</sup> от сопутствующих лантаноидов [10, 11]. Для этих целей предложено использовать электрохимический метод [19, 20]. Переход Ce<sup>3+</sup> в Ce<sup>4+</sup> составляет не менее 99 %, элементный состав раствора при этом не изменяется.

**3.** Экстракционное извлечение церия и отделение его от сопутствующих РЗП с применением доступного экстрагента класса нейтральных фосфорорганических соединений — три-*n*-бутилфосфата, а также разбавителя (керосина, уайт-спирита и т.п.) [12].

Организация экстракционного каскада может быть выполнена с помощью смесительных аппаратов отстойного либо центробежного типов [11, 21, 22], использованных в настоящей работе. Расчет работы каскада возможен с применением разработанной в АО «Гиредмет» методики [17]. Схема работы экстракционного каскада представлена на рис. 3.

Каскад из центробежных экстракторов состоял из экстракционной части (3 ступени), промывной (9 ступеней) и реэкстракционной (8 ступеней). В последней использовали реэкстрагент-1 (раствор пероксида водорода) и реэкстрагент-2 (дистиллированную воду). Режим работы каскада приведен в табл. 5.

#### Таблица 4. Состав РЗМ-концентрата ОАО «СМЗ»

Table 4. Composition of OJSC «Solikamsk Magnesium Works» REM concentrate

| Химический состав*, мас.%                         |                  |                                 |                                |                                |      |      |                                |                  |      |
|---|------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|------|
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | CeO <sub>2</sub> | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | SrO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Cl   |
| 26,1  | 54,2             | 5,0                             | 13,0                           | 0,97                           | 0,06 | 0,04 | 0,001                          | 0,02             | 0,05 |
| * Сертификат качества, ТУ 1767-009-00545484-2000. |                  |                                 |                                |                                |      |      |                                |                  |      |

## Таблица 5. Режим работы каскада разделения церия от сопутствующих РЗМ

 Table 5. Extraction cascade flow chart of cerium separation from associated REM

| Исходные данные<br>для расчета каскада разделения           | Значения<br>параметров | Расчетные параметры каскада разделения  | Значения<br>параметров |
|---|------------------------|---|------------------------|
| $\beta_{Ce/P3\Pi}$  | 72                     | Число ступеней:   |                        |
| ∑РЗО в исх. p-pe, г/л                                       | 280                    | на экстракции   | 3                      |
| в том числе Ce <sup>3+</sup>                                | 151                    | на промывке   | 9                      |
| Макс. емкость экстрагента, г/л                              | 120                    | на реэкстракции   | 8                      |
| Содержание РЗМ в реэкстракте. %                             | ≤ 0.01                 | Расход, л/л исх. р-ра:  |                        |
| Солержание церия в рафинате %                               | < 1                    | исходного р-ра  | 1,0                    |
|   | • •                    | экстрагента   | 1,25                   |
| хуже экстрагируемых элементов. %                            | < 46                   | промывного р-ра   | 0,25                   |
| Содержание в исх. р-ре<br>лучше экстрагируемого элемента, % | ≥ 54                   | реэкстрагирующего р-ра <i>1</i><br>(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в 0,5M HNO <sub>3</sub> ) | 1,2                    |
| Г (оптимальный отбор компонентов)                           | 0,38                   | реэкстратирующего р-ра 2<br>(0,5M HNO <sub>3</sub> )  | 1,2                    |



Рис. 3. Схема работы экстракционного каскада разделения церия от сопутствующих РЗМ

Fig. 3. Extraction cascade flow chart of cerium separation from associated REM  $% \mathcal{A}$ 

Корректировка работы экстракционного каскада осуществлялась по результатам анализа растворов, выходящих из первой ступени — рафината (на содержание Се), последней промывной ступени промытого экстракта (на содержание Sm). Растворы реэкстрактов, практически одинаковые по составу, объединяли.

После выхода каскада на равновесие содержание контролируемых элементов должно быть: церия в рафинате — не более 0,5—1,0 г/л, самария в реэкстракте в растворе церия — менее 0,001 г/л. После получения в растворах требуемых значений церия и самария реэкстракт церия собирается в объединенный раствор и анализируется, как и в случае с оксидом лютеция, на содержание РЗП методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Содержание компонентов в объединенном растворе реэкстракта церия оказалось следующим, г/л:

| Ce      | . 80—90 |
|---------|---------|
| Sm0,009 | ± 0,001 |

4. Сорбционная очистка от нередкоземельных примесей из объединенного раствора реэкстракта. Для этого раствор церия прогревается до разложения остатков пероксида водорода, показатель pH раствора церия доводится раствором аммиака до уровня  $3,0 \pm 0,2$ , затем раствор пропускается со скоростью 10 мл/мин через сорбционную колонну (диаметром 2,5 см), наполненную углем БАУ (размер частиц  $\geq 3$  мм, высота слоя сорбента 30 см). Очищенный раствор контролируется на содержание НРЗП. Результаты

#### Металлургия редких и благородных металлов

определения примесей после сорбции были следующие, г/л:

| V  | < 0,001         |
|----|-----------------|
| Cr | < 0,001         |
| Mn | < 0,001         |
| Fe | 0,027 ± 0,002   |
| Со | 0,0040 ± 0,0003 |
| Ni |                 |
| Cu | 0,0060 ± 0,0002 |

5. Осаждение оксалатов РЗМ раствором щавелевой кислоты известным в технологии РЗМ методом [18], по аналогии с осаждением лютеция в тех же условиях. 6. Термическая обработка — сушка и прокалка оксалата церия до оксида. В настоящих исследованиях операция проводилась в муфельной печи при температурах 100 и 850 °С соответственно. Полученный после термообработки диоксид церия в виде порошка желтоватого цвета просеивается, контролируется на примеси и упаковывается в герметичную тару. Конечный продукт анализируется на расширенный состав примесей. Результаты анализа методом ИМС представлены в табл. 6.

По результатам исследований разработана технологическая схема получения диоксида церия (рис. 4), включающая этапы контроля химической чистоты продуктов на разных стадиях процесса.

| Таблица 6. | Результаты | ИМС-анализа | CeO |
|------------|------------|-------------|-----|
|------------|------------|-------------|-----|

Table 6. CeO<sub>2</sub> spark mass spectrometry results

| Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% | Элемент | Доля, 10 <sup>-4</sup> мас.% |
|---------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|
| Li      | 3                            | Se      | <0,05                        | Sm      | 9                            |
| Be      | <0,006                       | Br      | <0,05                        | Eu      | 4                            |
| В       | <0,006                       | Rb      | <0,05                        | Gd      | <0,1                         |
| F       | 1                            | Sr      | <0,05                        | Tb      | <0,1                         |
| Na      | 1,5                          | Y       | 1,4                          | Dy      | <0,1                         |
| Mg      | <0,1                         | Zr      | <0,05                        | Но      | <0,1                         |
| Al      | 1,7                          | Мо      | <0,1                         | Er      | <0,1                         |
| Si      | 3                            | Ru      | <0,06                        | Tm      | 0,2                          |
| Р       | <0,1                         | Rh      | <0,03                        | Yb      | 0,6                          |
| S       | 10                           | Pd      | <0,06                        | Hf      | 0,3                          |
| K       | 1                            | Ag      | <0,06                        | W       | <0,4                         |
| Ca      | 5                            | Cd      | <0,1                         | Re      | <0,2                         |
| Sc      | <0,1                         | In      | <0,04                        | Os      | <0,2                         |
| Ti      | <0,1                         | Sn      | <0,1                         | Ir      | <0,1                         |
| V       | <0,1                         | Sb      | <0,06                        | Pt      | <0,4                         |
| Cr      | <0,1                         | Te      | <0,1                         | Au      | <0,1                         |
| Fe      | 3                            | Ι       | <0,06                        | TI      | <0,3                         |
| Mn      | <0,1                         | Cs      | <0,04                        | Pb      | <0,3                         |
| Co      | <0,1                         | Ba      | <0,04                        | Bi      | <0,1                         |
| Ni      | 4                            | La      | 0,7                          | Th      | <0,1                         |
| Cu      | 0,2                          | Lu      | 0,7                          | U       | <0,1                         |
| Zn      | <0,1                         | Pr      | 5                            | Ge      | <0,06                        |
| Ga      | <0,06                        | Nd      | 3                            | As      | <0,1                         |

Примечание. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, равной 0,15–0,30.

Известия вузов. Цветная металлургия • 2022 • Т. 28 • № 1



Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения диоксида церия

Fig. 4. Process flow diagram of cerium dioxide production

# Заключение

Проведены исследования и разработаны технологические схемы получения оксидов лютеция и церия с применением последовательного сочетания методов экстракции (для глубокого разделения полезного компонента и сопутствующих P3M) и сорбционной очистки с использованием угля БАУ (для отделения нередкоземельных примесей), обеспечивающих получение индивидуальных редкоземельных оксидов лютеция и церия, соответствующих требованиям к шихте для синтеза кристаллов-сцинтилляторов на основе LSO. Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Исследования химического состава проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет» и Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Acknowledgments: The research in terms of chemical analysis methods was funded by the Russian Science Foundation grant (Project No. 20-13-00180).

Chemical composition studies were performed using the equipment of the JRS-TACC of Giredmet and JRC PMR IGIC RAS.

# Литература/References

- Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Nargelas S., Talochka Y., Vaitkevicius A., Vasil'ev A. Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals. J. Phys. Chem. Solids. 2020. Vol. 139. P. 109356– 109356.
- Rao T.P., Biju V.M. Trace determination of lanthanides in metallurgical, environmental, and geological samples. Crit. Rev. Anal. Chem. 2000. Vol. 30. No. 2–3. P. 179–220.
- Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. Binary rare earth oxides. Berlin: Springer Science + Business Media, Inc. 2005.
- Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review. J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. No. 12. P. 2373–2390.
- Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор). Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. No. 4. С. 7–19.

*Gorbatenko A.A., Revina E.I.* A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. 2015. *Inorg. Mater.* Vol. 51. No. 14. P. 1375–1388.

- 6. *Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P.* Lanthanides series determination by various analytical methods. 1-st ed. Oxford: Elsevier, 2016.
- Li B., Zhang Y., Yin M. Determination of trace amounts of rare earth elements in high-purity cerium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by solvent extraction. *Analyst.* 1997. Vol. 122. No. 6. P. 543–547.
- Qin S., Bin H., Yongchao Q., Wanjau R., Zucheng J. Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexylhydrogen 2-ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase. J. Anal. At. Spectrom. 2000. Vol. 15. No. 10. P. 1413–1416.
- Daskalova N.N., Velichkov S., Krasnobaeva N., Slavova P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in «pure» rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices. Spectrochim. Acta. Part B. 1992. Vol. 47. No. 14. P. 1595–1620.

- Поляков Е.Г. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018.
   Polyakov E.G. Metallurgy of rare earth metals. Moscow: Metallurgiya, 2018 (In Russ.).
- Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.B. Rare earth metals. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
- Liu Y., Chen J., Li D. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. Sep. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. No. 2. P. 223–232.
- Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids. J. Chem. Eng. 2011. Vol. 44. No. 10. P. 679–685.
- Makanyire T., Sanchez S., Jha A. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Adv. Manuf.* 2016. Vol. 4. No. 1. P. 33–46.
- Kubota F., Shimobori Y., Koyanagi Y., Shimojo K. Uphill transport of rare-earth metals through a highly stable supported liquid membrane based on an ionic liquid. *Anal. Sci.* 2010. Vol. 26. No. 3. P. 289–290.
- Larsson K., Binneman K. Separation of rare earths by split-anion extraction. Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156. P. 206–214.
- Гасанов А.А, Апанасенко В.В., Семенов А.А., Юрасова О.В. Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel. Цветные металлы. 2016. No. 5. С. 44—49.

*Gasanov A.A., Apanasenko V.V., Semenov A.A., Yurasova O.V.* Calculation of complete counter-current extraction cascade with exchange washing using Excel. *Tsvetnye Metally.* 2016. No. 5. P. 44–49 (In Russ.).

 Юрасова О.В., Самиева Д.А., Федулова Т.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лютеция для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лютеция. Междунар. науч.-иссл. журн. 2019. No. 11—1 (89). С. 79—82.

Yurasova O.V., Samieva D.A., Fedulova T.V. Extraction technology of high pure lutetium oxide production for crystalsscintilators of lutetium orthosilicates. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal.* 2019. No. 11–1 (89). P. 79–82 (In Russ.).

 Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. 3-е изд. М.: ИздАТ, 2008. Matyukha V.A. Oxalates of rare-earth elements and actinides. 3-rd ed. Moscow: IzdAT, 2008 (In Russ.).

- Гасанов А.А., Юрасова О.В., Харламова Т.А., Алафердов А.Ф. Конструкция электролизеров для окисления церия. Цветные металлы. 2015. No. 8. С. 50—53. Gasanov A.A., Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Alaferdov A.F. Design of electrolyzers for the oxidation of cerium. Tsvetnye Metally. 2015. No. 8. P. 50—53. (In Russ.).
- Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Ячменев А.А., Игумнов М.С., Геря М.С., Быданов Б.А., Дронов Д.В., Семенов А.А. Универсальная технология разделения редкоземельных концентратов (РЗК) в каскадах центробежных экстракторов: Разработка технологии и оборудования, освоение производства. Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33. No. 1 (211). С. 33—35.

Galieva Zh.N., Volobuev O.I., Yachmenev A.A., Igumnov M.S., Gerya M.S., Bydanov B.A., Dronov D.V., Seme*nov A.A.* Universal technology for the separation of rareearth concentrates (REK) in cascades of centrifugal extractors: development of technology and equipment, development of production. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. Vol. 33. No. 1 (211). P. 33–35 (In Russ.).

22. Юрасова О.В., Гасанов А.А., Харламова Т.А., Василенко С.А. Технология извлечения оксида церия (IV) из концентратов редкоземельных металлов с использованием методов электрохимического окисления и экстракции. Цветные металлы. 2016. No. 3. C. 42—49. Yurasova O.V., Gasanov A.A., Kharlamova T.A., Vasilenko S.A. Technology of cerium (IV) oxide extraction from rare-earth metal concentrates using electrochemical oxidation and extraction methods. Tsvetnye Metally. 2016. No. 3. P. 42—49 (In Russ.).