



УДК 66.011 : 669.85/.86 : 66.065.2
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-59-71>

Научная статья
Research article



Осаждение карбоната неодима из азотнокислых растворов

Е. В. Богатырева✉, Ф. Мельник

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Елена Владимировна Богатырева (Helen_Bogatureva@mail.ru)

Аннотация. С использованием термодинамических расчетов установлены энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования соединений неодима: лантанита ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тангерита ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гидроксилбастназита и козоита (NdOHCO_3). Определены особенности формирования осадков карбоната неодима со структурой тангерита без нагрева в процессе обратного осаждения, т.е. при подаче азотнокислого раствора неодима (~ 1 моль/л Nd) в 20 %-ный раствор углеаммонийных солей с $\text{pH} \geq 9$, что подтверждено морфологическими и рентгенографическими исследованиями соответствующих образцов. Показана возможность повышения эффективности процесса осаждения карбоната и последующего фильтрования пульпы благодаря упрощению получения порошков карбоната неодима со структурой тангерита с однородными по форме и размеру частицами и их агломератами. Повышение производительности процесса обусловлено применением более концентрированных по неодиму исходных растворов и исключением стадии выдержки осадка под слоем маточного раствора для его перекристаллизации. Применение 20 %-ного раствора бикарбоната аммония не сопровождается образованием осадков с упорядоченной структурой, так как величина pH исходного раствора реагента не превышает 8,76, т.е. не принадлежит области формирования карбоната неодима со структурой тангерита, установленной в результате термодинамического анализа. Результаты работы свидетельствуют о перспективности продолжения исследований в направлении оптимизации режимов осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов с целью получения осадков с требуемыми характеристиками для разработки функциональных материалов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, неодим, карбонат, тангерит, осаждение, фильтрование, азотнокислые растворы, углеаммонийные соли

Для цитирования: Богатырева Е.В., Мельник Ф. Осаждение карбоната неодима из азотнокислых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2026;32(2):59–71. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-59-71>

Precipitation of neodymium carbonate from nitric acid solutions

E. V. Bogatyreva✉, F. Melnic

National University of Science and Technology MISIS
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Elena V. Bogatyreva (Helen_Bogatureva@mail.ru)

Abstract. Thermodynamic calculations were used to determine the enthalpy, entropy, and Gibbs energy of formation of neodymium compounds: lanthanite Nd ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), tengerite ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hydroxylbastnasite, and kozoite (NdHCO_3). The formation of neodymium carbonate precipitates with a tengerite-type structure without heating was studied during reverse precipitation, i.e., by feeding a neodymium nitric acid solution (~ 1 mol/L Nd) into a 20 % of ammonium carbonate

salt solution with $\text{pH} \geq 9.0$. This was confirmed by morphological and X-ray diffraction studies of the corresponding samples. The possibility of improving carbonate precipitation and subsequent pulp filtration was demonstrated by simplifying by preparation of neodymium carbonate powders with a tenerite-type structure and particles and agglomerates uniform in shape and size. The increase in process productivity was attributed to the use of feed solutions with higher neodymium concentrations and the elimination of stage in which the precipitate is held under the mother liquor for recrystallization. The use of a 20 % ammonium bicarbonate solution did not lead to the formation of precipitates with an ordered structure, because the pH of the initial reagent solution did not exceed 8.76 and therefore lay outside the region of neodymium carbonate formation with a tenerite-type structure, as established by thermodynamic analysis. The results indicated that further research aimed at optimizing neodymium carbonate precipitation from nitric acid solutions is promising for obtaining precipitates with the required characteristics for the development of functional materials.

Keywords: rare earth metals, neodymium, carbonate, tenerite, precipitation, filtration, nitric acid solutions, ammonium carbonate salts

For citation: Bogatyreva E.V., Melnic F. Precipitation of neodymium carbonate from nitric acid solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2026;32(2):59–71. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2026-2-59-71>

Введение

Карбонаты редкоземельных металлов (РЗМ) – основные прекурсоры для получения продуктов на их основе и функциональных материалов. К карбонатам РЗМ относятся $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ со структурой типа лантанита и тангерита соответственно, а к гидроксокарбонатам – LnOHCO_3 со структурой типа гидроксилбастнезита (гексагональной) и козоита (орторомбической)¹. Режимы осаждения карбонатов РЗМ значительно влияют на характеристики и технологические свойства осадков, в том числе на удельную скорость последующего процесса фильтрования. Однако опубликованные сведения о режимах и характеристиках продукта противоречивы [1–20], и в основном рассматривается осаждение карбонатов индивидуальных РЗМ из хлоридных растворов [2; 4; 6; 7]. Ранее установлена возможность получения хорошо фильтруемых ($1,05\text{--}1,45 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) осадков карбонатов РЗМ (Ce, La) осаждением из азотнокислых растворов с концентрацией 60–70 г/л $\text{РЗМ}_2\text{O}_3$ и 10–45 г/л HNO_3 при температуре 20–45 °С раствором соли угольной кислоты (180–200 г/л) в 3 стадии [21].

Необходимость первоочередного обеспечения внутреннего рынка Российской Федерации магнитными РЗМ [2; 22], в частности неодимом, и возможность повышения эффективности получения карбонатов неодима из азотнокислых растворов, с учетом реализуемого в России на экспериментальном предприятии ООО «ЛИТ» экстракционного разделения компонентов группового концентрата РЗМ в азотнокислых средах, определили актуальность выполненных исследований.

Схема кристаллизации продуктов карбонатной системы Nd при различных температурах гидротер-

мальной обработки показана на рис. 1 [8]. Осаждение соединений неодима в карбонатной системе $\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ сопровождается образованием аморфных (нефильтруемых) осадков, которые при длительной выдержке (от нескольких часов до нескольких суток [1; 3; 5; 8]) в маточном растворе постепенно кристаллизуются с образованием перечисленных выше соединений – от лантанита до гидроксилбастнезита. Так, при $t = 21^\circ\text{C}$ пластины лантанита-Nd формируются из аморфной фазы через 24 ч (рис. 1, а), а игольчатые кристаллы тангерита-Nd – только через 1440 ч (рис. 1, е). Повышение температуры до 60 °С снижает продолжительность образования игольчатых кристаллов тангерита-Nd – до 14 ч (рис. 1, б), а при 95 °С через 3 ч из аморфной фазы кристаллизуются в основном сферолиты тангерита-Nd (рис. 1, в). Гантелеобразные частицы козоита-Nd обнаружены при температуре 165 °С через 4 ч (рис. 1, з), а через 24 ч установлено наличие треугольных кристаллов гидроксилбастнезита-Nd (рис. 1, и). При 220 °С формируются в основном сферолиты гидроксилбастнезита-Nd (рис. 1, д, к).

Известно, что карбонатные структуры типа тангерита характерны для более тяжелых РЗМ с ионными радиусами меньше, чем у Nd, а тангерит-Nd образуется при температуре более 40 °С [1; 2; 8; 12].

Следует отметить, что осаждение карбоната неодима обычно ведут из разбавленных растворов неодима (не более 0,3 моль/л), что увеличивает объем сточных вод, а необходимость нагрева до температуры 100 °С (для сокращения продолжительности процесса перекристаллизации до 1 ч) повышает энергоемкость процесса, расход реагента-осадителя из-за его разложения и в целом усложняет аппаратное оформление [4; 7; 8; 10–14].

В работе [23] на основании термодинамического анализа системы $\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ построены диаграммы Пурбе, представленные на рис. 2. Из его данных видно, что в зависимости от содержания углерода в системе область существования карбоната неодима находится в интервале $\text{pH} = 5,5\text{--}10$ при

¹ Ln – «лантаноид», общее обозначение РЗМ в химических формулах. Далее по тексту $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (лантанит), $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ (тангерит), LnOHCO_3 (гидроксилбастнезит или козоит).

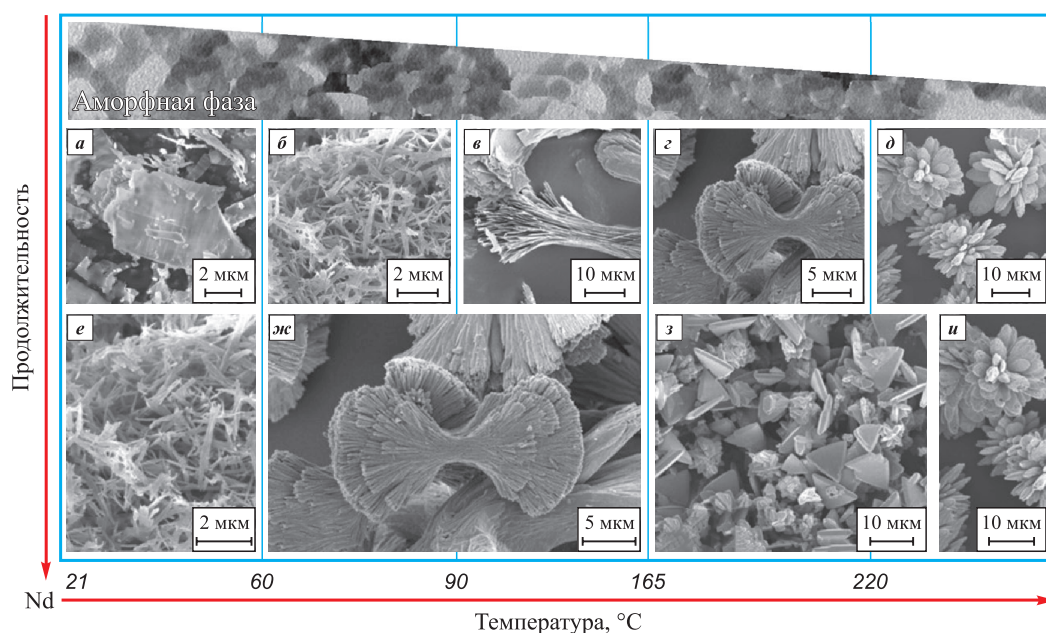


Рис. 1. Схема кристаллизации продуктов карбонатной системы неодама ($\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$) при различных температурах гидротермальной обработки [8]

а – пластины лантанита-Nd; *б, е* – игольчатые кристаллы тангерита-Nd; *в* – сферолиты тангерита-Nd; *г, ж* – гантелеобразные частицы козонита-Nd; *д, и* – сферолиты гидроксилбастнезита-Nd; *з* – треугольные кристаллы гидроксилбастнезита-Nd

Fig. 1. Crystallization scheme for products of the neodymium carbonate system ($\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$) at different hydrothermal treatment temperatures [8]

а – lanthanite plates-(Nd); *б, е* – acicular tengerite-(Nd) crystals; *в* – tengerite-(Nd) spherulites; *г, ж* – dumbbells-shaped kozoite-(Nd) particles; *д, и* – hydroxylbastnesite-(Nd) spherulites; *з* – triangular hydroxylbastnasite-(Nd) crystals

концентрациях $[\text{Nd}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}] = 10^{-3}$ моль/л и в интервале $\text{pH} = 4,0 \div 11,8$ при $[\text{Nd}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}] = 1,0$ моль/л.

Однако согласно исследованиям [18] в системе $\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ карбонат неодама осаждается в составе $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ со структурой лантанита и тангерита соответственно.

Таким образом, данная работа обусловлена противоречивостью опубликованных ранее в литературе результатов исследований осаждения малорастворимых соединений РЗМ (оксалатов, карбонатов и др.) из растворов [1–20], а также необходимостью разработки конкурентоспособной продукции с учетом особенностей российских технологий разделения РЗМ.

Цель настоящей работы – комплексные исследования процесса осаждения карбоната неодама из азотнокислых растворов насыщенными растворами углеаммонийных солей для повышения его эффективности.

Цель настоящей работы – комплексные исследования процесса осаждения карбоната неодама из азотнокислых растворов насыщенными растворами углеаммонийных солей для повышения его эффективности.

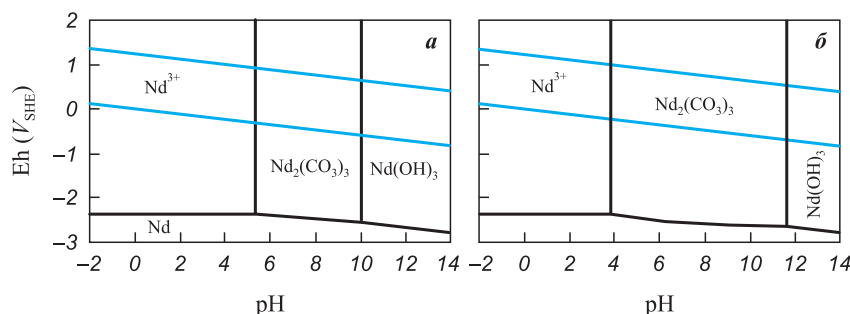


Рис. 2. Диаграммы Пурбе для системы $\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $t = 25$ °C [23]

Концентрации, моль/л: *а* – $[\text{Nd}] = 10^{-3}$, $[\text{C}] = 10^{-3}$; *б* – $[\text{Nd}] = 10^{-3}$, $[\text{C}] = 1,0$

Fig. 2. Pourbaix diagrams for the $\text{Nd}-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system at $t = 25$ °C [23]

Concentrations, mol/L: *а* – $[\text{Nd}] = 10^{-3}$, $[\text{C}] = 10^{-3}$; *б* – $[\text{Nd}] = 10^{-3}$, $[\text{C}] = 1,0$

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись азотнокислые растворы неодима с его концентрацией 0,98 моль/л, приготовленные растворением навесок оксида неодима марки «ХЧ» (ТУ 20.13.65-005-92697718-2018) в азотной кислоте (HNO₃) марки «ОСЧ» (ГОСТ 11125-84) с добавлением дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72). Кислотность растворов нитрата неодима была определена потенциометрическим титрованием и составила 0,0026 моль/л.

Осаждение карбоната неодима проводили 20 %-ными растворами углеаммонийных солей, приготовленных растворением солей карбоната аммония марки «Ч» (ГОСТ 3770-75), бикарбоната аммония марки «Ч» (ГОСТ 3762-78) или их смесей в дистиллированной воде.

Процесс осуществляли в химическом стакане при перемешивании магнитной мешалкой IKA Basic R10 (Италия). Контроль скорости (1,5 мл/мин) и объема подачи азотнокислого раствора неодима проводили с помощью бюретки объемом 25 мл (ГОСТ 29251-91) с точностью ±0,1 мл и секундомера СОП пр-26-2-00 2-го класса точности. Полученную пульпу центрифугировали при скорости 2000 об./мин в течение 3 мин, измеряли pH растворов на pH-метре 4100 (АНИОН, Россия), оснащенном стеклянным электродом ЭС-10603/7, осадок отделяли фильтрованием через фильтр «синяя лента» (ТУ 6-09-1678-95), затем промывали ацетоном и сушили на воздухе для снижения вероятности перекристаллизации осадка. Интервал времени от момента окончания осаждения до разделения компонентов пульпы не превышал 10–15 мин.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов осадков карбоната неодима для выявления их морфологии осуществляли на сканирующих электронных микроскопах Jeol JSM-6480 LV (Oxford instruments, Великобритания) и TESCAN VEGA3 (Tescan, Чехия), а рентгенофазовый анализ осадков – на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation.

Технологические исследования проводили в следующих условиях:

- температура 24 °С;
- соотношение раствора осадителя к объему азотнокислого раствора неодима 2:1 (24:12 мл/мл);
- осадитель – свежеприготовленный 20 %-ный раствор углеаммонийных солей, полученный растворением карбоната аммония марки «Ч»;
- продолжительность осаждения 8 мин.

После завершения процесса осаждения пульпу отфильтровывали на нутч-фильтре с применением пластинчато-роторного (масляного) насоса 2НВР–5ДМ (АО «Вакууммаш», Россия). Нутч-фильтр состоял из колбы Бунзена и воронки Бюхнера диаметром 7 см, что обеспечивало высоту слоя осадка,

получаемого в производственных условиях. Перепад давления при фильтровании составлял 0,5 атм.

Для выполнения термодинамических расчетов и уточнения диаграммы Пурбэ для системы Nd–CO₃–H₂O необходимы значения энтальпии и энтропии образования соединений неодима, сведения о которых в справочной литературе крайне ограничены. Методика расчета энтальпии образования соединений по уравнению В.В. Зуева (1) [24–26], разработанного с применением концепции электроотрицательности, для кристаллогидратов и сложных соединений требует уточнения из-за высокой погрешности результатов [27]. Поэтому была применена уточненная методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» по уравнению (2) [27]

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 \left[(M_1)_{k_1} (M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m \right] = \\ = \sum_{n=1}^N x_n \Delta H_{298}^0 \left[(M_n)_{y_n} A_{x_n} \right] - \\ - \sum_{i=1}^{i=n-1} \left\{ k_i \left[\sum_{j=i+1}^{j=n} \left(\frac{\Delta \text{ЭО}_k}{0,102} \right)^2 \right] \right\} + \\ + \sum_{n=1}^{i=n-1} \left\{ k_n E \left[(M_n A_{\text{КЧ}})^* \rightarrow (M_n) A_{\text{КЧ}} \right] \right\}; \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 \left[(M_1)_{k_1} (M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m \right] = \\ = \sum_{n=1}^N x_n \Delta H_{298}^0 \left[(M_n)_{y_n} A_{x_n} \right] - \\ - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[\frac{1}{\text{КЧ}_i} \left(\sum_{z=1}^{\text{КЧ}_i} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \left(\frac{\text{ЭО}_i^r - \text{ЭО}_j^r}{0,102} \right)^2 \right] + \\ + \sum_{n=1}^N \left\{ k_n E \left[(M_n A_{\text{КЧ}})^* \rightarrow (M_n) A_{\text{КЧ}} \right] \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь КЧ – координационное число атома; z – счетчик связей координационного числа менее электроотрицательного атома; q – количество одноименных атомов $M_i(A_i)$, находящихся в связи с более электроотрицательным атомом(-ами) $M_j(A_j)$ через общий атом $\left(\frac{M_i - A - M_j}{A_i - M - A_j} \right)$; ЭО – электроотрицательность; Q – суммарное количество связей общего атома; r – показатель, учитывающий варианты взаимодействия водородсодержащих групп (H₂O) в кристаллогидратах (применяется исключительно для кристаллогидратов, принимает значения 4/2, 4/3, 4/4); $E[(M_n A_{\text{КЧ}})^* \rightarrow (M_n) A_{\text{КЧ}}]$ – энергия изменения координационного числа катиона при переходе от простого соединения $((M_n)_{y_n} A_{x_n})$ к сложному $((M_1)_{k_1} (M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m)$ [28].

Таблица 1. Результаты расчета термодинамических параметров соединений неодима

Table 1. Calculated thermodynamic parameters of neodymium compounds

Соединение	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298ox}° , Дж/(моль·К)	S_{298el}° , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° , кДж/моль
$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	–5651	773	–2181,5	–5001
$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$	–4094	578	–1209	–3734
$NdOHCO_{3ort}$	–1572	160,5	–394	–1455
$NdOHCO_{3hex}$	–1591	160,5	–394	–1474

Примечание: S_{298ox}° и S_{298el}° – энтропии образования соединений из оксидов и элементов [33].

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты расчета энтальпий образования соединений с учетом их структурных особенностей (рис. 2) по формуле

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298}^{\circ} = & \left[\Delta H_{298}^{\circ}(Nd_2O_3) + 8\Delta H_{298}^{\circ}(H_2O) + \right. \\
 & \left. + 3\Delta H_{298}^{\circ}(CO_2) \right] - \left[\frac{1}{KQ_{Nd}} \left(\sum_1^{KQ_{Nd}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \times \right. \\
 & \times \left(\frac{\Theta O_{Nd} - \Theta O_H^r}{0,102} \right)^2 + \frac{1}{KQ_{Nd}} \left(\sum_1^{KQ_{Nd}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \times \\
 & \times \left(\frac{\Theta O_{Nd} - \Theta O_C}{0,102} \right)^2 \left. \right] + 2E(Nd \rightarrow Nd_{10}) = \\
 = & (-1808 - 8 \cdot 292 - 3 \cdot 427) - \left\{ \left[\frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \times \right. \right. \\
 & \times \left(\frac{1,1 - 2,1^{4/4}}{0,102} \right)^2 + \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \left(\frac{1,1 - 2,1^{4/3}}{0,102} \right)^2 + \\
 & + \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \left(\frac{1,1 - 2,1^{4/2}}{0,102} \right)^2 + \\
 & + \frac{1}{10} \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{1} \right) \left(\frac{1,1 - 2,6}{0,102} \right)^2 + \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{4}} + 2 \right) \times \\
 & \times \left(\frac{1,1 - \left(2,6 \cdot \frac{1}{3} \right)}{0,102} \right)^2 + \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + 7 \cdot \frac{1}{1} \right) \times \\
 & \times \left. \left(\frac{1,1 - \left(2,6 \cdot \frac{1}{2} \right)}{0,102} \right)^2 \right] \left. \right\} - (7,5 \cdot 2) = -5651 \text{ кДж/моль. (3)}
 \end{aligned}$$

Из рис. 3 видно, что структура лантанита представляет собой непрерывные слои из многогранников NdO_{10} и карбонатных треугольников, которые связаны друг с другом только водородными связями, в которых участвуют молекулы воды. При этом 1/4 молекул воды находится между слоями [5]. Атомы

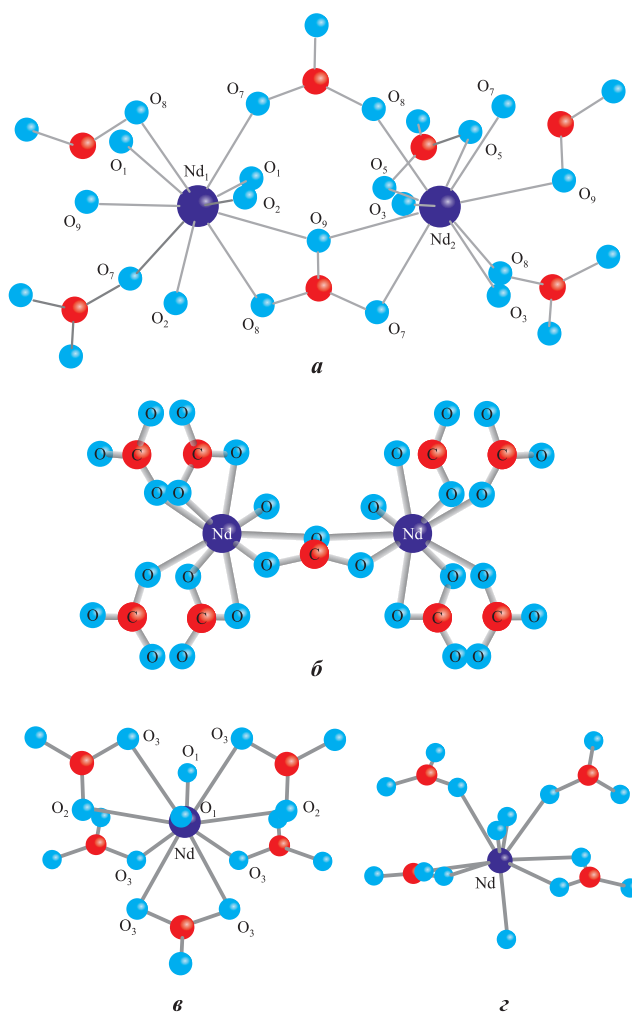


Рис. 3. Кристаллические структуры соединений неодима [5; 29–31]
 а – лантанит-Nd ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$);
 б – тангерит-Nd ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot (2-3)H_2O$);
 в – козоит-Nd ($NdOHCO_{3ort}$);
 г – гидроксилбастнезит-Nd ($NdOHCO_{3hex}$)
 Синие шары – атомы Nd, красные – C, голубые – O

Fig. 3. Crystal structures of neodymium compounds [5, 29–31]
 а – lanthanite-Nd ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$);
 б – tengerite-Nd ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot (2-3)H_2O$);
 в – kozoite-Nd ($NdOHCO_{3ort}$);
 г – hydroxylbastnasite-Nd ($NdOHCO_{3hex}$)
 Blue spheres are Nd atoms, red spheres are C atoms, and light blue spheres are O atoms

кислорода (O_1, O_2, O_3, O_4), которые не принадлежат к карбонатным группам, приписываются молекуле H_2O на основе суммы валентности связи. Геометрия водородных связей приведена в работе [32]. Координационные числа и электроотрицательности (КЧ/ЭО) для атомов Nd, H и C в лантаните-Nd составляли 10/1,1; 1/2,1; 3/2,6 соответственно [24–26]. Соединение состоит из простых оксидов Nd_2O_3 , $H_2O_{тв}$, $CO_{2тв}$, энтальпии образования которых (ΔH_{298}° , кДж/моль) в расчете приняты равными –1808; –292 и –427 [33], а $E(Nd \rightarrow Nd_{10}) = -7,5$ кДж/моль [28].

На основании расчета по уравнению (3) энтальпия образования лантанита-Nd составила –5651 кДж/моль².

Аналогичный расчет энтальпии образования (ΔH_{298}°) выполнен для остальных соединений, а также для них определены значения энергии Гиббса (ΔG_{298}° , кДж/моль) (табл. 1).

Для термодинамического анализа процессов, протекающих при осаждении соединений неодима из азотнокислых растворов, выбрана система с ограниченным числом компонентов: Nd, C, H, O. Для расчета диаграммы Eh–pH приняты молярные концентрации неодима и углерода в растворе 0,001–0,5 и 0,001–1,0 моль/л соответственно, что обусловлено, в том числе, характеристиками производственных растворов.

С учетом того, что в системе $Nd-CO_3-H_2O$ при температурах менее 100 °C образуется не безводный карбонат неодима ($Nd_2(CO_3)_3$), термодинамические характеристики которого используются для построения диаграмм Eh–pH, а его кристаллогидраты ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$) и гидроксокарбонаты, то в системе возможно протекание следующих реакций (табл. 2).

На основании термодинамических расчетов построены Eh–pH-диаграммы³ исследуемой системы для температуры 25 °C и давления 1 ат (рис. 4) для двух вариантов организации процесса:

1) подача раствора-осадителя (углеаммонийных солей) → азотнокислый раствор неодима (прямое осаждение);

2) подача азотнокислого раствора неодима → раствор углеаммонийных солей (обратное осаждение).

Известно, что для повышения крупности частиц осадков и скорости фильтрования пульпы осаждение проводят из горячих растворов в присутствии электролита-коагулянта, а также избытке осадителя.

² Аналогичный расчет для лантанита La и Pr определил значения $\Delta H_{298}^\circ = -5685$ и -5694 кДж/моль соответственно. Относительная погрешность расчета относительно справочных величин –5682,3 и –5692,3 кДж/моль [34] составила менее 1 %.

³ Для реакций $Nd^{3+} + 3e = Nd^0$ ($E = -2,431$ В); $4Nd + 12OH^- = 4Nd(OH)_3 + 3O_2 + 6H_2O$ ($E = -2,431$ В).

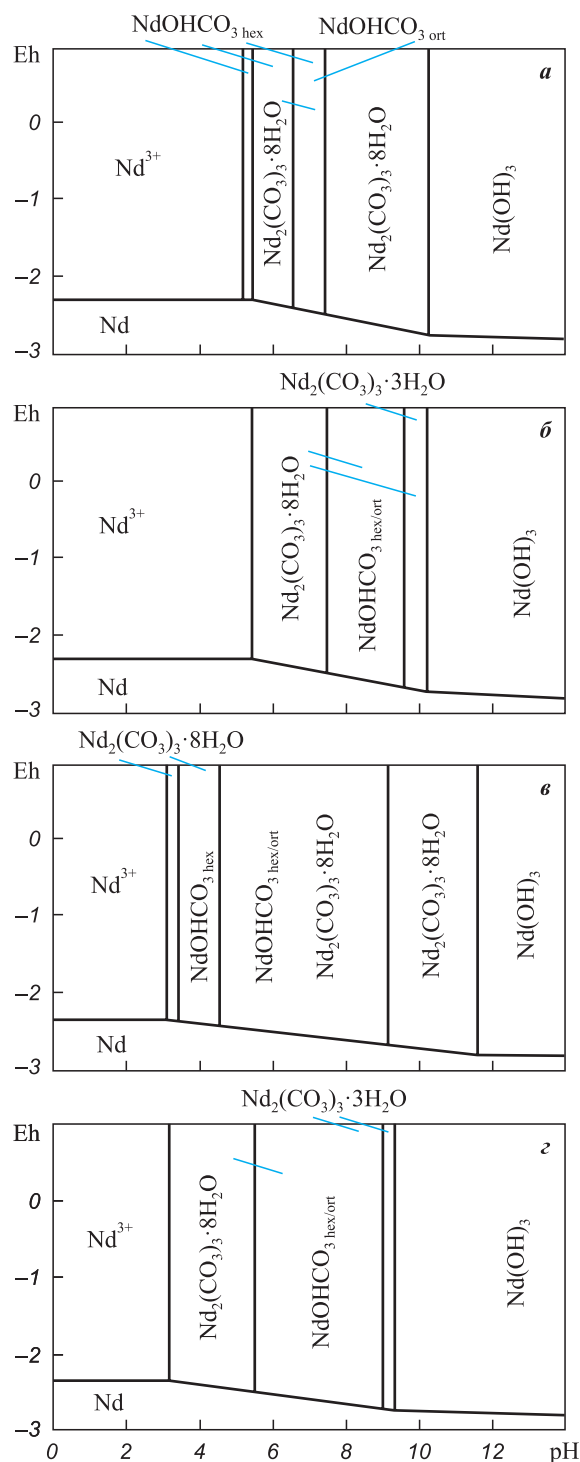


Рис. 4. Диаграммы Пурбе системы $Nd-CO_3-H_2O$ для температуры 25 °C и давления 1 ат

a, б – концентрации $[Nd]$ и $[C]$ по 0,001 моль/л; прямое (*a*) и обратное (*б*) осаждение;
в, з – $[Nd] = 0,5$ моль/л, $[C] = 1,0$ моль/л; прямое (*в*) и обратное (*з*) осаждение

Fig. 4. Pourbaix diagrams for the $Nd-CO_3-H_2O$ system at 25 °C and 1 atm

a, б – $[Nd] = [C] = 0.001$ mol/L; direct (*a*) and reverse (*б*) precipitation;
в, з – $[Nd] = 0.5$ mol/L, $[C] = 1.0$ mol/L; direct (*в*) and reverse (*з*) precipitation

Таблица 2. Результаты термодинамических расчетов реакций в исследуемой системе

Table 2. Calculated thermodynamic parameters of reactions in the system under study

№	Реакции	ΔG_{298}° , кДж/моль	рН при условии	
			<i>a</i>	<i>б</i>
(1)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{HCO}_{3(\text{p-p})}^{-} + 3\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–274	2,96	1,94
(2)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{HCO}_{3(\text{p-p})}^{-} + 3\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–162	9,51	4,62
(3)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{HCO}_{3(\text{p-p})}^{-} + \text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + \text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	–60	4,73	1,88
(4)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{HCO}_{3(\text{p-p})}^{-} + \text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	–41	6,40	3,55
(5)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–181	–	–
(6)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–117	–	–
(7)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + \text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})}$	–119	–	–
(8)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + \text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})}$	–100	2,4	–
(9)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{2(\text{p-p})} + 11\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	+104	5,54	3,09
(10)	$2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{2(\text{p-p})} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	+186	7,94	5,54
(11)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + 3\text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	+56	5,28	3,38
(12)	$\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + 3\text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	+75	6,39	4,49
(13)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{TB})} + 3\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	–79	10,19	11,68
(14)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{TB})} + 3\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	–161	7,79	9,29
(15)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} \leftrightarrow 2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{2(\text{p-p})} + 11\text{H}_2\text{O}$	–104	5,54	3,14
(16)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 6\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} \leftrightarrow 2\text{Nd}_{(\text{p-p})}^{3+} + 3\text{CO}_{2(\text{p-p})} + 6\text{H}_2\text{O}$	–186	7,94	5,54
(17)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	–57	7,50	9,00
(18)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	–19	7,38	12,33
(19)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	–139	0,30	1,80
(20)	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow 2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	–101	3,63	5,13
(21)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–103	7,54	9,04
(22)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–141	10,88	12,38
(23)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–21	0,34	1,84
(24)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^{+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–59	3,68	5,18
(25)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–8	–	–
(26)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	+74	–	–
(27)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	–46	–	–
(28)	$2\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + \text{CO}_{2(\text{p-p})} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	+36	–	–
(29)	$\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-}$	–30	9,87	11,34
(30)	$\text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^{-} \leftrightarrow \text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{TB})} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-}$	–11	11,53	13,03
(31)	$\text{NdOHCO}_{3\text{ort}(\text{TB})} \leftrightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{hex}(\text{TB})}$	–19	–	–

Примечание: Концентрации [Nd] и [C] в растворе при условии *a* составляют по 10^{-3} моль/л, а при условии *б* – 0,5 и 1,0 моль/л соответственно.

Обратное осаждение обеспечит при прочих равных условиях на начальном этапе высокий избыток реагента, а также снижение образования газа CO_2 по

причине щелочной среды раствора-осадителя, что будет способствовать укрупнению образующегося осадка.

Из рис. 4, а видно, что при концентрациях Nd и C в системе по 0,001 моль/л подача раствора-осадителя (углеаммонийных солей) → азотнокислый раствор неодима приводит к образованию при pH = 5,28 осадка $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$, при pH = 5,54 – лантанита-Nd, при pH = 6,4 – $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ (см. реакции (11), (9), (4) в табл. 2), совместное существование которых термодинамически вероятно до pH = 7,50. При этом есть вероятность конверсии $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}} \rightarrow \text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ по реакции (31). Фазы $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ в присутствии CO_2 и H_2O образуют лантанит-Nd (реакции (25) и (27), $\Delta G_{298}^\circ = -8$ и -46 кДж/моль соответственно), тогда как процессы формирования тангерита-Nd термодинамически маловероятны (реакции (26) и (28), $\Delta G_{298}^\circ = +74$ и $+26$ кДж/моль соответственно). При pH $\geq 7,50$ происходит конверсия лантанита-Nd в $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ (реакции (17) и (18)), а при pH $\geq 10,19$ – область существования $\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ (реакция (13)).

При обратном осаждении (см. рис. 4, б) образование фаз лантанита-Nd и тангерита-Nd сопровождается значительным смещением энергии Гиббса в область отрицательных значений (реакция (1), $\Delta G_{298}^\circ = -274$ кДж/моль; реакция (2), $\Delta G_{298}^\circ = -162$ Дж/моль), и если фаза лантанита-Nd имеет широкий интервал своего существования, то фаза тангерита-Nd формируется при pH = 9,51. Область $\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ (реакция (13)) соответствует pH $\geq 10,19$. В интервале pH = 9,51÷7,50 вероятны реакции (17) и (18), $\Delta G_{298}^\circ = -57$ и -19 кДж/моль соответственно), что определяет конверсию лантанита-Nd в $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ и их совместное присутствие. В области pH = 7,50÷5,54 термодинамически вероятно наличие преимущественно фаз лантанита-Nd (реакция (15)), а при pH < 5,54 – область существования растворов неодима.

Повышение концентрации Nd и C в системе до 0,5 и 1,0 моль/л соответственно при прямом осаждении (см. рис. 4, в) приводит к изменению порядка образования фаз по сравнению с менее концентрированной системой (см. рис. 4, а). В интервале pH = 3,09÷3,38 формируется лантанит-Nd (реакция (9)), при pH = 3,38÷4,49 помимо лантанита-Nd образуется $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ (реакция (11)), а pH = 4,49÷9,04 – область совместного существования лантанита-Nd, $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ (реакция (12)), но в присутствии CO_2 термодинамически благоприятны условия для реакций (25) и (27) – конверсии $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$ и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ в лантанит-Nd ($\Delta G_{298}^\circ = -8$ и -46 кДж/моль соответственно). При pH = 9,04÷11,68 термодинамически наиболее вероятна фаза лантанита-Nd (реакция (21), а при pH > 11,68 – область существования $\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ (реакция (13)). При обратном осаждении (см. рис. 3, з) совместное образование фаз лантанита-Nd, тангерита-Nd, $\text{NdOHCO}_{3\text{hex}}$

и $\text{NdOHCO}_{3\text{ort}}$ термодинамически вероятно (реакции (1)–(8)). По сравнению с диаграммой на рис. 3, б область существования фазы тангерита-Nd шире pH = 5,54÷9,29 (реакции (16) и (14)). Область преимущественного существования лантанита-Nd соответствует pH = 3,14÷5,54, а растворов неодима (реакция (15)) – при pH < 3,14.

Таким образом, с увеличением концентраций неодима и карбонат-иона в растворе область стабильного существования кристаллогидратов карбоната неодима увеличивается. Причем область pH для $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ шире, чем для $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Прямое осаждение характеризуется преимущественным образованием фазы лантанита-Nd, а обратное – формированием в узком интервале pH = 9,0÷9,29 для концентрированных растворов фазы тангерита-Nd.

Результаты морфологических и рентгенографических анализов образцов карбоната неодима предприятия ООО «ЛИТ» и НИТУ МИСИС [18], полученных прямым (3-стадийным⁴) и обратным (1-стадийным [20]) осаждением соответственно (рис. 5), показали различие в морфологии и фазовом составе и подтвердили результаты термодинамических исследований о преимущественном образовании фазы лантанита-Nd при прямом осаждении и образовании фазы тангерита-Nd при обратном.

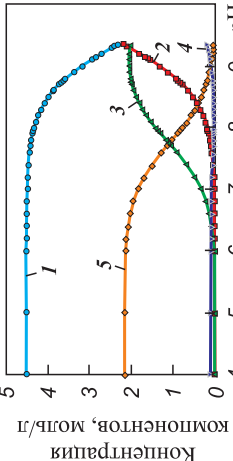
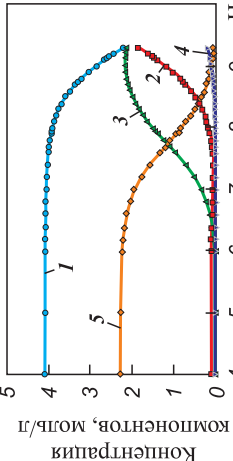
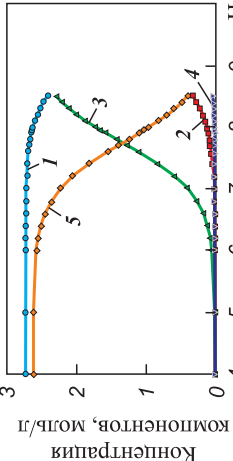
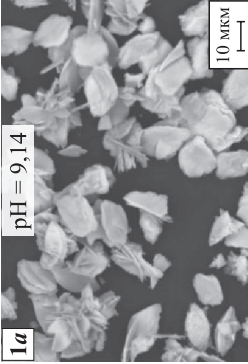
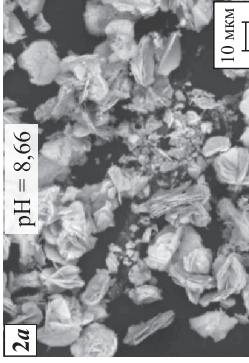
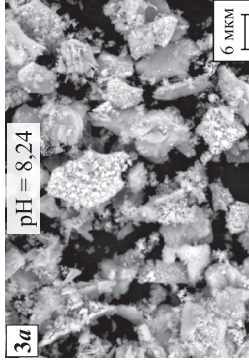
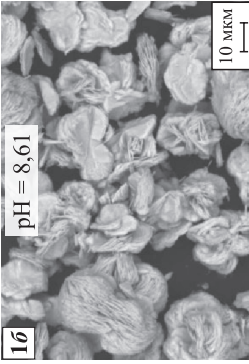
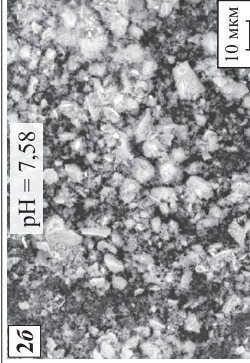
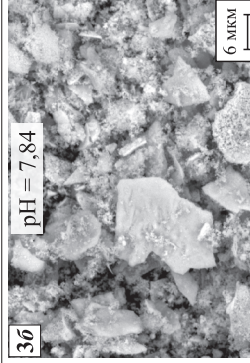
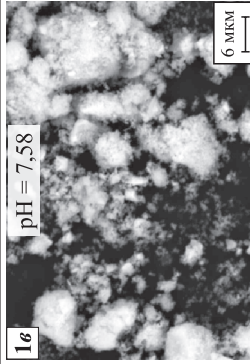
Непостоянство состава сухих углеаммонийных солей из-за их возможного самопроизвольного разложения, изменение состава раствора-осадителя при длительном хранении могут быть причинами противоречивости опубликованных результатов исследований по осаждению карбонатов РЗМ, как показано ранее [1–20]. В связи с этим в работе [35] исследовано изменение состава 20 %-ных растворов карбоната и бикарбоната аммония и их смесей от pH раствора. В табл. 3 приведены зависимости изменения составов растворов осадителей от pH и микрофотографии осадков в характерных точках и областях зависимостей.

Для растворов I (см. табл. 3) без нагрева обнаружено формирование кристаллических осадков (точка 1а) сложной структуры. При этом pH маточного раствора составляет 9,14, что соответствует действию аммиачной буферной системы (pH = 8,2÷10,2) и находится практически на границе действия карбонатной буферной системы (pH = 9,3÷11,3). Образование таких осадков обеспечит интенсификацию процесса фильтрации пульпы, а сами осадки могут представлять интерес для разработки функциональных материалов.

Рентгенофазовый анализ осадка 1б (см. табл. 3 и рис. 6), полученного без нагрева, после уточнения

⁴ Условия аналогичны приведенным в работе [21].

Таблица 3. Изменение составов растворов углесаммонийных солей в зависимости от pH и микрофотографии осадков
 Table 3. Composition changes in ammonium carbonate salt solutions as a function of pH and micrographs of precipitation

Характеристики	20 %-ные растворы системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$		
	1	2	3
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (%/%) в навеске сухих солей и pH раствора Расчетные зависимости влияния pH на изменение концентрации компонентов растворов при $t = 20^\circ\text{C}$, коэффициенте активности $\gamma = 1$ [35]: 1 – $[\text{NH}_4^+]$, 2 – $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 3 – $[\text{HCO}_3^-]$, 4 – $[\text{CO}_3^{2-}]$, 5 – $[\text{CO}_{2(a)}]$, моль/л	100/0, pH = 9,66 	50/50, pH = 9,12 	0/100, pH = 8,76 
			
			
			

Микрофотографии осадков
и pH маточных растворов
(характерные точки)

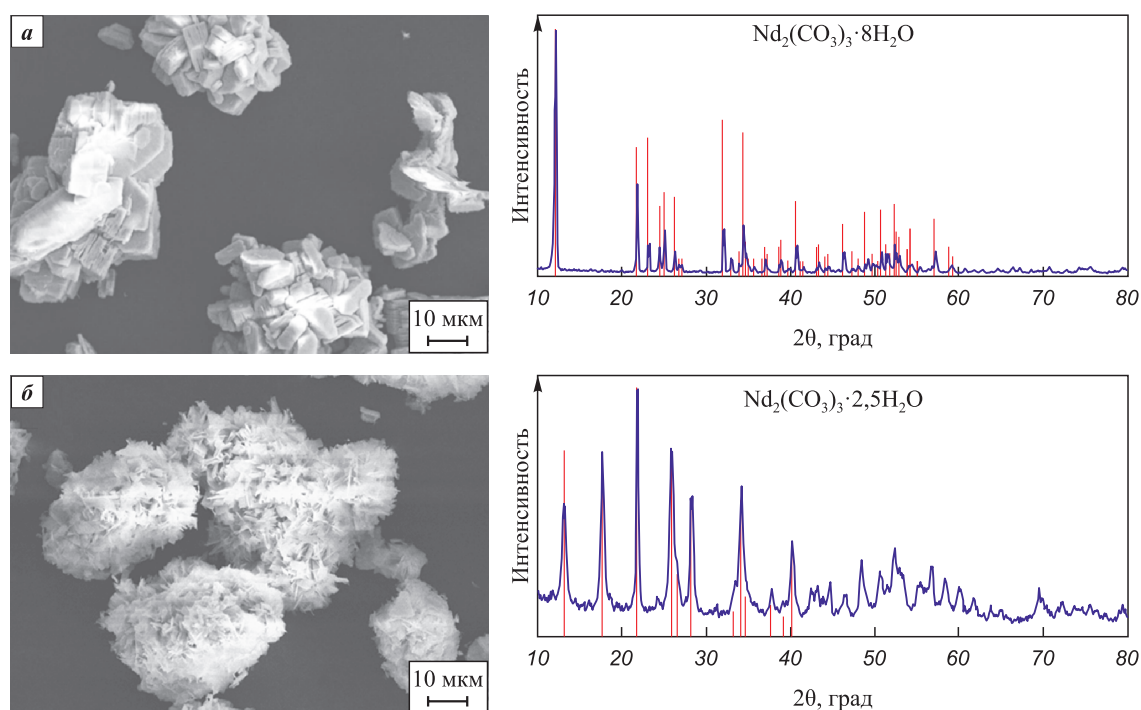


Рис. 5. Микрофотографии осадков карбоната неодима, полученных прямым (а) и обратным (б) осаждением из азотнокислых растворов насыщенными растворами углеаммонийных солей соответственно и их рентгенограммы

Fig. 5. Micrographs of neodymium carbonate precipitates obtained by direct (a) and reverse (b) precipitation from nitric acid solutions using saturated of ammonium carbonate salt solutions, and their X-ray diffraction patterns

методом ЛеБеля [36; 37] выявил наличие гидрата карбоната неодима $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2\div 3$) со структурой тангерита (кристаллографические параметры $Bb21m$, $a = 6,194(2) \text{ \AA}$, $b = 9,320(5) \text{ \AA}$, $c = 15,707(9) \text{ \AA}$)

и фазы неидентифицированного состава (вероятно, аморфного гидроксилбабстезита).

Снижение pH маточного раствора до 7,58 и более вызывает разрушение кристаллической структуры и

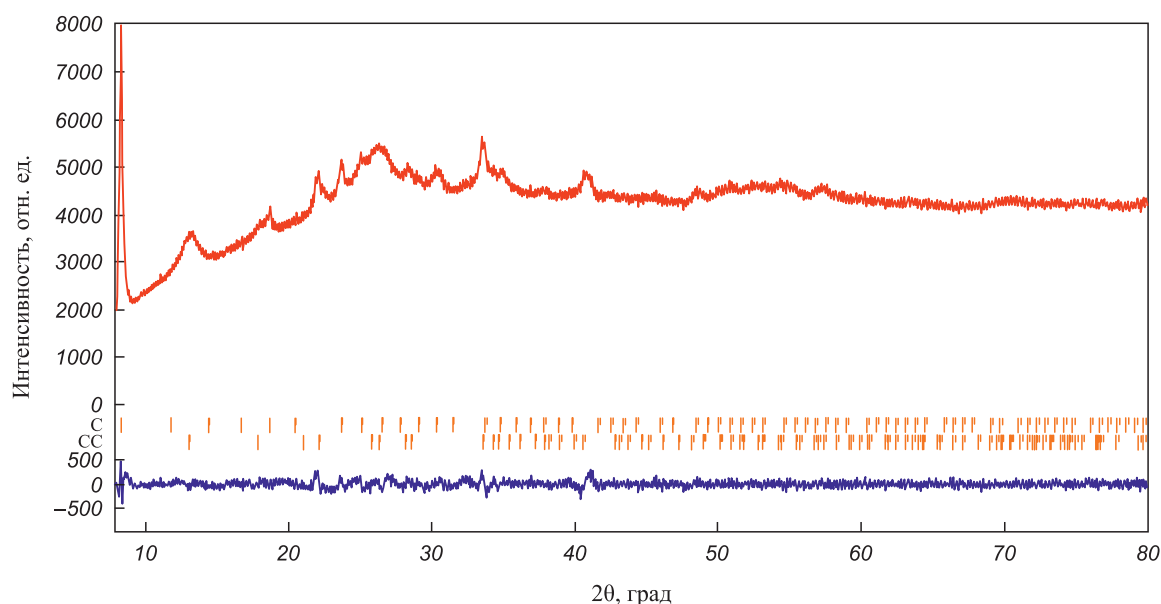


Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа осадка точки 1б) (см. табл. 3, без нагрева) после уточнения методом ЛеБеля [36; 37]

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of precipitate sample 1b (see Table 3, without heating) after refinement by the Le Bail method [36; 37]

образование мелкодисперсных частиц, что повлияет на технологические свойства – скорость фильтрования пульпы процесса осаждения. Применение 20 %-ного раствора бикарбоната аммония не сопровождается образованием осадков с упорядоченной структурой, так как pH исходного раствора реагента не превышает 8,76, т.е. не принадлежит области формирования карбоната неодима со структурой типа тангерита, установленной в результате термодинамического анализа.

Если влияние морфологии прекурсора неодима, полученного карбонатным способом с применением углеаммонийных солей, на свойства синтезируемых из них материалов представляет собой самостоятельное исследование, то результаты данной работы показали возможность формирования хорошо фильтруемых пульп карбоната неодима (с удельной скоростью фильтрования $1,19 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) без нагрева из концентрированного ($\sim 1 \text{ М}$) азотнокислого раствора неодима за 1 стадию обратным осаждением, тогда как при прочих равных условиях для пульпы прямого осаждения этот показатель составил $0,46 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})^5$, что позволит использовать на стадии фильтрования более дешевые, чем фильтр-прессы, барабанные фильтры непрерывного действия⁶.

Выводы

На основании комплексных исследований процесса осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов насыщенными растворами углеаммонийных солей:

– рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования лантанита-Nd ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тангерита-Nd ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гидроксиднезита-Nd и козоита-Nd (NdOHCO_3), уточнена диаграмма Пурбе изменения состава системы от pH маточных растворов для вариантов прямого и обратного осаждения;

– теоретически определены различия в составе продуктов в зависимости от варианта организации процесса и область преимущественного образования фазы $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что подтверждено морфологическими и рентгенографическими исследованиями соответствующих образцов;

– установлено формирование однородных по форме (плоскокруглых) и размеру частиц гидрата карбоната неодима $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2 \div 3$) со структурой тангерита (кристаллографические

параметры $Bb21m$, $a = 6,194(2) \text{ \AA}$, $b = 9,320(5) \text{ \AA}$, $c = 15,707(9) \text{ \AA}$) и их агломератов в процессе осаждения без нагрева, т.е. t менее 40°C , при подаче азотнокислого раствора нитрата неодима в насыщенный раствор углеаммонийных солей аммония с pH не менее 9,00 до достижения pH маточного раствора не менее 8,6 (такие прекурсоры с контролируемыми размерами и морфологией частиц перспективны для разработки функциональных материалов);

– установлена возможность получения хорошо фильтруемых пульп карбоната неодима с удельной скоростью фильтрования $1,19 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ без нагрева из концентрированного ($\sim 1 \text{ М}$) азотнокислого раствора неодима за 1 стадию.

Список литературы / References

1. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов: Учебное пособие для вузов. М.: Юрайт, 2021. 501 с.
3. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
4. Qi D. *Hydrometallurgy of rare earths. Separation and Extraction*. Ch. 7: Chemical separation. Elsevier, 2018. P. 671–741. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-05328-7>
5. Kaczmarek A.M., Van Hecke K., Van R. Deun nano- and micro-sized rare-earth carbonates and their use as precursors and sacrificial templates for the synthesis of new innovative materials. *Chemical Society Reviews*. 2015;(4):2032–2059. <https://doi.org/10.1039/c4cs00433g>
6. Liu S., Ma R. Preparation of crystalline precipitation of mixed rare earth carbonates. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 1998;8(2):331–334. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.05.006>
7. Cui Zh., Guo J., Wang D., Cao J., Wang. Zh. Stability of amorphous neodymium carbonate and morphology control of neodymium carbonate in non-hydrothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth*. 2022;(579):126460. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126460>
8. Vallina B., Rodriguez-Blanco J.D., Brown A.P., Blanco J.A., Benning L.G. The role of amorphous precursors in the crystallization of La and Nd carbonates. *Nanoscale*. 2015;(7):12166–12179. <https://doi.org/10.1039/C5NR01497B>
9. Vallina B., Rodriguez-Blanco J., Blanco J., Benning L. The effect of heating on the morphology of crystalline neodymium hydroxycarbonate, NdCO_3OH . *Mineralogical Magazine*. 2014;8(6):1391–1397. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.6.05>
10. Штуца М.Г., Кардаполов А.В., Филиппов В.Б., Сысина Н.А. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ. *Известия Томского политехнического университета*. 2003;306(5):71–74.
Shtutsa M.G., Kardapolov A.V., Filippov V.B., Sysina N.A. Investigation of the process of precipitation of

⁵ pH маточных растворов для обратного и прямого осаждения составил 9,04 и 9,16 соответственно.

⁶ Условие применения барабанного фильтра – удельная скорость фильтрования пульпы не менее $1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ [35].

- REE carbonates. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2003;306(5):71–74. (In Russ.).
11. Kim P., Anderko A., Navrotsky A., Riman R. Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare earth carbonates and rare earth hydroxycarbonates. *Minerals*. 2018;8(3):106. <https://doi.org/10.3390/min8030106>
 12. Nagashima K., Wakita H., Mochizuki A. The synthesis of crystalline rare earth carbonates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1973;46:152–156.
 13. Spiridigliozzi L., Ferone C., Cioffi R., Bortolotti M., Dell'Agli G. New insights in the hydrothermal synthesis of rare-earth carbonates. *Materials*. 2019;12:2062. <https://doi.org/10.3390/ma12132062>
 14. Pourmortazavi S.M., Rahimi-Nasrabadi M., Aghazadeh M., Ganjali M.R., Karimi M.S., Norouzi P. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium carbonate and neodymium oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1150:411–418. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.008>
 15. Sanuki S., Matsushita K., Nishiwaki M., Majima H. Preparation of Nd(III) carbonate by precipitation stripping of Nd(III)-loaded VA10. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2000;31(1):5–13. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0125-9>
 16. Chávez Portillo M., Vicencio Garrido M.A., Ramos Reynoso Y., Juárez Santiesteban H., Reyes Díaz A., Portillo Moreno O. Structural study of the rare earth compounds: $\text{Sm}(\text{OH})_3$, NdOHCO_3 , CeO_2 , and Ho_2O_3 , prepared by Chemical Bath Deposition, and its correlation with crystal growth mechanism. *Superficies y Vacío*. 2023;36:230901. https://doi.org/10.47566/2023_syv36_1-230901
 17. Spiridigliozzi L., Bortolotti M., Accardo G., Vergara A., Frattini D., Ferone C., Cioffi R., Dell'Agli G., An in-depth multi-technique characterization of rare earth carbonates – $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – owning tenerite-type structure. *Journal of Rare Earths*. 2021;40(8):1281–1290. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.020>
 18. Bogatyreva E.V., Nesterov N.V., Ermilov A.G., Melnik F., Mamzurina O.I., Lopatin V.Yu. Influence of the genesis of neodymium cobaltite on its properties. *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2022;13(2): 73–91. <https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2022040210>
 19. Korytsevaya A., Navrotsky A. Energetic insights into the crystallization of lanthanum carbonate amorphous precursors. *Thermochimica Acta*. 2020;688 (June):178605. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178605>
 20. Богатырева Е.В., Мельник Ф., Ермилов А.Г., Кулагин Б.Р., Пудовкина Г.И., Семенов А.А. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов: Патент 2729573 (РФ). 2020.
 21. Геря В.О., Быданов Б.А., Алдушкин А.В., Ухорская В.О., Дронов Д.В., Долгов А.В. Способ получения карбонатов редко земельных элементов: Патент 2693176 (РФ). 2018.
 22. Нечаев А.В., Поляков Е.Г. О концепции развития отечественной сырьевой базы РЗМ. Минеральные ресурсы России. *Экономика и управление*. 2025;2:48–57.
Nechaev A.V., Polyakov E.G. On the concept of development of the Russian raw materials base of the REM. *Mineral'nye resursy Rossii. Ehkonomika i upravlenie*. 2025;2:48–57. (In Russ.).
 23. Ishaq S. Al-Nafai. Application of Pourbaix diagrams in the hydrometallurgical processing of bastnasite. Master Thesis. The Pennsylvania State University, 2015.
 24. Зуев В.В. Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов от разности электроотрицательности катионов. *Геохимия*. 1986;(8):1160–1169.
Zuev V.V. Dependence of the enthalpy of formation of complex crystals from oxides on the difference in electronegativity of cations. *Geokhimiya*. 1986;(8):1160–1169. (In Russ.).
 25. Зуев В.В. Об оценке энтальпии образования сложных минералов с разнотипными катионами. *Геохимия*. 1986;(7):961–1167.
Zuev V.V. On the evaluation of the enthalpy of formation of complex minerals with different-grade cations. *Geokhimiya*. 1986;(7):961–1167. (In Russ.).
 26. Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А., Митенков Г.А. Минералогический справочник технолога обогатителя. Л.: Недра, 1985. 264 с.
 27. Выдыш С.О., Богатырева Е.В., Мельник Ф., Картасева А.И. Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей. *Обогащение руд*. 2024;(2):20–26. <https://doi.org/10.17580/or.2024.02.04>
Vydysh S.O., Bogatyreva E.V., Melnik F., Kartasheva A.I. Calculation of the enthalpy of formation of complex compounds taking into account the contribution of bond energies. *Obogashchenie rud*. 2024;(2):20–26. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2024.02.04>
 28. Резницкий Л. А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог–МГУ, 1998. 146 с.
 29. Miyawaki R., Kuriyama J., Nakai I. The redefinition of tenerite-(Y), $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and its crystal structure. *American Mineralogist*. 1993;(78):425–432.
 30. Michiba K., Tahara T., Nakai I., Miyawaki R., Matsubara S. Crystal structure of hexagonal $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2011;(22): 518–530. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1222>
 31. Tahara T., Nakai I., Miyawaki R., Matsubara S. Crystal chemistry of $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2007;(222):326–334. <https://doi.org/10.1524/zkri.2007.222.7.326>
 32. Morrison S.M., Andrade M.B., Wenz M.D., Domani K.J., Downs R.T. Lanthanite-(Nd), $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*. 2013;69(Part 3):i15–i16. <https://doi.org/10.1107/S1600536813003164>
 33. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
 34. Термические константы веществ. М.: АН СССР, 1978. Вып. 8. 536 с.
 35. Богатырева Е.В., Мельник Ф. Особенности осаждение карбоната неодима из азотнокислых растворов. *Цветные металлы*. 2026;(2):17–25. <https://doi.org/10.17580/tsm.2026.02.02>
Bogatyreva E.V., Melnik F. Features precipitation of neodymium carbonate from nitric acid solutions. *Tsvetnye metally*. 2026;(2):17–25. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2026.02.02>

36. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. *Ab-initio* structure determination of LiSbWO_6 by *X*-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 1988; 23(3):447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0)
37. Информационные ресурсы для слушателей курса «Основы рентгеновской дифрактометрии». URL: <https://pavelchizhov.wixsite.com/xraysonweb/хим-фак-2022> (дата обращения: 01.04.2025).

Информация об авторах

Елена Владимировна Богатырева — д.т.н., профессор кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 ORCID: 0000-0003-2753-3424

 E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Филипп Мельник — аспирант кафедры цветных металлов и золота, НИТУ МИСИС

 E-mail: filippmelnic@gmail.com

Вклад авторов

Е. В. Богатырева — определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

Ф. Мельник — участие в проведении экспериментов, обсуждении результатов и оформлении статьи.

Information about the Authors

Elena V. Bogatyreva — Dr. Sci. (Tech.) Professor, Department of Non-Ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS)

 ORCID: 0000-0003-2753-3424

 E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Filipp Melnic — Graduate Student, Department of Non-Ferrous Metals and Gold, NUST MISIS

 E-mail: filippmelnic@gmail.com

Contribution of the Authors

E. V. Bogatyreva — defined the research objective, conducted the experiments, wrote the manuscript.

F. Melnic — participated in conducting the experiments, discussing the results, and preparing the manuscript.

Статья поступила 23.03.2025 г.
Доработана 29.04.2025 г.
Принята к публикации 11.05.2025 г.

Received 23.03.2025
Revised 29.04.2025
Accepted 11.05.2025