

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Nb И Ce МЕЖДУ ДВУМЯ  
НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСПЛАВАМИ  
В СИСТЕМЕ  $\text{CePO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaF—Fe}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ 

Л. М. Делицын

Представлено академиком РАН Л.И. Леонтьевым 09.07.2018 г.

Поступило 09.07.2018 г.

Система  $\text{CePO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaF—Fe}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$  характеризуется широкой областью двух несмешивающихся расплавов. С ростом температуры в системе эта область увеличивалась. Взаимная растворимость несмешивающихся расплавов была низкой и составила 3–5 мас.%. Снижение температуры плавления компонентов было обусловлено химическими реакциями между  $\text{SiO}_2$  и NaF, между ортофосфатом церия и фторидом натрия. В системе обнаружили новые, ранее неизвестные фазы: двойная соль церия и натрия, фторидофосфат церия и натрия и фаза с высоким содержанием ниобия. Оксид ниобия входил в состав силикатного расплава, силикатных шариков фосфатно-фторидного расплава и фазы с высоким содержанием ниобия. Церий концентрировался в фосфатно-солевом расплаве, где он присутствовал в составе двойной соли церия и натрия и во фторидофосфате церия и натрия.

*Ключевые слова:* несмесимость расплавов, силикатный расплав, фосфатно-солевой расплав, оксид железа, двойные фосфаты церия, фторидофосфаты церия, распределение ниобия, распределение церия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845572-578>

Для разработки теоретических основ технологии ликвационной плавки сложных по составу и свойствам редкоземельно-редкометалльных руд коры выветривания Томторского месторождения мы исследовали распределение ниобия и церия между двумя несмешивающимися расплавами (НР). Среди известных месторождений Томторское отличается аномально высоким содержанием редких земель (до 30–45%) и оксида ниобия (5–8%). Руды — тонкозернистые (частицы < 5–10 мкм составляют 70%), содержат много шламов, их химический и минеральный состав неустойчивы. Руды не поддаются обогащению физическими методами (флотация, магнитная сепарация и др.). Щелочная гидрохимическая схема переработки оказалась пригодной для руд, имеющих ограничения по содержанию железа, кремнезёма, оксида кальция. В отличие от них, технология ликвационной плавки позволяет вовлечь в переработку богатые и бедные руды и получить два новых вида искусственного сырья: силикатный расплав и фосфатно-солевой расплав, которые перерабатывают иными, чем принято, методами [1].

Объединённый институт высоких температур  
Российской Академии наук, Москва  
E-mail: [delitzin@ihed.ras.ru](mailto:delitzin@ihed.ras.ru)

Исследование влияния церия на механизм образования жидких несмешивающихся фаз необходимо, поскольку церий является главным элементом среди лантаноидов. Его содержание обычно составляет 46–48% от суммы всех других лантаноидов. Отсутствие данных о поведении ниобия и церия при ликвации силикатно-фосфатных расплавов ставит задачу изучения их распределения между двумя НР. Сведений о процессах, протекающих в расплавах силикатно-солевых систем, в которых одновременно находятся церий и ниобий, в доступной литературе мы не обнаружили. Получение таких сведений составило предмет настоящего исследования.

В работе использовали синтетический ортофосфат церия ( $\text{Ce}^{3+}$ ),  $\text{SiO}_2$ , NaF,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — все квалификации “ч.д.а.”. Опыты проводили методом закалки. Шихту весом 5–10 г перетирали под слоем спирта и помещали в корундовые тигли. Продолжительность плавки при заданной температуре составила 1–2 ч. Потеря веса в опытах 1,2–2,5%. При исследовании влияния оксида железа на механизм ликвации в систему  $\text{CePO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaF}$  добавляли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 10 мас.% сверх 100%. Для изучения распределения ниобия и церия между двумя сосуществующими расплавами в шихту системы  $\text{CePO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaF}$  вводили

сверх 100%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в количестве 2,66–8,48 и 4,9–4,5% соответственно. Продукты плавки исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах, рентгеновским методом и с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV (“JEOL”, Япония).

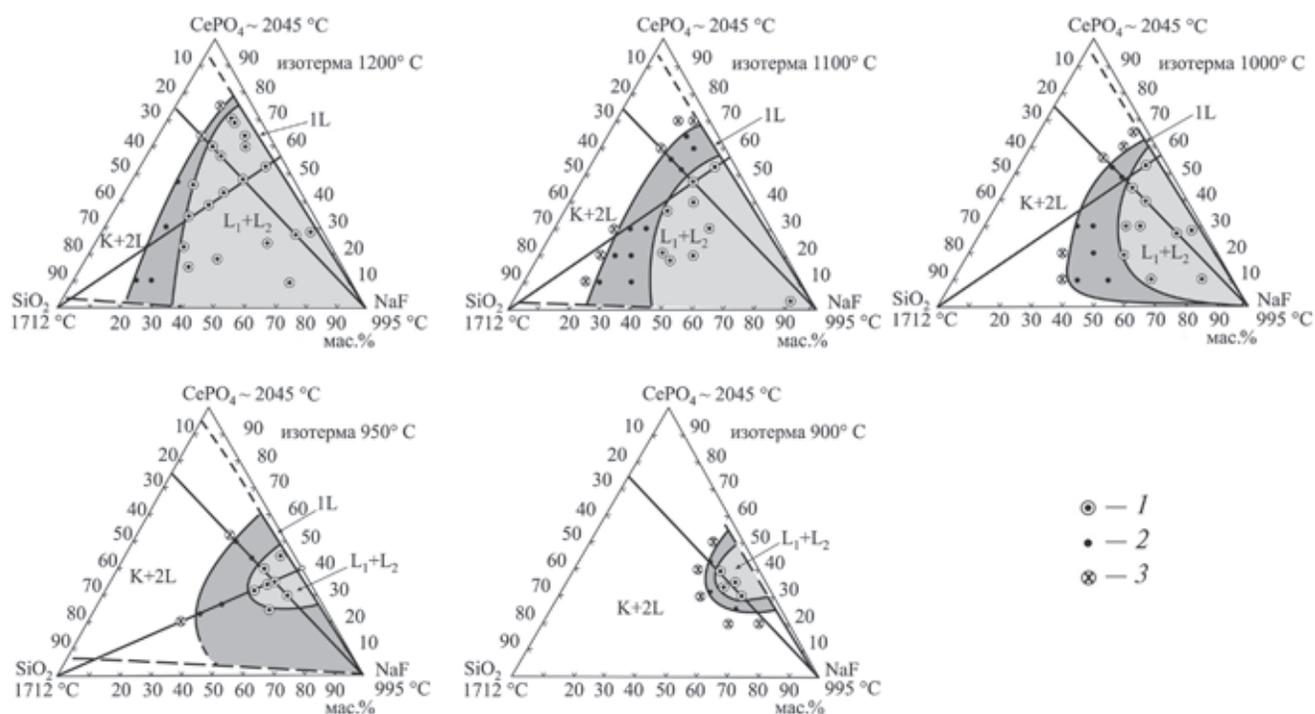
Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1. Показаны области ликвации расплавов в виде проекции изотермических сечений (1200, 1100, 1000, 950 и 900 °C) на основании призмы  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$ . В присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  области ликвации для всех изотермических сечений значительно расширились. По направлению к кремнезёмному углу системы процесс расширения области ликвации был более выражен, чем к вершине ортофосфата церия. Как и в случае с лантановой системой [2], это было обусловлено большей растворимостью оксида железа в расплаве силиката натрия, щёлочность которого возрастала в соответствии с реакцией взаимодействия между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NaF}$  [3]:  $6\text{SiO}_2 + 2\text{NaF} = \text{Si}_4\text{O}_7\text{F}_2 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

В системе с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  площадь поля ликвации расплавов на 15–20% больше (рис. 1, табл. 1), чем в системе, где этот оксид отсутствовал. Система  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$  была более тугоплавкой, чем система  $\text{LaPO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$  [2].

Образующиеся в системе  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Nb}_2\text{O}_5$  (без железа) при ликвации два слоя НР (силикатный и фосфатно-солевой) обладают контрастной структурой и свойствами. При закалке силикатного расплава образуется стекло, насыщенное мелкими (1–3 мкм) каплями-шариками фосфатно-солевого расплава (рис. 2а). Кристаллических фаз в силикатном расплаве не обнаружили.

В силикатном расплаве изредка встречались крупные капли фосфатно-солевого расплава, размеры которых достигали  $200 \times 300$  мкм. Вокруг этих капель всегда присутствовала зона силикатного расплава, почти чистая от солевых капелек, что позволило проанализировать состав силикатного и фосфатно-солевого расплава и оценить коэффициенты распределения компонентов между ними.

Фосфатно-солевой расплав был всегда хорошо раскристаллизован и состоял из кристаллов фосфатов церия (рис. 2б, точки 7, 8), мелких кристалликов с высоким содержанием ниобия и церия (точки 9, 10), мелких капель-шариков силикатного расплава (точка 11) и эвтектики (точка 12). Силикатный расплав — более лёгкий, чем фосфатно-солевой, всплывал и перекрывал последний, предотвращая потерю веса продуктов плавки.

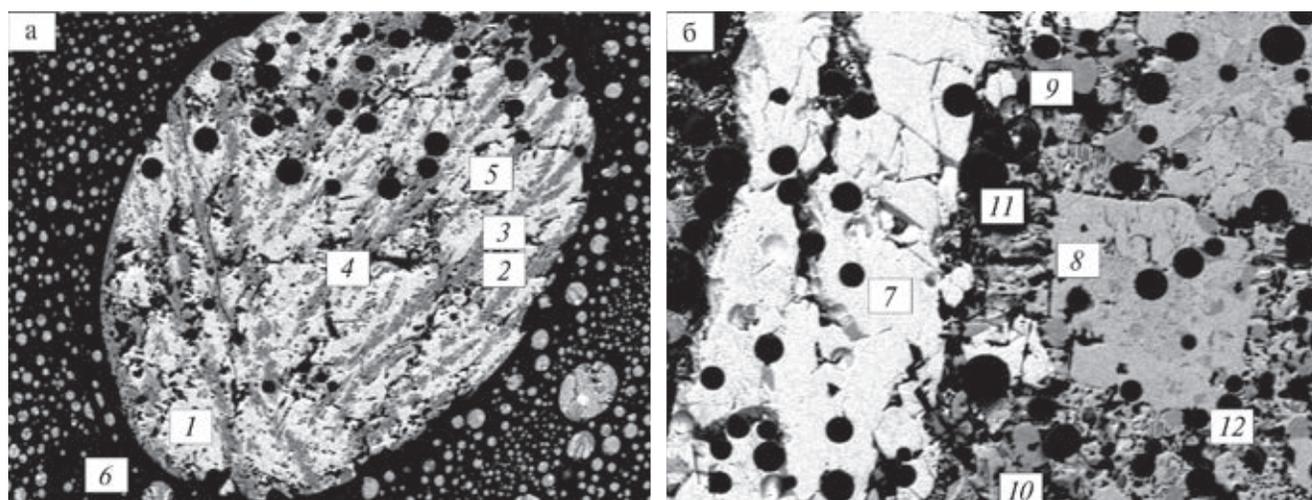


**Рис. 1.** Область ликвации расплавов в системе  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Fe}_2\text{O}_3$ . 1 — Область ликвации расплавов без оксида железа (поле светло-серого цвета). 2 — Область ликвации расплавов с оксидом железа (поле тёмно-серого цвета). 3 — Область, где находятся кристаллические и две жидкие фазы. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на изотермах 10 мас.% сверх 100%.

**Таблица 1.** Влияние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на величину площади (в процентах), которую занимало поле ликвации расплавов в системах  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$  и  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Fe}_2\text{O}_3$

Система	Изотерма, °C					
	1200	1100	1000	950	900	850
$\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$	51	38	24	7	5	—
$\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Fe}_2\text{O}_3$	67	56	43	20	8	—
$\text{LaPO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$	57	43	27	—	18	6,5
$\text{LaPO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Fe}_2\text{O}_3$	71	59	46	—	23	—

“—” — не определяли.



**Рис. 2.** (а) — Структура силикатного расплава при отсутствии в шихте  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — крупная раскристаллизованная капля фосфатно-солевого расплава с зоной стекла, чистого от солевых шариков в силикатной матрице: 1 и 2 — фторидофосфаты, 3 и 4 — двойные фосфаты церия и натрия, 5 — силикатный шарик, 6 — силикатный расплав. В верхнюю часть фосфатно-солевой капли всплыли капельки-шарики силикатного расплава. (б) — Структура фосфатно-солевого расплава: 7 — ортофосфат церия, 8 — фторидофосфат, 9 и 10 — ниобиевая фаза, 11 — силикатные шарик, 12 — эвтектика.

**Таблица 2.** Содержание компонентов в фазах, находящихся в сосуществующих расплавах системы  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Nb}_2\text{O}_5$

Компо- ненты	Силикатный расплав			Фосфатно-солевой расплав			
	стекло (матрица)	фосфатные капли в матрице	$K_p =$ $= L_{\text{Si}} : L_{\text{Ф}}$	фосфаты		фазы с высоким содержанием $\text{Nb}_2\text{O}_5$	силикатные шарики
				двойные соли Ce и Na	фторидо- фосфаты		
F	4,53	8,71	0,52	1,88	8,88	4,65	3,87
$\text{Na}_2\text{O}$	9,50	20,00	0,47	23,1	13,9	15,90	11,30
$\text{P}_2\text{O}_5$	3,01	23,97	0,12	33,9	22,1	не обнаружили	2,29
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	4,35	44,61	0,10	53,88	38,72	15,55	5,52
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	4,67	1,0–1,4	> 4	не обнаружили	не обнаружили	49,90	5,42
$\text{SiO}_2$	58,75	не обнаружили	> 50	не обнаружили	не обнаружили	12,70	57,00

Химический состав силикатного стекла (матрица) и фосфатно-солевого расплава в системе  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF--Nb}_2\text{O}_5$  представлен в табл. 2. Расчёт коэффициента распределения компонентов между силикатным и солевым расплавами ( $K_r = L_{\text{Si}} : L_{\text{ф}}$ , мас.%) показал, что фтор, натрий, фосфор и церий концентрируются в фосфатно-солевом расплаве, тогда как ниобий, кремний и алюминий концентрируются в силикатном расплаве. По сравнению со слоем силикатного расплава в силикатных шариках, находившихся в солевом расплаве, содержалось меньше фтора и фосфора, но при этом на 10–12% увеличилось содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Для выяснения роли железа и особенностей распределения ниобия в шихту системы  $\text{CePO}_4\text{--SiO}_2\text{--NaF}$  мы ввели 0,00; 2,84; 4,6; 6,6 и 8,58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 4,9; 4,8; 4,7; 4,6 и 4,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Структура силикатного расплава при добавке в шихту 6,63%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представлена на рис. 3а, структура фосфатно-солевого расплава — на рис. 3б. На рисунке видно, что структуры силикатного и фосфатно-солевого расплавов мало чем отличались от структур, в которых железо отсутствовало (рис. 2).

Химический состав силикатного стекла (матрица) и фосфатно-солевого расплава при содержании в шихте 6,63%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представлен в табл. 3. При введении в систему  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  коэффициенты распределения компонентов между двумя сосуществующими расплавами остаются почти такими же, как и без железа.

Расчёт коэффициента распределения компонентов между силикатным и солевым расплавами по формуле  $K_p = L_{\text{Si}} : L_{\text{ф}}$ , мас.%, показал, что

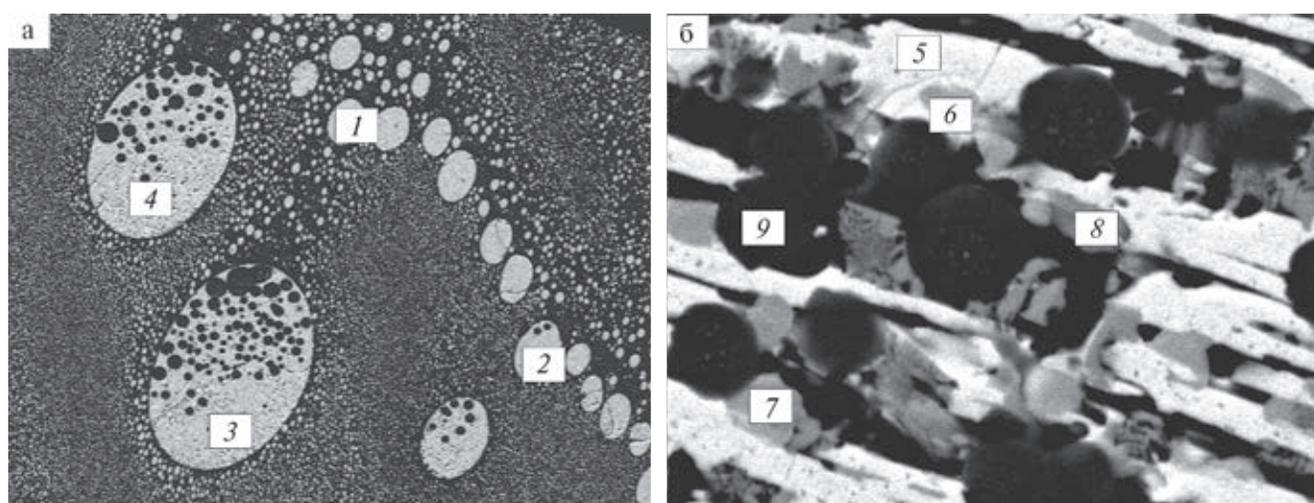
фтор, натрий, фосфор и церий концентрируются в фосфатно-солевом расплаве, тогда как ниобий, кремний, железо и алюминий концентрируются в силикатном расплаве.

Встречавшийся в силикатном и солевом расплавах в небольшом количестве (2–3%)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , содержащий 97–98%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и 2–3% фтора, и ортофосфат церия, содержащий 67,5–67,9%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 29,7–30,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 1,3–2,6% F, не влияли на баланс распределения компонентов.

Ниобий присутствовал в системе в трёх формах: в силикатном расплаве, в силикатных шариках, находившихся в фосфатно-солевом расплаве, и в составе ниобиевой фазы, также находившейся в фосфатно-солевом расплаве. По сравнению со слоем силикатного расплава (матрица) в силикатных шариках солевого расплава присутствовало меньше фтора и фосфора, но при этом содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  увеличилось с 5,42% до 7,90%.

При увеличении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шихте (от 0,00 до 8,48%) количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в силикатном расплаве линейно росло от 0,00 до 14,28%, а в силикатных шариках, входящих в структуру фосфатно-солевого расплава, — до 22,47%. Одновременно доля  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в силикатном расплаве увеличилась от 4,67 до 5,78%, а в силикатных шариках — от 5,42% до 7,90% (табл. 4).

Содержание  $\text{SiO}_2$  в силикатном расплаве и в силикатных шариках, присутствовавших в фосфатно-солевом расплаве, уменьшилось от 56,6–57,0 до 42,56–45,1%. Содержание  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в силикатном расплаве и в силикатных шариках изменилось незначительно и составило 4,34–6,36% и 5,52–3,92%; содержание F и  $\text{Na}_2\text{O}$  было примерно на одном



**Рис. 3.** Структура сплава при содержании в шихте 8,58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (а) — Матрица (силикатное стекло, насыщенное мелкими каплями фосфатно-солевого расплава), точки 1–4 — фтордифосфаты в крупных фосфатно-солевых каплях. (б) — Структура фосфатно-солевого расплава: 5 — ортофосфат церия, 6 — фаза, богатая ниобием, 7 — двойной фосфат церия и натрия, 8 — фторидофосфат; 9 — силикатные капли-шарики в фосфатно-солевом расплаве.

**Таблица 3.** Содержание компонентов в сосуществующих расплавах системы при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шихте 6,63 мас. %

Компоненты	Силикатный расплав			Фосфатно-солевой расплав			
	матрица (стекло)	фосфатные капли в матрице	$K_p = L_{\text{Si}} : L_{\text{Ф}}$	фосфатная фаза	фазы с высоким содержанием $\text{Nb}_2\text{O}_5$	эвтектика	силикатные шарики
F	4,53	9,22	0,49	7,40	4,91	11,80	—
$\text{Na}_2\text{O}$	11,90	15,78	0,75	16,02	13,96	14,80	11,30
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,82	16,97	0,17	24,95	5,13	20,70	2,73
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	4,20	38,18	0,11	49,30	23,20	45,5	5,19
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	5,22	1,30	4	1,29	41,2	—	7,29
FeO	7,95	1,44	5,5	1,13	6,06	—	11,75
$\text{SiO}_2$	48,00	2,39	20,1	1,40	4,30	—	53,3

“—” — не определяли.

**Таблица 4.** Среднее содержание компонентов в силикатных расплавах Si–P и в силикатных шариках Si–Ш, находящихся в фосфатно-солевых расплавах

Компоненты	Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в шихте, мас. %									
	0,00%		2,88%		4,61%		6,63%		8,48%	
	Si–P	Si–Ш	Si–P	Si–Ш	Si–P	Si–Ш	Si–P	Si–Ш	Si–P	Si–Ш
F	4,68	3,87	3,20	2,95	5,05	1,52	3,0	3,84	3,0	3,84
$\text{Na}_2\text{O}$	12,4	11,33	12,60	9,59	11,13	11,05	11,18	11,44	13,05	11,62
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,4	14,38	7,84	7,70	13,67	8,60	8,95	5,26	10,0	3,73
$\text{SiO}_2$	56,6	57,00	54,73	60,84	47,08	53,3	51,0	49,34	42,56	45,1
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,96	2,29	3,49	1,67	3,21	2,72	4,36	2,95	5,80	3,51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	5,16	6,83	7,68	11,75	12,45	16,95	14,28	22,47
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	4,67	5,42	5,66	6,98	5,42	7,29	5,10	7,73	5,78	7,90
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	4,34	5,52	7,88	5,55	5,64	5,14	5,62	4,45	6,36	3,92
Fe : Nb	—	—	0,9	1,0	1,4	1,6	2,2	2,2	2,5	2,8
$\text{Ce}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$	0,6	1,0	1,0	1,5	0,8	0,8	0,6	0,7	0,5	0,5
$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$	0,22	0,20	0,23	0,16	0,24	0,21	0,22	0,23	0,31	0,26

“—” — не определяли.

уровне. Отношение Fe : Nb в силикатном расплаве и в составе силикатных шариков для каждой точки были очень близки. Накопление железа и ниобия в силикатных шариках происходило быстрее, чем в силикатном расплаве. Мольное отношение  $\text{Ce}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  в силикатном расплаве было в 3–4 раза меньше, чем в ортофосфате церия, где оно равнялось 2,3, что говорит о растворимости

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  не в фосфатной форме. Мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  как показатель щёлочности силикатного расплава несколько увеличивалось при росте содержания железа.

Обнаружение фазы, богатой ниобием, в составе фосфатно-солевого расплава имеет значение для определения условий снижения потерь ниобия при ликвационной плавке. Ниобиевая

фаза содержала в своём составе F, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (табл. 5). Присутствие P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ней, скорее всего, связано с захватом примесей при анализе на микрозонде. По мольному отношению компонентов ниобиевая фаза ближе всего щелочному цериевому пирохлору, который содержит примесь железа и кремнезёма: 3,7 Na<sub>2</sub>O · 1 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2,5 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3,7 F · (0,4–1,0) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,1–1,6) SiO<sub>2</sub>. Данная фаза практически не растворяется в слабых растворах кислот и щелочей, что даёт возможность отделить её от фосфатов.

После растворения фосфатно-солевого расплава в 10%-м растворе HNO<sub>3</sub> и в 10%-м растворе NaOH в нерастворимом остатке, составившем 15–20%, оставались силикатные шарики и ниобиевая

фаза. Общее содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в нерастворимом остатке увеличилось не менее чем в 3 раза. Данный продукт представляет интерес для извлечения из него ниобиевых соединений.

Церий на 95% извлекался в фосфатно-солевой расплав, где он находился в составе двух главных фосфатных фаз: двойного фосфата церия и натрия Na<sub>3</sub>Ce[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> и фторидофосфата церия и натрия Na<sub>2</sub>Ce[PO<sub>4</sub>]F<sub>2</sub>, которые легко “вскрывались” слабыми растворами азотной кислоты. Образование данных фаз было связано с реакцией между ортофосфатом церия и фторидом натрия: 3CePO<sub>4</sub> + 6NaF = Na<sub>3</sub>Ce[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>Ce[PO<sub>4</sub>]F<sub>2</sub> + NaCeF<sub>4</sub>.

Обе фазы находились в структуре фосфатно-солевого расплава и в структуре фосфатно-солевых шариков силикатного расплава, при этом

**Таблица 5.** Состав ниобиевой фазы из фосфатно-солевого слоя в зависимости от содержания железа в шихте, мас. %

Компоненты	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шихте, мас. %			
	0,00%	4,61%	6,63%	8,48%
F	4,76	5,19	4,05	4,60
Na <sub>2</sub> O	15,80	14,06	15,13	14,14
SiO <sub>2</sub>	13,64	5,1	7,34	8,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	4,99	3,00	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	5,26	6,76	8,80
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49,31	38,13	41,67	43,75
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,69	26,02	24,60	17,81
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мольное отношение)	3,8	1,8	2,1	3,0

“–” — не определяли.

**Таблица 6.** Содержание химических компонентов в составе двойных фосфатов Ce и Na и фторидофосфатов Ce и Na, слагающих фосфатно-солевой расплав и фосфатно-солевые шарики, присутствующие в силикатном расплаве

Компоненты	Двойная соль Na <sub>3</sub> Ce[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>		Фторидофосфат Na <sub>2</sub> Ce[PO <sub>4</sub> ]F <sub>2</sub>	
	фосфатно-солевой расплав	солевой шарик в силикатном расплаве	фосфатно-солевой расплав	солевой шарик в силикатном расплаве
F	2,40	2,89	10,22	9,45
Na <sub>2</sub> O	22,97	22,67	15,87	13,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,06	31,06	21,18	20,80
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,50	37,08	48,62	52,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	1,5	2,0	1,0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (мольное отношение)	0,5	0,5	1,0	1,0

составы данных фаз практически не отличались друг от друга (табл. 6).

Двойная соль церия и натрия и фторидофосфат характеризовались высоким содержанием  $Ce_2O_3$ . Величина мольного отношения  $Ce_2O_3 : P_2O_5$  в двойном фосфате была в 2 раза меньше, чем во фторидофосфате. В обеих фазах отсутствовали  $SiO_2$  и  $Nb_2O_5$ . Для получения осадка оксалата церия полученный при растворении солевого расплава азотнокислый раствор обрабатывали щавелевой кислотой при 85–90°C и pH 1–2 при непрерывном перемешивании.

Итак, в системе  $CePO_4-SiO_2-NaF-Fe_2O_3-Nb_2O_5$  мы обнаружили три новые фазы: двойной фосфат церия и натрия, фторидофосфат церия и натрия и фаза с высоким содержанием Nb. Введение в систему  $Fe_2O_3$  привело к расширению области ликвации расплавов и повышению извлечения ниобия в силикатный расплав. Ниобий и церий контрастно распределялись между двумя НР. Ниобий концентрировался в силикатном расплаве, церий — в фосфатно-солевом расплаве. Находившаяся в фосфатно-солевом расплаве фаза,

богатая ниобием, не растворялась в слабых растворах кислот и щелочей, что позволило выделить её в виде отдельного продукта. Церий извлекался в фосфатно-солевой расплав. После его обработки 10%-й  $HNO_3$  из производного раствора мы получили оксалаты церия. Продукт, содержащий ниобий, перерабатывался по термической технологии на соли ниобия.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17–08–00583 и Президиума РАН (программа № 39–2018–2020).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1976. Ч. 2. 360 с.
2. Делицын Л.М. Распределение ниобия и лантана между двумя несмешивающимися расплавами в системе  $LaPO_4-SiO_2-NaF-Nb_2O_5-Fe_2O_3$  // ДАН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307–312.
3. Делицын Л.М. Ликвационные явления в магматических системах. М.: Геос, 2010. 222 с.

## THE DISTRIBUTION OF Nb AND Ce BETWEEN TWO IMMISCIBLE MELTS IN THE SYSTEM $CePO_4-SiO_2-NaF-Fe_2O_3-Nb_2O_5$

L. M. Delitsyn

Joint Institute of High Temperature of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS L. I. Leont'yev July 9, 2018

Received July 9, 2018

The  $CePO_4-SiO_2-NaF-Fe_2O_3-Nb_2O_5$  system is characterized by a wide area of two immiscible melts. As the temperature in the system increases, the region of incompressibility of melts increases. Mutual solubility of immiscible melts is low and is 3–5% by weight. The decrease in the melting point of the components is due to chemical reactions between  $SiO_2$  and NaF and between cerium orthophosphate and sodium fluoride. New previously unknown phases were established in the system: double salt of cerium and sodium, fluoride phosphate of cerium and sodium and phase with high content of niobium. Niobium oxide is distributed between the silicate melt, silicate balls, which is part of the phosphate fluoride melt and a phase with a high content of niobium. Cerium is concentrated in the phosphate-salt melt, where it is found in the double salt of cerium and sodium and the fluoride phosphate of cerium and sodium.

**Keywords:** immiscibility of melts, silicate melt, phosphate-salt melt, iron oxide, double phosphates of cerium, fluoride-phosphates of cerium, the distribution of niobium, the distribution of cerium.