

На правах рукописи

**Печёнкина (Трифенова) Елена Николаевна**

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНА,  
ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ**

02.00.01.- неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Москва - 2005

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук и  
Московской государственной академии тонкой химической технологии  
им. М.В.Ломоносова

**Научные руководители:**

доктор химических наук,  
Крнев Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор  
Дробот Дмитрий Васильевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
Нефедов Сергей Евгеньевич

кандидат технических наук, профессор  
Ракова Наталия Николаевна

**Ведущая организация:**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И.Менделеева

Защита диссертации состоится « 15 » ноября 2005 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан « 14 » октября 2005г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Очертянова Л.И.

2006-9  
21683

2213106  
3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Окислительное растворение металлов при взаимодействии с хлором в органических средах с различными добавками представляет интерес, как для фундаментальной науки, так и для решения ряда практических задач. В частности, методы сольвометаллургии позволяют проводить хлорирование тугоплавких металлов при комнатной температуре, снизив расход энергии; увеличить селективность процесса; сократить число стадий; расширить номенклатуру сырьевых ресурсов, вовлекаемых в переработку.

Сведения о химизме подобных взаимодействий весьма ограничены или отсутствуют вообще, что не позволяет обоснованно прогнозировать поведение тугоплавких металлов в разрабатываемых технологических процессах.

Наиболее важными проблемами, определяющими стратегическую задачу работы, являются: выбор органического растворителя и интенсифицирующих добавок; изучение динамики и процессов комплексообразования; выявление взаимного влияния металлов при взаимодействии с хлором в среде диметилформамида (ДМФА) их механических смесей и сплавов.

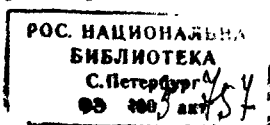
Выбор объектов исследования (Mo, W, Re) определялся дефицитом этих металлов и необходимостью вовлечения их вторичных сырьевых источников в сферу промышленной переработки. Можно с уверенностью сказать, что это направление в технологии тугоплавких металлов будет развиваться и имеет долгосрочную перспективу.

### Цель работы.

Установление основных закономерностей процессов окислительного растворения молибдена, вольфрама и рения, их механических смесей и сплавов при хлорировании в среде органического растворителя.

Достижение указанной цели включает решение следующих задач:

1. Выбор органического растворителя и активирующих добавок, позволяющих реализовать низкотемпературные процессы хлорирования Mo, W и Re, их смесей и сплавов.



2. Выявление макрокинетических закономерностей процессов окислительного растворения (хлорирования) упомянутых металлов в среде ДМФА и его смесях с водой.

3. Изучение процессов комплексообразования и установление механизма хлорирования молибдена, вольфрама и рения в среде ДМФА и его смесях с водой.

#### **Научная новизна.**

Впервые исследованы процессы окислительного растворения молибдена, вольфрама, рения, их механических смесей и сплавов при взаимодействии с элементарным хлором в среде как чистого ДМФА, так и с различными добавками к нему.

Изучена динамика процессов растворения и комплексообразования, предложен механизм взаимодействия хлора с перечисленными тугоплавкими металлами и их композициями в среде ДМФА и его смесях с водой.

#### **Практическая значимость.**

Разработан способ низкотемпературного хлорирования молибдена, вольфрама и рения, позволяющий при температурах 25-70°C переводить указанные металлы в раствор с выходом 10-96%. Метод перспективен для переработки техногенных отходов этих металлов, их смесей и сплавов (заявка на изобретение РФ № 2004130186 «Способ извлечения рения из техногенного сырья» с приоритетом от 13 октября 2004г.).

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты выбора растворителя и интенсифицирующих добавок для проведения процессов окислительного растворения молибдена, вольфрама, рения, их механических смесей и сплавов при взаимодействии с элементарным хлором.
2. Результаты изучения макрокинетики процессов хлорирования Mo, W и Re, их смесей и сплавов как в чистом ДМФА, так и с добавками воды.
3. Результаты исследования происходящих при этом процессов комплексообразования.

#### 4. Разработанный способ извлечения рения из техногенного сырья.

##### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались на: ежегодной научной конференции ИОНХ РАН (2001); VIII Международной научно-технической конференции «Научные основы химические технологии» (Уфа, 2002); XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003); II Международной научной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск, 2003); X Международной научно-технической конференции «Научные основы химические технологии» (Волгоград, 2004); Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004); XLI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии (Москва, 2005).

Работа выполнена в рамках Федеральной Целевой Программы «Интеграция науки и Высшей школы». В 2003-2005 г.г. она поддерживалась Программой №6 Отделения химии и наук о материалах «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального техногенного и возобновляемого сырья» (Проект ЦБЛ 1.2).

##### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах и 6 тезисов докладов на Российских и Международных конференциях.

##### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав (в которых приведены обзор литературы, полученные результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы (106 наименований). Работа изложена на 102 страницах, содержит 15 таблиц и 25 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана характеристика современного состояния исследований в области окислительного растворения металлов в органических средах при взаимодействии с элементарным хлором.

**Обзор литературы** представлен в первой главе и содержит сведения: о взаимодействии хлора с молибденом, вольфрамом и рением; хлоридах и оксохлоридах этих металлов; об окислительном растворении металлов в органических средах (особое внимание уделено диметилформамиду и системам с его участием); о процессах комплексообразования молибдена, вольфрама и рения при хлорировании в среде ДМФА.

**Во второй главе** приведены основные характеристики веществ и реактивов, описаны применяемые методы исследования и анализа.

В работе использовали молибден, вольфрам и рений марок «чда» в виде порошков с размером частиц 0,05 – 0,35 мм, а также сплавы: вольфрам – рений и молибден-вольфрам-рений.

Для хлорирования применяли хлор, содержащий не менее 99,6 об.% основного вещества и не более 0,05 масс.% влаги, а в качестве среды использовали ДМФА марки «хч».

В работе применяли гравиметрический и масс – спектрометрический методы анализа.

Для решения конкретных задач настоящей работы, совместно с лабораторией химического анализа ИОНХ РАН<sup>1</sup>, была разработана методика с использованием метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). ИК спектры в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> снимали на спектрометре SPECORD IR-80, а ИК-Фурье<sup>2</sup> на спектрометре Nexus.

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Филипову М.Н., д.т.н. Куприяновой Т.А., к.т.н. Ляминой О.И., Мухановой А.А. за помощь в разработке упомянутого метода

<sup>2</sup> Спектры сняты в центре коллективного пользования ИОНХ РАН, за что автор благодарит к.х.н. Горбунову Ю.Г. и к.х.н. Жилова В.И.

Спектры ЭПР<sup>3</sup> регистрировали на приборе SE /X 2542 фирмы Радиопан при 293К. Химический анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили с помощью CHNS-анализатора EA-1108 Carlo Erba. Хромато-масс-спектрометрический анализ растворов был выполнен на приборе Agilent 5973/6890 при температурах от 60 до 280°С<sup>4</sup>. Масс-спектральный анализ выполняли с помощью ЭМАЛ-2<sup>5</sup>. Определение хлора в растворах проводили по методу Фольгарда. Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов выполнен на дифрактометре «Bruker AXS Smart 1000» при 240 К<sup>6</sup>. Термический анализ образцов проводили с помощью термоанализатора TGD 7000 (фирмы ULVAK SINKU – RIKO, Япония)<sup>7</sup>.

**В третьей главе** дано описание экспериментальной установки и методики проведения опытов; рассмотрены вопросы выбора среды для проведения процесса хлорирования; приведены результаты исследования динамики хлорирования молибдена, вольфрама и рения в среде ДМФА, а также влияния различных добавок к растворителю на этот процесс.

Из испытанных растворителей (диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, четыреххлористый углерод и диметилацетамид), предпочтение было отдано ДМФА и все дальнейшие работы выполнены с этим растворителем.

При исследовании динамики процессов растворения определяли количества металлов, перешедших в раствор в зависимости от температуры, времени и отношения Me:ДМФА.

<sup>3</sup> Спектры ЭПР сняты д.х.н., проф. Лариным Г.М. и к.х.н. Зверевой Г.А. в лаборатории химии парамагнитных соединений ИОНХ РАН (г.Москва)

<sup>4</sup> Элементный анализ и хромато-масс-спектры выполнены к.т.н. Степановым А.И. в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (г.Москва)

<sup>5</sup> Масс-спектральный анализ выполнен к.х.н. Стеблевским А.В. в лаборатории спектральных исследований и анализа ИОНХ РАН (г.Москва)

<sup>6</sup> Рентгеноструктурный анализ кристаллов выполнен д.х.н., проф. Кеслером В.Г. (г.Упсала, Швеция)

<sup>7</sup> Термический анализ образцов выполнен д.х.н. Кецко В.А. в лаборатории энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН (г.Москва)

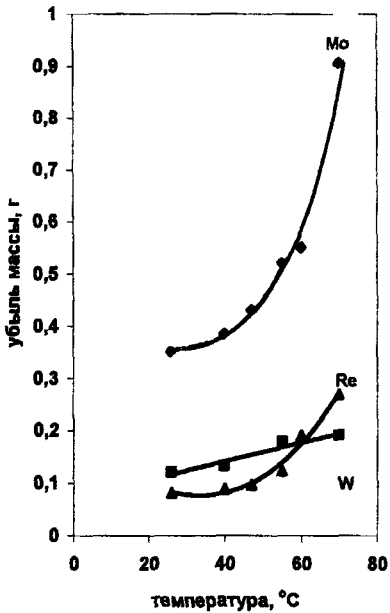


Рис.1 Переход молибдена, вольфрама и рения в раствор в зависимости от температуры (Me:ДМФА = 1 : 20, время опыта 3 ч.)

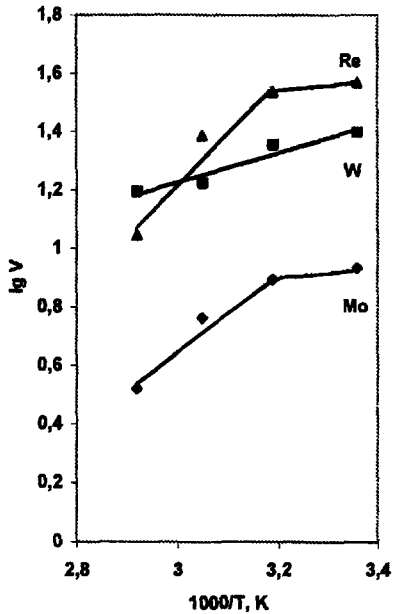


Рис.2 Скорость хлорирования молибдена, вольфрама и рения в зависимости от обратной температуры (Me:ДМФА = 1 : 20, время опыта 3 ч.)

Для всех металлов переход в раствор увеличивается с ростом температуры от 25 до 70°C (рис.1). Значения кажущихся энергий активации этих процессов равны: для молибдена  $4,5 \pm 0,5$  кДж/моль (25-40°C) и  $32,5 \pm 1,5$  кДж/моль (55-70°C); вольфрама  $10,5 \pm 1,5$  кДж/моль (25-70°C) и рения  $12,6 \pm 2,5$  кДж/моль (25-40°C) и  $48,0 \pm 3$  кДж/моль (55-70°C) (рис.2).

При увеличении времени хлорирования переход всех металлов в раствор вначале растет, потом замедляется и через 5-7 часов практически прекращается (рис.3). Это обусловлено методикой проведения опытов: продукты реакции не отводились из ограниченного реакционного объема и, накапливаясь, препятствовали дальнейшему переходу металлов в раствор.



С увеличением отношения Ме:ДМФА от 1:5 до 1:15÷20 переход всех металлов в раствор растёт. Отношению 1:20 соответствует максимальный переход молибдена, вольфрама и рения в раствор (рис.4).

Дальнейшее увеличение объема растворителя приводит к снижению этого процесса. Наличие максимума на кривых рис.4, очевидно, связано с параллельными конкурирующими процессами взаимодействия хлора с ДМФА и образующихся продуктов с металлами.

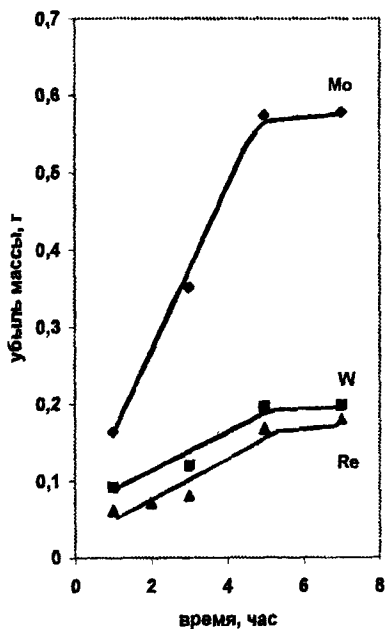


Рис.3 Переход молибдена, вольфрама рения в раствор в зависимости от времени (температура=25°C, Ме:ДМФА=1:20)

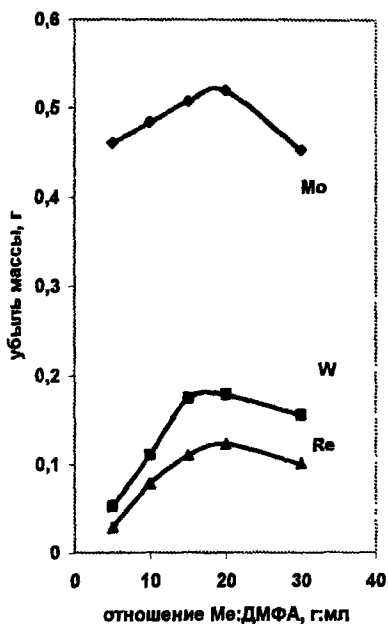


Рис.4 Переход молибдена, вольфрама и рения в раствор в зависимости от отношения Ме:ДМФА (температура=65°C, время опыта 3 ч)

Исследование введения добавок  $\alpha,\alpha$ -дипиридила, 8-оксихинолина, перекиси водорода и воды в ДМФА позволило установить, что наиболее заметное влияние на степень перехода металлов в раствор оказывает вода (табл.1).

**Результаты опытов по хлорированию Mo, W и Re  
в среде ДМФА с добавками воды**  
(температура - 25°C, время 1 час)

Металл	Добавка воды к ДМФА, об. %	Убыль массы металла г	Содержание металла в ДМФА, г/л	Степень хлорирования металла, масс. %
Mo	0	0,1760	4,4	8,8
	10	0,2904	6,6	13,2
	20	0,2928	6,1	12,2
W	0	0,0560	1,4	2,8
	5	0,1160	2,9	5,8
	10	0,1440	3,6	7,2
	20	0,1006	2,5	5,0
	40	0,0900	2,3	4,5
Re	0	0,0612	1,5	3,1
	10	0,7822	17,8	39,1
	20	1,3165	32,9	65,8
	30	1,8466	46,3	92,3
	40	1,9113	47,8	96,1

В отсутствие добавок H<sub>2</sub>O при 25°C степень хлорирования вольфрама и рения практически одинакова, а молибдена в 3 раза выше. Добавление к ДМФА воды (до 10 об.%) повышает переход в раствор всех металлов. При дальнейшем увеличении содержания воды (до 40 об.%) количество рения, перешедшего в раствор, продолжает расти до 96,1%, в то время как для молибдена и вольфрама оно снижается.

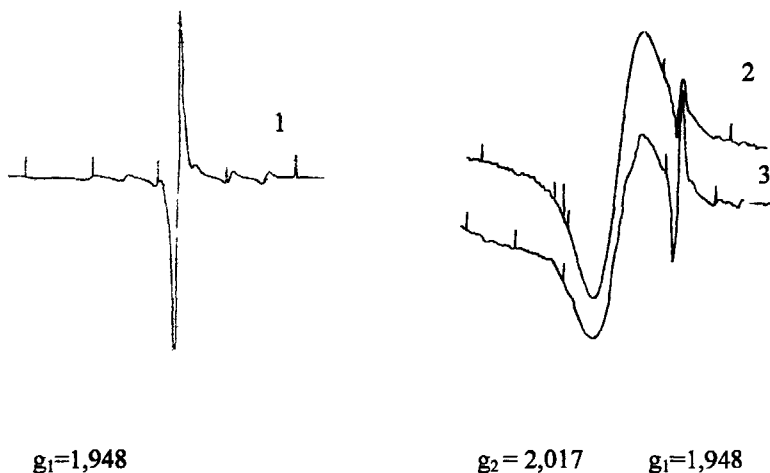
Полученные результаты указывают на принципиальную возможность селективного перевода в раствор рения из его смеси с вольфрамом в присутствии добавок воды.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования процессов комплексообразования при окислительном растворении молибдена, вольфрама и рения в среде ДМФА и обсуждается предложенный механизм этого взаимодействия.

В ИК-спектре растворов после хлорирования молибдена в среде диметилформамида обнаружены полосы поглощения в области  $900-1000\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  в анионах  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  ( $967\text{ см}^{-1}$ ) и  $[\text{MoOCl}_4]^-$  ( $1000\text{ см}^{-1}$ ) и комплексе  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMFA}$  ( $930, 909\text{ см}^{-1}$ ). О наличии связей  $\text{Mo}-\text{Cl}$  в продуктах реакции свидетельствует полоса  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  при  $320\text{ см}^{-1}$ . Частоты  $\nu(\text{CO})$  смещены по сравнению с  $\nu(\text{CO})$  свободного ДМФА ( $1670\text{ см}^{-1}$ ) как в высокочастотную ( $\sim 1720\text{ см}^{-1}$ ), так и в низкочастотную ( $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ ) области, что можно объяснить образованием комплексов, в которых ДМФА координирован как через атом N, так и через атом O. Примечательно, что спустя некоторое время в спектре раствора появляются полосы при  $3150$  и  $3340\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu(\text{NH}_2)$ , а также широкая полоса с максимумами при  $3460$  и  $3510\text{ см}^{-1}$ . Первые две могут быть отнесены к  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  соединения, имеющего связь  $\text{M}-\text{N}$ , а полосы  $3460$  и  $3510\text{ см}^{-1}$  – к аналогичным колебаниям в соединении, в котором связь  $\text{M}-\text{N}$  отсутствует. Характерно, что в спектре раствора после длительного стояния (свыше месяца) реакционной смеси обе низкочастотные составляющие исчезают, что указывает на образование в результате гидролиза органического продукта, содержащего  $\text{NH}_2$ -группу.

Спектр ЭПР этих же растворов, представляет собой суперпозицию двух сигналов: широкая синглетная линия с  $g=2.017$  и интенсивная узкая линия с  $g=1.948$ . (рис.5) Эти данные свидетельствует об образовании в растворе, помимо диамагнитных комплексов молибдена (VI), по крайней мере двух парамагнитных. Один из сигналов ( $g=1.948$ ) относится к комплексу состава  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ . Однозначно решить вопрос о втором парамагнитном комплексе в

настоящее время не представляется возможным. Известно, что спектры насыщенных растворов  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$  в ДМФА содержат один сигнал ( $g=1,9455$ ). Появление второго сигнала, по всей вероятности, обусловлено комплексами, образующимися непосредственно в процессе хлорирования молибдена в среде ДМФА.



**Рис.5** Спектры ЭПР растворов, полученных в результате хлорирования молибдена в среде ДМФА: 1- литературные данные; 2 и 3 -экспериментальные данные (2- спектр раствора, спустя 3 суток; 3 - свыше 3 месяцев).

В отличие от растворов, полученных при хлорирования молибдена, аналогичные вольфрам и рений-содержащие растворы не содержат в спектре ЭПР сигнала, обусловленного наличием комплексов  $\text{W(V)}$  и  $\text{Re(V)}$ .

Данные химического анализа остатков после выпаривания растворов, полученных при хлорировании металлов, позволяют косвенно судить о составе комплексных соединений, образующихся в растворе в процессе хлорирования. В качестве примера приведен состав остатка после выпаривания раствора от хлорирования молибдена, который имеет состав, близкий к  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMFA}$ .

Найдено (масс %): Мо 27,9, Cl 18,1, N 8,9, C 24,8, H 2,5, рассчитано для  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMFA}$ , %: Мо 27,8, Cl 20,6, N 8,1, C 20,9, H 4,0

В ИК-спектре остатка после выпаривания молибденовых растворов, по сравнению со спектром  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMFA}$ , описанным в литературе, наблюдается некоторое смещение полос в высокочастотную область, а также присутствие дополнительных полос поглощения, что, очевидно, связано с наличием других соединений. По аналогии с молибденом можно было бы ожидать присутствия в остатке от выпаривания вольфрамсодержащего раствора известного соединения  $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMFA}$  [1]. Однако, ни данные химического анализа, ни ИК-спектры не подтверждают наличие этого соединения.

При длительном стоянии растворов молибдена и рения, полученных при хлорировании этих металлов в среде ДМФА, выпадают кристаллы игольчатой формы быстро гидролизующиеся на воздухе. Данные их химического анализа свидетельствуют об отсутствии металла, который остается в растворе (табл.2). В качестве примера на рис 6 приведен ИК-Фурье спектр кристаллов рения. Он содержит полосы метилзамещенных хлорида аммония.

Химический состав различных образцов кристаллов, выделенных из растворов после хлорирования Mo, W и Re приведен в табл 2

Таблица 2

Содержание азота, углерода, водорода и хлора в кристаллах, выпавших из растворов, полученных в результате хлорирования Mo, W и Re.

Металл	Содержание ( масс %)			
	азот	углерод	водород	хлор
Молибден	13.5-13.9	25.4-28.8	7.7-12.0	38.4-47.1
Вольфрам	11.3-13.0	26.6-38.3	5.6-7.6	24.3-33.0
Рений	12.6-14.9	23.3-26.0	4.7-11.5	38.7-47.6

Рассчитано (масс.%) для

$(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{Cl}$ : N 20.7, C 17.8, H 8.9 Cl 52.6

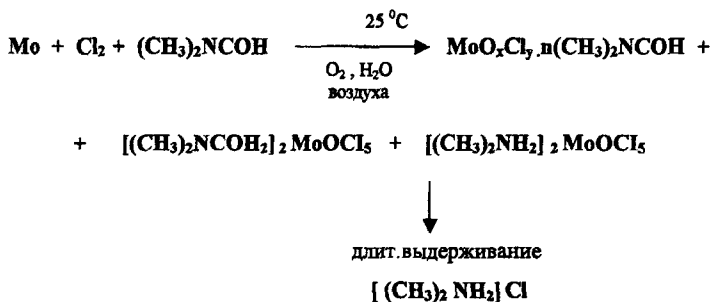
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ : N 17.2, C 29.4, H 9.8 Cl 43.6

$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ : N 14.7, C 37.7, H 10.5 Cl 37.2

$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ : N 12.8, C 43.8, H 11.0 Cl 32.4

По совокупности данных химического анализа, ИК-спектров и РСА, выделенные кристаллы являются смесью метилзамещенных хлоридов аммония. Однако, если в случае молибдена преобладают диметилзамещенные, то в случае рения – тетраметилзамещенные хлориды аммония [2].

При хлорировании молибдена в среде ДМФА, помимо оксохлоридов молибдена (VI) и его комплексов с ДМФА, образуются по крайней мере, два комплекса состава  $\text{R}_2\text{MoOCl}_5$ , где  $\text{R} = [(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2]^+$  (I) и  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  (II). Это можно представить в виде следующей схемы:



При хлорировании рения в среде ДМФА также могут образовываться оксохлоридные комплексные анионы  $[\text{ReOCl}_4]^-$  и  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ , аналогичные молибденовым ИК-спектр рений-содержащего раствора (рис.6), в целом, аналогичен спектру молибден-содержащего раствора. Следует подчеркнуть, что полоса при  $1700\text{cm}^{-1}$  (характерная для ИК-спектра протонированной формы ДМФА) присутствует в спектрах растворов после хлорирования рения как в чистом ДМФА, так и в присутствии добавок воды.

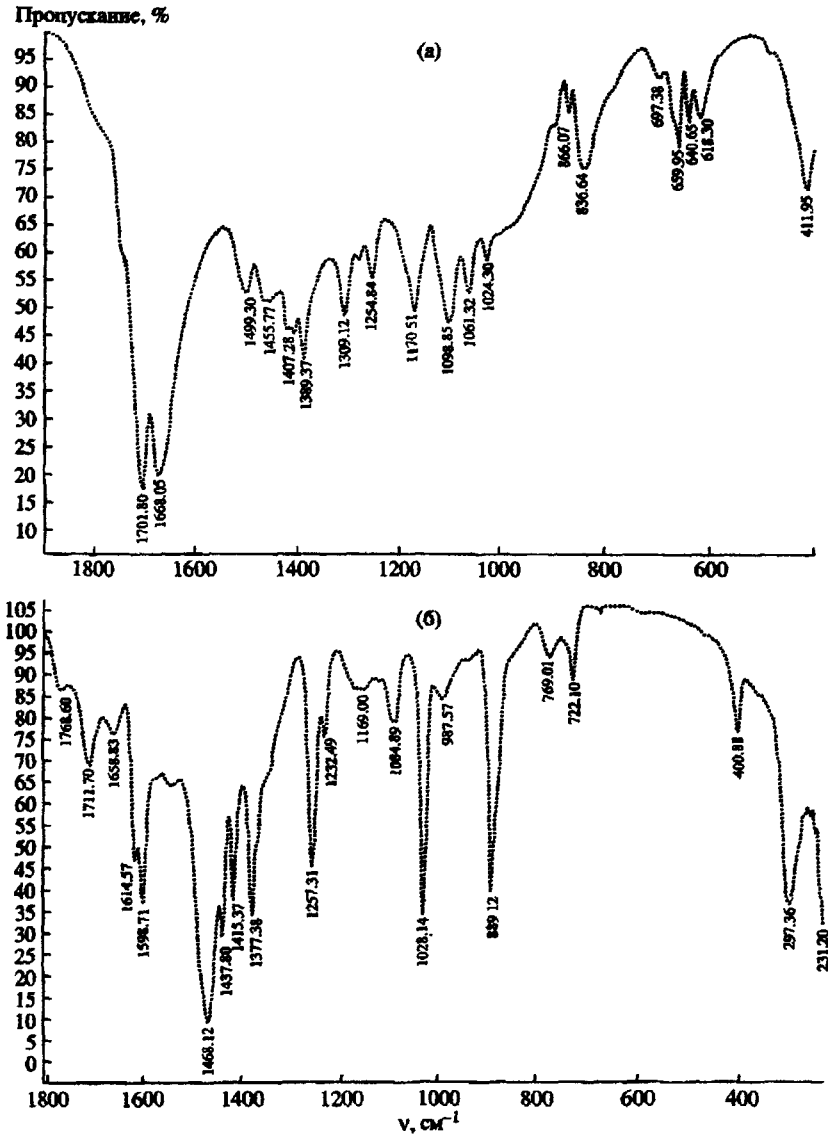
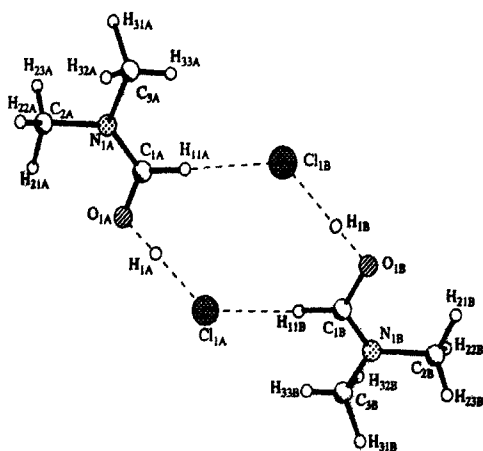


Рис.6 ИК-спектры раствора полученного в результате хлорирования рения в среде ДМФА (а) и кристаллов, выпавших из этого раствора (б).

В спектрах молибден- и вольфрам содержащих растворов полоса при  $1700\text{см}^{-1}$  выражена слабее.

В работе [3] показано, что каталитическая активность растворов HCl в



ДМФА определяется образованием комплекса  $[(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{H})\text{OH}]^+\text{Cl}^-$  с квазиионной структурой и его димера (рис. 7).

Рис.7 Структура димерного ассоциата [3].

Предположительно первой стадией взаимодействия такого димера с металлом, может быть образование комплексного соединения, содержащего протонированный ДМФА в качестве катиона и комплексный хлорсодержащий анион, например  $[\text{ДМФА}(\text{H})_2\text{MOCl}_5]$  (I), где М -металл. Выдерживание этого комплексного соединения в солянокислом растворе сопровождается декарбонилированием ДМФА и образованием нового продукта  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{MOCl}_5$  (II). Соединения молибдена указанного состава описаны в литературе, и их образование в процессе хлорирования молибдена доказано экспериментально. Последовательность превращения катионной части комплекса I в II установлена при исследовании поведения ДМФА в реакциях с комплексами  $\text{Re}(\text{III})$ , где из солянокислых растворов ДМФА выделены соединения с аналогичными катионами и анионом  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  [4].

Хромато-масс-спектрометрический анализ свежеполученного раствора при хлорировании вольфрама в среде ДМФА (рис.8) подтверждает участие в процессе упомянутого димерного комплекса.



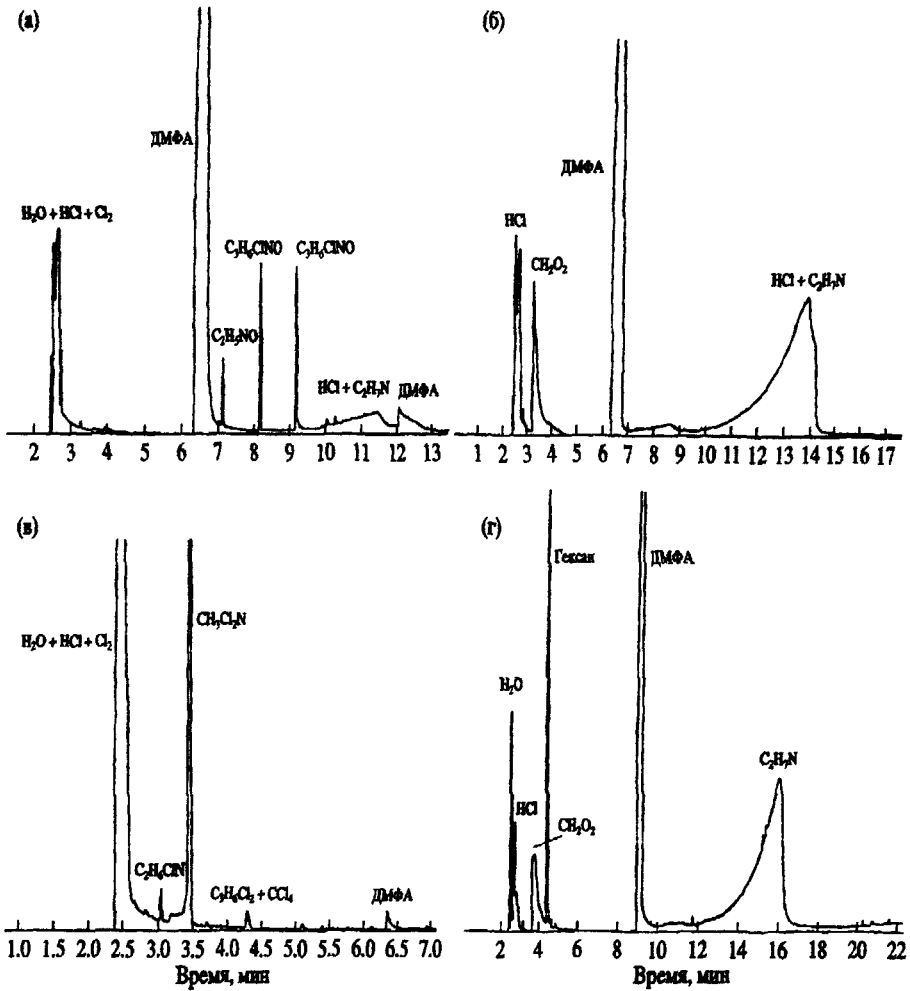
Все соединения, идентифицируемые на основе хромато-масс-спектров, могут рассматриваться как фрагменты димерного ассоциата комплекса  $[M_2NC(H)OH]^+Cl^-$ . Фрагмент  $C_2H_7N$  (или  $(CH_3)_2NH$ ) является самым устойчивым и присутствует как на поверхности вольфрама, так и в газовой фазе в виде хлорпроизводного  $C_2H_6NCl$ . Появление в спектре раствора пика муравьиной кислоты сопровождается увеличением интенсивности пика, соответствующего фрагментам комплекса  $HCl+C_2H_7N$ , отвечающего составу диметиламмоний хлорида  $(CH_3)_2NH_2Cl$ .

В отличие от молибдена и рения, при взаимодействии хлора с которыми в среде ДМФА- $H_2O$  образуются растворимые комплексные соединения, на поверхности вольфрама образуются нерастворимые продукты, которые экранируют реакционную поверхность.

Дериватограмма образца вольфрама, подвергнутого хлорированию, свидетельствует о том, что при увеличении температуры до  $300^\circ C$  его масса уменьшается (убыль составляет 0,05%). Выше  $350^\circ C$  начинается увеличение массы образца за счет окисления металла.

ИК-Фурье спектр этого продукта содержит основные линии метилзамещенных хлорида аммония, что свидетельствует о наличие этих соединений на поверхности вольфрама, а не в растворе, как в случае молибдена и рения.

Таким образом, хромато-масс-спектрометрическое исследование подтверждает образование в процессе хлорирования вольфрама в среде ДМФА- $H_2O$  как на поверхности металла, так и в растворе комплекса, состоящего из катиона в виде протонированной формы ДМФА, и аниона в виде оксохлорпроизводного вольфрама. Результаты исследований растворов, полученных в процессе окислительного растворения Mo, W и Re при взаимодействии с хлором в среде ДМФА, а также выделяющихся из этих растворов кристаллов, свидетельствуют, что механизм хлорирования одинаков для всех трех металлов и осуществляется как в присутствии следов, так и добавок воды к растворителю.



**Рис.8** Хромато-масс-спектры раствора, полученного в результате хлорирования вольфрама в среде ДМФА: свежеприготовленного (а), через сутки (б), газовой фазы (в) и раствора пленки, образовавшейся на поверхности вольфрама, в гексане (г).

**В пятой главе** изложены результаты исследования окислительного растворения механических смесей и сплавов вольфрам-рений и молибден-вольфрам-рений при взаимодействии с хлором в среде диметилформамида, а также описан разработанный способ извлечения рения из техногенных отходов.

Для выявления закономерностей хлорирования вольфрама и рения в среде диметилформамида при их совместном присутствии была изучена динамика этих процессов на механических смесях, состав которых соответствовал сплавам ВР-5(95%W и 5%Re) и ВР-20 (80% W и 20% Re).

Результаты опытов по влиянию температуры и продолжительности хлорирования на динамику перехода смесей в раствор представлены в табл.3, 4.

Таблица 3

**Результаты опытов по хлорированию механических смесей в среде ДМФА в зависимости от температуры**

(навеска металла 2г, время опыта 3ч, отношение т:ж=1:20)

t, °C	Убыль массы смеси, г		Степень хлорирования смеси, масс. %	
	(95%W+ 5%Re)	(80%W+ 20%Re)	(95%W+ 5%Re)	(80%W+ 20%Re)
25	0,1582	0,1162	7,91	5,81
40	0,1788	0,1514	8,94	7,57
55	0,1942	0,1842	9,71	9,21
70	0,1952	0,1863	9,76	9,32

При повышении температуры переход в раствор аналогичен индивидуальному вольфраму. Однако, масса обеих растворенных смесей, ниже таковой, как если бы оба металла переходили в раствор независимо.

Временная зависимость растворения качественно совпадает с таковой для вольфрама и рения, но количественно в раствор переходит меньше металлов.

Таблица 4

**Результаты опытов по хлорированию механических смесей в среде  
ДМФА в зависимости от времени**

(навеска металла 2г, отношение Ме ДМФА=1:20, температура опыта 25°C)

Время, час	Убыль массы смеси, г		Степень хлорирования смеси, масс. %	
	(95%W+ 5%Re)	(80%W+ 20%Re)	(95%W+ 5%Re)	(80%W+ 20%Re)
1	0,1351	0,1035	6,75	5,18
3	0,1582	0,1162	7,91	5,81
5	0,1798	0,1352	8,99	6,76
7	0,1853	0,1385	9,26	6,93

Проведение процесса хлорирования в среде ДМФА с добавками 10 и 40 (об.%) воды увеличивает количество обеих смесей, перешедших в раствор (табл. 5). При этом увеличение обусловлено бо́льшим переходом в раствор рения. Такая закономерность открывает возможность подбора условий для преимущественного извлечения в раствор рения при совместном присутствии с вольфрамом.

Эксперименты по хлорированию сплавов ВР-5 и ВР-20 в среде ДМФА с добавками воды при 25°C в течение 5 часов показали, что в данных условиях эти сплавы не переходят в раствор (по результатам анализа жидкой фазы методом РСФА с пределом обнаружения 0,07г/л). Причина этого явления обсуждается в диссертации.

Таблица 5

**Результаты опытов по хлорированию смесей вольфрам-рений в среде  
ДМФА с добавками воды**

(масса исходного образца 2г , температура 25°C, время хлорирования 1 час)

Смесь	Добавка воды к ДМФА, об. %	Убыль массы смеси, г	Масса рения перешедшего в раствор, г (по данным РСФА)	Масса вольфрама перешедшего в раствор, г (по разности)	Степень перехода металлов в раствор, масс.%	
					Re	W
95% W + 5% Re	0	0,1351	0,0300	0,1051	30,0	5,5
	10	0,1710	0,0352	0,1358	35,2	7,2
	40	0,2153	0,0392	0,1736*	39,2	9,1*
80% W+ 20% Re	0	0,1035	0,0800	0,0235	19,0	1,7
	10	0,4862	0,1232	0,3630	30,8	22,7
	40	0,4603	0,1848	0,2744*	46,2	17,1*

\* по данным РСФА

Таблица 6

**Результаты опытов по хлорированию сплава МВР в среде ДМФА с  
добавками воды**

(масса исходного образца 2г , температура 25°C, время хлорирования 5 ч )

Добавка воды к ДМФА, об. %	Убыль массы сплава, г	Содержание металла в растворе после хлорирования (по данным РСФА), г/л			Степень извлечения металла в раствор, масс. %		
		Mo	W	Re	Mo	W	Re
10	0,1914	2,7	0,5	1,9	13,8	9,6	9,8
20	0,5192	4,6	0,9	3,6	25,7	18,8	20,3
40	0,8245	5,1	1,4	3,9	33,2	34,1	25,7

Сплав МВР (масс. %): Мо - 43,1±1; W - 11,4±0,3 и Re - 42,5±0,8 по сравнению со сплавом ВР-20 содержит в 7 раз меньше вольфрама, в 2 раза больше рения, кроме того в его состав входит молибден. Это приводит к снижению негативного влияния вольфрама на процесс хлорирования. При 25°C за 5 часов хлорирования в среде ДМФА+40 об.% воды, переход сплава МВР в раствор составляет 41масс.% (табл.6). Из полученных результатов следует, что участие в процессе рения и молибдена активизируют процесс хлорирования вольфрама.

На рис.9 приведены кривые убыли массы образцов молибдена, вольфрама, рения, сплава МВР и механических смесей W-Re при взаимодействии с хлором в среде ДМФА с различным содержанием воды.

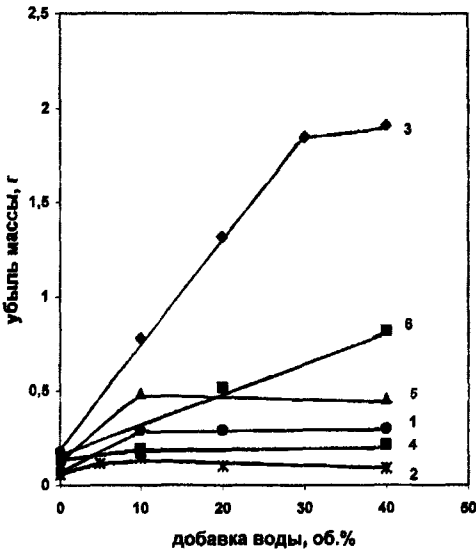


Рис.9 Влияние добавок воды к ДМФА на хлорирование индивидуальных металлов (Мо-1, W-2 и Re-3), механических смесей (W-Re) - 5%Re (4) и 20%Re (5) и сплава Мо - W - Re (6).

Результаты всего комплекса выполненных исследований позволили предложить метод и подать заявку на изобретение РФ «Способ извлечения рения из техногенного сырья».

Измельченные отходы помещают в раствор, содержащий ДМФА и воду, в массовом соотношении перерабатываемый материал : ДМФА : H<sub>2</sub>O = 1 : (20±25) :

(8-10). При непрерывном перемешивании через смесь барботирует хлор.

Внешнего подогрева не требуется; температура за счет выделения тепла реакции повышается до 60-80°C. По окончании хлорирования раствор фильтруют; остаток может быть подвергнут повторному хлорированию. За одну операцию (продолжительностью 5 часов) степень извлечения рения достигает 25,7 масс.%. При использовании окислительного обжига для выделения рения из отходов такая степень извлечения достигается лишь при температурах 1100-1250°C.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые установлена возможность низкотемпературного окислительного растворения индивидуальных молибдена, вольфрама, рения и их композиций при взаимодействии с газообразным хлором в среде диметилформаида и его смесях с водой.
2. Определены макрокинетические условия, протекания процессов в зависимости от температуры, времени и отношения металл : ДМФА. Кажущиеся значения энергий активации реакций равны: для молибдена  $4,5 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$  (25-40°C) и  $32,5 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$  (55-70°C); вольфрама  $10,5 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$  (25-70°C); рения  $12,6 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}$  (25-40°C) и  $48,0 \pm 3 \text{ кДж/моль}$  (55-70°C).
3. Найдено, что добавки воды к ДМФА (до 10 об.%) повышают переход в раствор всех металлов. Дальнейшее увеличение концентрации воды (до 40 об.%) снижает переход молибдена и вольфрама в раствор, а переход рения увеличивается до 96,1 масс.%. Это открывает возможность селективного перевода в раствор рения из композиций, содержащих вольфрам и молибден.
4. Предложен механизм процессов окислительного растворения молибдена, вольфрама и рения в среде ДМФА и его смесях с водой, насыщенным хлором. Металл взаимодействует в жидкой фазе с димерным комплексом  $2[\text{ДМФА} \cdot \text{HCl}]$ , с образованием соединения, содержащего протонированный ДМФА в качестве катиона и комплексный

хлорсодержащий анион В случае вольфрама образуется поверхностный комплекс, нерастворимый в ДМФА и препятствующий процессу хлорирования, а в случае молибдена и рения аналогичные комплексы переходят в раствор.

5. Установлено, что механические смеси вольфрама и рения при повышении температуры (25-70°C) и увеличении времени хлорирования переходят в раствор аналогично индивидуальному вольфраму. Добавки воды (10 – 40 об.%) увеличивают количество обеих смесей перешедших в раствор (преимущественно за счет рения).
6. Показано, что при хлорировании сплавов ВР-5 и ВР-20 в среде ДМФА экранирование их поверхности нерастворимыми комплексами вольфрама препятствует переводу сплавов в раствор. Уменьшение содержания вольфрама в сплаве МВР с одновременным увеличением количества рения и добавлением молибдена приводит к снижению негативного влияния вольфрама на процесс хлорирования.
7. На основе выполненных исследований предложен сольвометаллургический способ (Заявка на изобретение РФ) извлечения рения из техногенных отходов, основанный на переводе рения в раствор ДМФА и воды, при барботировании через него хлора.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Трифонова Е.Н., Дробот Д.В., Кренев В.А. «Хлорирование металлического рения в среде диметилформамида»// Ж.Неорган. материалы, 2003, Т.39, №5, С.631-633.
2. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Трифонова Е.Н., Овчинникова Н.А., Зверева Г.А., Ларин Г.М., Кренев В.А., Дробот Д.В. «Комплексообразование в процессе хлорирования молибдена в среде диметилформамида» // Коорд. химия, 2003, Т.29, №7, С.508-512.
3. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Трифонова Е.Н., Овчинникова Н.А., Кренев В.А., Мартынова Е.Г., Дробот Д.В. «Закономерности хлорирования



- металлов (Mo,W,Fe) в среде ДМФА» // Неорган. химия, 2003,Т.48, №12, С.2107-2112.
4. Трифонова Е.Н., Дробот Н.Ф., Кренив В.А., Дробот Д.В. «Окислительное растворение тугоплавких металлов путем хлорирования в водно-органической среде» // Коорд химия, 2005, Т.31, №4, С.262-265
  5. Трифонова Е.Н., Муханова А.А., Степанов А.И., Дробот Н.Ф., Кренив В.А., Дробот Д.В. «Комплексообразование на поверхности вольфрама при его взаимодействии с хлором в среде диметилформамида» // Коорд. химия, 2005, Т.31, №6, С.436-440
  6. Кренив В.А., Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Трифонова Е.Н., Ермаков В.А. «Извлечение тугоплавких металлов из техногенного сырья» //Биржа Интеллектуальной Собственности, 2005, Т 4, №6, С.17-19
  7. Трифонова Е.Н., Дробот Н.Ф., Кренив В.А., Дробот Д.В. «Хлорирование механических смесей и сплавов, содержащих рений, вольфрам и молибден»// Химическая технология, 2005, №7, С.23-27
  8. Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Трифонова Е.Н., Кренив В.А. «Научные основы метода переработки вторичного молибденсодержащего сырья путем хлорирования в среде диметилформамида» // Тезисы докладов VIII Международной научно-технической конференции “Наукоёмкие химические технологии-2002” (Уфа, октябрь, 2002), С.141.
  9. Трифонова Е.Н., Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Овчинникова Н.А., Кренив В.А., Дробот Д.В. «Хлорирование переходных металлов (Mo,W,Re,Fe) газообразным хлором в среде органического растворителя» // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 10-13 июня, 2003), С.381.
  10. Трифонова Е.Н., Дробот Д.В., Кренив В.А. «Физико-химические основы выделения рения и вольфрама из техногенных материалов хлорированием в среде органических растворителей» // Тезисы докладов Второй международной научной конференции “Металлургия цветных и редких металлов” (Красноярск, 9-12 сентября, 2003), С.215.

- 11 Трифонова Е.Н., Дробот Н.Ф., Крнев В.А., Дробот Д.В. «Сольвометаллургия как метод извлечения ценных компонентов из вторичного сырья тугоплавких металлов» Тезисы докладов X Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2004»(Волгоград, 6-10 сентября, 2004),Т.1, С.381.
- 12 Куприянова Т.А., Лямина О.И, Муханова А.А., Филиппов М.Н., Крнев В.А., Трифонова Е.Н. «Рентгенофлуоресцентный анализ как метод аналитического контроля в технологии сольвометаллургических процессов» // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 27 сентября-1 октября, 2004), С.265.
- 13.Печенкина Е.Н., Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Дробот Д.В., Крнев В.А. «Переработка техногенных отходов редких и цветных металлов методом низкотемпературного хлорирования» // Тезисы докладов XLI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии (Москва, 18-22 апреля, 2005), С.30

#### **Цитируемая литература:**

1. Brisdon B.G. //Inorg. Chem. 1967. V6. №10. P.1791
2. Stammer M//J.Inorg.Nucl.Chem. 1967. V.29 P.2203-2221
3. Кислина И.С., Сысоева С.Г., Либрович Н.Б. и др. //Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 5. С. 649-651
- 4 Козьмин П.А , Котельникова А.С., Суражская М.Д. и др. // Коорд. химия. 1978. Т. 4. № 10. С. 1557-1563



Принято к исполнению 11/10/2005  
Исполнено 12/10/2005

Заказ № 1110  
Тираж: 100 экз.

---

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Варшавское ш., 36  
(095) 975-78-56  
(095) 747-64-70  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

№ 18909

РНБ Русский фонд

2006-4

21683