

Диссертация

27

На правах рукописи

Кренив Владимир Александрович

**Термодинамическое моделирование и
экспериментальное исследование химико-
металлургических процессов в технологии редких
и цветных металлов.**

02.00.01. – неорганическая химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук
в форме научного доклада**

Москва 1998

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН

Член-корреспондент РАН

Член-корреспондент РАН

Калинников В.Т.

Холькин А.И.

Чекмарев А.М.

Ведущая организация:

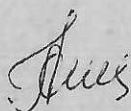
**Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова.**

Защита состоится 16 июня 1998 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.37.01.
при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук по адресу:
117907, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31

С диссертацией в форме научного доклада можно ознакомиться в
библиотеке ИОНХ РАН.

Диссертация в форме научного доклада разослана 15 мая 1998г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова.

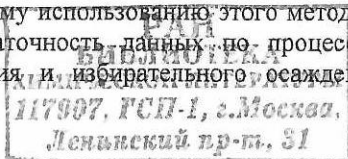
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы Прогресс техники и интенсификация технологических процессов обуславливают необходимость поиска новых материалов, методов их получения и обработки. Вместе с тем, растущие потребности хозяйства и недостаточность запасов легкообогатимых руд приводят к необходимости использования все более бедного и сложного по составу природного и вторичного сырья, а также отходов производства.

Представляемый цикл исследований отражает вклад автора в решение этих проблем по двум направлениям: 1) получение неорганических веществ восстановлением галогенидов водородом и 2) создание экологически безопасных методов переработки бедных полиметаллических руд, отходов производства и вторичного сырья редких и цветных металлов.

Одним из прогрессивных способов получения материалов для современной техники является метод водородного восстановления галогенидов. Несмотря на успехи, достигнутые в изучении фундаментальных основ процессов водородного восстановления, имеется еще много невыясненных вопросов. К таким вопросам, в первую очередь, относится роль реакций, протекающих параллельно с восстановлением, а также взаимодействия образующейся твердой фазы с газообразными компонентами реакции. Таким образом, наряду с поисками оптимальных условий получения практически важных веществ, необходимо, на примерах относительно простых реакций, исследовать особенности их термодинамики и кинетики, вскрыть те общие черты механизма, которые определяют процесс восстановления.

Задачи создания высокоэффективных способов переработки труднообогатимых полиметаллических руд, могут быть решены только применением комбинированных схем, сочетающих традиционные способы с химическим разложением и разделением компонентов. На сегодняшний день, наиболее полно требованиям, предъявляемым к процессам химической переработки упомянутых видов сырья, отвечают процессы, основанные на хлорирующем обжиге с последующей гидрометаллургической переработкой возгонов. Сочетание пиро- и гидрометаллургических процессов обеспечивает универсальность этого способа в применении к различным типам сырья. Успешному использованию этого метода в технологии препятствует недостаточность данных по процессам химической возгонки, растворения и избирательного осаждения



соединений редких и цветных металлов в многокомпонентных системах, включающих твердую, жидкую и газообразную фазы.

Несмотря на различие этих двух проблем, автор счел возможным объединить результаты связанных с ними исследований в рамках одной работы, поскольку общим является не только единый методологический подход к их решению - термодинамическое моделирование физико-химических процессов в системах газ- твердое и газ- жидкость -твердое с последующей экспериментальной проверкой полученных результатов, но и конечная цель - создание на их основе способов получения веществ и материалов, а также технологических процессов переработки природного и техногенного сырья.

В период 1965-97г.г. работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии (темы Государственной регистрации №№ 74010956, 76063858, 81052475, 01860043307 и 01910011970); координационным планом Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике и АН СССР (1974-75г.г.); Государственной научно-технической программой 00905 (1986-90г.г.); Межотраслевой научно-технической программой "Редкие металлы, их соединения и материалы на их основе"(1991-93г.г.).

Цель работы Установление основных закономерностей процессов восстановления водородом галогенидов элементов III и V групп Периодической системы с целью решения ряда прикладных задач. Исследование термодинамики и кинетики реакций, лежащих в основе химико-металлургических процессов, в частности: исследование избирательного растворения и осаждения оксидов, гидроксидов, хлоридов и сульфидов редких и цветных металлов в растворах сложного состава; установление взаимного влияния компонентов на эти процессы; изучение окислительно-восстановительных реакций, процессов гидролиза и комплексообразования, обеспечивающих разделение компонентов. Создание научных основ и освоение в опытно-промышленном масштабе технологии переработки бедного, труднообогатимого висмутитового сырья с высоким содержанием вредных примесей. Разработка способа извлечения сурьмы из сурьмянисто-мышьяковых сульфидных концентратов. Создание комбинированной технологической схемы обезвреживания и утилизации мышьяк содержащих отходов полупроводникового производства с регенерацией ценных компонентов. Обоснование и создание научных основ метода переработки вторичного молибденсодержащего сырья путем хлорирования в среде диметилформамида.

Научная новизна Предложен новый подход к исследованию многокомпонентных гетерогенных систем с химическим взаимодействием компонентов, включающих газообразную, жидкую и твердые фазы постоянного и переменного состава. Подход характеризуется сочетанием методов компьютерного моделирования и экспериментального определения равновесных и кинетических параметров гетерогенных процессов. Разработан, не имеющий аналогов в мировой практике, метод хлоридно-сульфатизирующего обжига с последующей гидрометаллургической переработкой возгонов для бедного труднообогатимого полиметаллического сырья. Создана комбинированная технологическая схема обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих отходов с регенерацией ценных компонентов (галлий, индий). Разработаны научные основы и запатентован способ переработки материалов с низким содержанием молибдена путем хлорирования в среде диметилформамида.

Практическая значимость Показана высокая эффективность применения метода термодинамического анализа сложных гетерогенных систем с химическим взаимодействием компонентов для решения ряда практических задач в технологии редких и цветных металлов. Определены оптимальные условия получения кристаллического бора, его фосфидов и арсенидов; дихлоридов самария, европия и иттербия. Разработан метод получения монокристаллических пленок фосфида бора с высоким удельным сопротивлением в качестве диэлектрической изоляции при изготовлении линейных интегральных схем (I-ая премия Совета Министров СССР). Создана технологическая схема и проведены (совместно с ИНХП РАН, институтом Механообр и Новосибирским оловокомбинатом) полупромышленные испытания метода хлоридно-сульфатизирующего обжига для переработки бедных висмутовых концентратов (0,6% Вi) и достигнуто 97% извлечение висмута. Предложен способ получения триоксида сурьмы из сурьмянистых сульфидных концентратов, образующихся в процессе флотационного обогащения сурьмянисто-мышьяковых руд. Совместно с НПО "Элма" разработана замкнутая технологическая схема переработки мышьяксодержащих отходов полупроводникового производства, позволяющая исключить образование токсичных отходов и вовлечь в производство дополнительные ресурсы ценных веществ (галлий, индий). Предложен способ переработки отходов жаростойких и твердых сплавов путем хлорирования в среде диметилформамида.

Апробация работы Результаты работы докладывались на: Международном симпозиуме "Процессы синтеза и роста кристаллов

и пленок полупроводниковых материалов” (Новосибирск, 1965г.); Всесоюзном симпозиуме “Высокотемпературные полупроводниковые материалы” (Москва, 1968г.); II-ом Всесоюзном совещании по хлорной металлургии редких элементов и титана (Москва, 1969г.); Всесоюзной конференции по термодинамике и кинетике процессов восстановления (Москва, 1969г.); IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты (Горький, 1972г.); III Симпозиуме по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок (Новосибирск, 1972г.); Indo-Soviet Conference on Solid State Materials (Bangalore, India, 1972); II Всесоюзном совещании “Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами” (Москва, 1974г.); International Symposium on Boron and Borides (Bordeaux, France, 1975); XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Алма-Ата, 1975); I Всесоюзной конференции “Применение летучих соединений для получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов” (Москва, 1979г.); Всесоюзной конференции “Химия и технология редких, цветных металлов и солей” (Фрунзе, 1983г.); II Всесоюзной конференции по комплексному использованию руд и концентратов (Москва, 1983г.); Научно-практической конференции по алюминиевой промышленности (Москва, 1984г.); Симпозиуме “Кинетика и термодинамика процессов восстановления” (Москва, 1986г.); Международном симпозиуме по химии галогенидов (Будапешт, 1987г.); VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988г.); Советско-немецком симпозиуме по химии галогенидов (Москва, 1988г.); III Всесоюзном научно-техническом совещании по хлорной металлургии редких элементов и титана (Москва, 1989г.); Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах” (Иваново, 1995г.), а также на ежегодных научных конференциях ИОНХ РАН. По материалам диссертации имеется 84 публикации, получен патент Российской Федерации, а также написано 22 отчета, 18 из которых прошли Государственную регистрацию.

Экспериментальные методы исследования Широкий спектр задач обусловил разнообразие аппаратного оформления исследуемых процессов и применение большого числа различных экспериментальных методов. Перечислим важнейшие из них. Кинетика процессов исследовалась статическим и динамическим методами. Статический метод осуществлялся на гравиметрической установке с использованием высокочувствительных (196,9 мм/г) конических кварцевых пружин, позволяющих фиксировать изменение массы образца с точностью $\pm 8 \cdot 10^{-6}$ г. Эта же установка использовалась для определения удельных поверхностей образцов и

при исследовании процессов адсорбции. Максимальная относительная ошибка ($\pm 80\%$) наблюдалась в определении массы адсорбированного водорода на трихлоридах самария, европия и иттербия. В остальных случаях изменения массы образцов составляли величины на порядок больше относительной чувствительности весов.

При использовании динамического метода реакции осуществлялись на различных подложках, нагреваемых токами сопротивления, либо высокой частоты, а также в реакторах, помещаемых в трубчатые электропечи. Состав продуктов реакций определялся методами газовой хроматографии, ИК - спектроскопии, рН- метрии и др.

Основным способом исследования процессов соосаждения и химического осаждения из растворов являлся метод изотермической растворимости. Газовая хроматография применялась также в физико-химических приложениях. С помощью ИК- спектроскопии, помимо газовых смесей, анализировались твердые фазы и исследовались процессы хемосорбции. Кроме этих методов, для определения состава газовой фазы применялась масс-спектрометрия. Количественное содержание элементов в ряде случаев определялось рентгеноспектральным методом, а для характеристики поверхности применялся метод рентгеноэлектронной спектроскопии. При исследовании взаимодействий в растворах применялись методы ЭПР и ЯМР. Для идентификации твердых фаз использовался рентгенографический анализ.

Термодинамическое моделирование. Для определения характеристик термодинамического равновесия, фазового и химического состава рассматриваемых пирометаллургических систем использовался программный комплекс "Астра", разработанный на кафедре "Программного обеспечения ЭВМ и информационной технологии" МГТУ им. Н.Э. Баумана (докт. техн. наук Б.Г. Трусов).

В основу алгоритма программы положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, основанный на принципе максимума энтропии. Применение программы ограничено следующими допущениями: рассматриваются замкнутые равновесные системы; поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются; конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы, либо включаются в состав идеальных твердых растворов; присутствие газовой фазы обязательно.

Точность расчета зависит от погрешностей в химическом составе и энтальпии системы, в термодинамических величинах

индивидуальных компонентов и от математической погрешности метода расчета. Что касается последней, то она составляет 10^{-5} . Оценить же влияние погрешностей химического состава, а также термодинамических свойств индивидуальных компонентов можно только путем расчета для каждого конкретного случая.

Расчет равновесного состава гидрометаллургических систем выполнялся на основе программного комплекса "Селектор", разработанного в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (докт. геол.- минерал. наук И. К. Карпов).

Центральным модулем программного комплекса (ПК) "Селектор" является модуль нелинейной минимизации, с помощью которого производится минимизация функции свободной энергии гетерогенных мультисистем, включающих водный раствор, твердые однокомпонентные фазы и газовую фазу.

В качестве исходной информации, помимо сведений о принципиально возможных в системе фазах и компонентах и значениях энергии Гиббса образования компонентов, используются сведения о значениях радиусов наибольшего сближения ионов (для расчетов коэффициентов активности компонентов водных растворов) и критических параметров газов (расчет фугитивности).

ПК предусматривал расчет коэффициентов активности компонентов водных растворов с использованием уравнений Дебая-Хюккеля. В результате совместных работ с лабораторией физико-химического моделирования Института геохимии СО РАН, в ПК была введена процедура расчета коэффициентов активности с использованием расширенного уравнения Дебая-Хюккеля в форме, предложенной Хельгесоном и уравнения Питцера, что позволило моделировать системы, включающие концентрированные растворы электролитов.

В случае хлоридных систем, исследуемых нами, наилучшее совпадение результатов расчетов и экспериментальных данных наблюдалось при использовании уравнения Хельгесона.

Для оценки термодинамических свойств компонентов водных растворов при различных температурах, давлениях и ионных силах растворов, зачастую отсутствующих в литературе, нами были разработаны специальные программы для IBM совместимых компьютеров. Расчеты проводились на основе электростатической модели электролитической диссоциации с учетом ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий с использованием уравнений Васильева В.П. и Брызгалина О.В.

Отсутствующие в литературе значения энергии Гиббса образования смешанных комплексных соединений определяли исходя из констант ступенчатого замещения лигандов с учетом

статического эффекта и природы лиганда (уравнения Белеванцева В.И. и Пешевицкого Б.И.).

Значения энергии Гиббса образования ряда твердых соединений уточнялись или определялись заново решением так называемых обратных задач физико-химического моделирования с использованием экспериментальных данных по растворимости для простых систем типа сульфид металла – соляная кислота, гидроксид металла – соляная кислота и т.д.

Применяя методы термодинамического моделирования, необходимо всегда иметь в виду, что расчет не может учесть, по крайней мере, двух факторов- скорости процесса, т.е. времени, необходимого для достижения предсказанного состояния, и протекания реакций с образованием соединений, не предусмотренных базой исходных данных. Вместе с тем, после выполнения термодинамического моделирования задача экспериментального исследования сводится к установлению того факта, на сколько реальный состав продуктов реакции отличается от равновесного, и определению условий достижения максимального приближения к равновесию. Эти задачи решить во много раз проще, чем экспериментально найти оптимальные условия осуществления реального технологического процесса в так называемых мультисистемах с химическим взаимодействием компонентов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Получение неорганических веществ восстановлением галогенидов водородом.

На примерах восстановления индивидуальных трихлоридов бора, мышьяка, фосфора, самария, европия и иттербия были исследованы реакции следующих типов:



где Т и Г соответственно твердая и газообразная фазы.

Помимо рассмотрения различных типов реакций, исследование процессов восстановления трихлорида и трибромид бора, трихлоридов фосфора и мышьяка позволило установить основные закономерности получения элементов, рассмотреть процесс термического разложения восстанавливаемого галогенида (BBr_3), исследовать взаимодействие исходного галогенида (BCl_3 , BBr_3) и образующегося галогенводорода (HCl , HBr) с твердым продуктом реакции. Исследование совместного восстановления галогенидов бора и фосфора, а также взаимодействие трихлорида

бора с парами мышьяка в присутствии водорода, позволило изучить процесс химического осаждения соединений заданного состава.

Реакции восстановления трихлоридов самария, европия и иттербия являлись примерами получения веществ путем восстановления труднолетучих галогенидов по реакциям типа (1.3).

1.1 Восстановление легколетучих галогенидов.

При восстановлении легколетучих галогенидов образование твердой фазы является результатом химических реакций на поверхности осаждения или в объеме системы. Скорость этих реакций определяется температурой проведения процесса, соотношением реагентов, скоростью их потока и давлением. В данном разделе приведены результаты термодинамического моделирования систем В-Сl (Br)-H, P-Cl-H и As-Cl-H; на примерах реакций восстановления BCl_3 , BBr_3 , PCl_3 и $AsCl_3$, сформулированы общие закономерности протекания подобных процессов и предложена модель химического взаимодействия в системе галогенид-водород. Рассмотрены некоторые свойства полученных веществ и их зависимость от условий проведения процесса.

1.1.1. Термодинамическое моделирование.

Большинство реакций восстановления галогенидов водородом протекает с образованием побочных продуктов (гидридов, смешанных соединений элемента с галогеном и водородом и др.), соединений низших степеней окисления, диссоциацией и т.д. Это необходимо учитывать и включать в расчет все молекулярные формы, способные существовать в газовой фазе, а также конденсированные фазы различного состава. Учитывая эти общие соображения, был выполнен расчет равновесного состава систем В-Сl(Br)-H и P(As)-Cl-H в интервале температур 1000-1800K и соотношений тригалогенид: водород от 1:1 до 1:150 для систем с участием бора и 600-1200K и отношений от 1:1 до 1:50 для систем с участием фосфора и мышьяка. В расчет было включено 25 компонентов системы В-Сl-H, 24-В-Br-H, 21-Р-Cl-H и 17-As-Cl-H.

Выполненные расчеты позволили установить, что в обеих системах с участием тригалогенидов бора основные соединения, присутствующие в газовой фазе при равновесии, H_2 , $HCl(HBr)$, $BCl_3(BBr_3)$, $BCl_2H(BBr_2H)$, а в системе В-Br-H еще молекулярный и атомарный бром (рис.1).

На основе выполненных расчетов определен выход элементарного бора в зависимости от температуры (рис.2г) и оценены оптимальные условия получения элемента (1200-1500⁰ и 10-20-кратный избыток водорода).

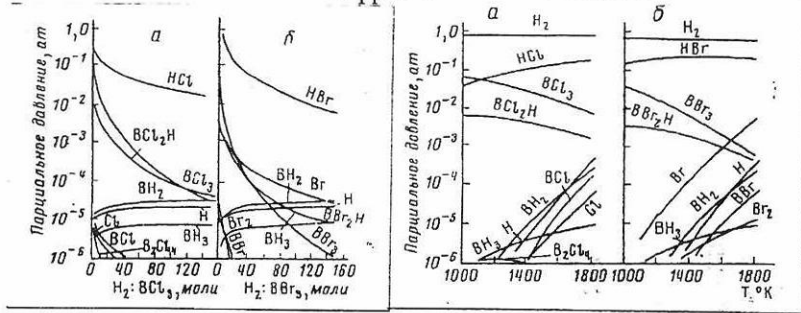


Рис.1 Состав газовой фазы систем В-Cl(Br)-H в зависимости от соотношения тригалогенид бора : водород (при 1500 К) и температуры (при соотношении тригалогенид бора : водород = 1:10) и давлении 1 атм.

Газовая фаза систем с участием трихлоридов фосфора и мышьяка содержит, в основном, H₂, HCl, четырех- и двухатомные молекулы фосфора и мышьяка.

Для проведения процессов восстановления PCl₃ и AsCl₃ с целью получения элементарных фосфора и мышьяка следует рекомендовать интервал температур 600-900⁰ и стехиометрическое количество водорода.

1.1.2. Основные параметры, определяющие процесс восстановления.

Оптимальными условиями проведения процесса обычно считаются такие, при которых обеспечивается максимальная скорость реакции и наибольший выход заданного продукта. Эти условия могут быть оценены на основе термодинамических расчетов и достигнуты при определенных значениях параметров проведения процесса: температуры, состава исходной смеси, давления и времени взаимодействия.

С целью установления влияния перечисленных факторов на процесс осаждения элементов из газовой фазы были исследованы реакции восстановления трихлорида и трибромид бора, а также трихлоридов фосфора и мышьяка.

Для обобщения полученных результатов на примерах реакций восстановления трихлорида и трибромид бора с возможным распространением полученных выводов на реакции восстановления типа (1.1) рассмотрим 2 основных случая контролирования скорости суммарного процесса: 1) массопереносом в газовой фазе и 2) кинетикой химических реакций на поверхности.

Опыты по восстановлению BBr₃ показали, что скорость осаждения бора увеличивается с ростом температуры (860-1600⁰), концентрации трибромид (0,4-3мольн.%) и скорости подачи реакционной смеси (2,5-15л/мин) (рис.2). Эти факты, а также

сравнительно низкое значение кажущейся энергии активации (8,5 ккал/моль), говорят о том, что лимитирующей стадией процесса является массоперенос реагентов или продуктов реакции.

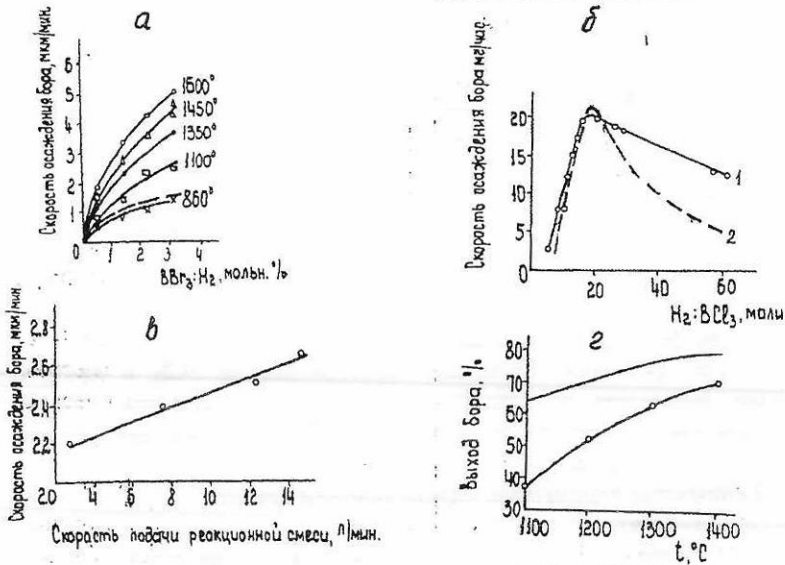


Рис.2. Скорость осаждения и выход бора в зависимости от основных параметров процесса восстановления:
 а) концентрации BBr_3 (скорость газового потока 15 л/мин), пунктирная кривая - расчет по уравнению 1.1.2.1 для 1100K);
 б) соотношения $H_2:BCl_3$ при 1300° (1-экспериментальная, 2-расчетная по уравнению 1.1.2.3)
 в) скорости подачи реакционной смеси (1080°, $BBr_3:H_2=1:40$)
 г) выход бора в зависимости от температуры при $H_2:BCl_3=18$ (верхняя кривая на основе термодинамических расчетов, нижняя -экспериментальная)

Проведя оценку скорости осаждения в предположении, что лимитирующей стадией процесса является диффузия трибромид бора из газового потока к подложке (при отсутствии взаимодействия в газовой фазе), а на ее поверхности устанавливается состояние термодинамического равновесия, мы получили выражение для скорости осаждения бора в виде :

$$V \approx \text{const} (U_{298}/y)^{0,5} T_0^2 \gamma C_{BBr_3}^{\Delta} \quad (1.1.2.1)$$

γ - равновесный выход бора, U - скорость газового потока, T - температура подложки, $c_{\text{ВВгз}}^{\Delta}$ - концентрация ВВгз в исходной газовой смеси, γ - толщина граничного слоя.

Если процесс лимитируется диффузией бромистого водорода, то скорость осаждения будет описываться уравнением, аналогичным (1.1.2.1.), т.к. выход бора и бромистого водорода связан стехиометрическим коэффициентом.

Таким образом, предложенное уравнение (1.1.2.1.) описывает зависимость скорости осаждения бора от основных параметров процесса: скорости газового потока, температуры подложки, состава реакционной смеси, термодинамических свойств веществ, определяющих равновесный выход бора. Пользуясь уравнением (1.1.2.1.), можно графически сравнивать результаты расчета с экспериментом для реакций восстановления галогенидов типа (1.1), (рис.2а).

Приведенные расчеты и рассуждения содержат ряд допущений, тем не менее они наиболее верно объясняют экспериментальные результаты и могут быть распространены на процессы восстановления других галогенидов для случая ограничения скорости осаждения процессами диффузии исходного галогенида или образующегося галогенводорода.

Рассмотрим случай (на примере реакции восстановления ВСl_3), когда скорость осаждения контролируется химической кинетикой. Максимальная скорость осаждения бора, определенная экспериментально, наблюдается при 18-кратном избытке водорода. Это обусловлено, по-видимому, тем, что процесс контролируется реакциями, идущими на поверхности. Тогда возможны 2 механизма: 1) молекулы обоих реагентов адсорбируются на поверхности и реакция происходит между $\text{ВСl}_{3\text{адс}}$ и $\text{H}_{\text{адс}}$ и 2) молекулы одного реагента преимущественно сорбируются поверхностью, а молекулы другого реагента подходят к поверхности из газовой фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что общий ход реакции определяется скорее первым механизмом.

В этом случае суммарное уравнение процесса восстановления ВСl_3 (учитывая, что H_2 , как правило, адсорбируется на большинстве металлов и полупроводников в атомарной форме) можно записать в виде:



Если лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности, величины степеней заполнения ($\theta_{\text{ВСl}_3}$ и θ_{H_2}) можно считать равновесными по отношению к их парциальному давлению. Приняв во внимание, что $p_{\text{ВСl}_3} + p_{\text{H}} = 1$, получаем:

$$V = k \frac{b_{\text{BCl}_3} p_{\text{BCl}_3} [b_{\text{H}} (1 - p_{\text{BCl}_3})]^3}{[1 + b_{\text{BCl}_3} p_{\text{BCl}_3} + b_{\text{H}} (1 - p_{\text{BCl}_3})]^4} \quad (1.1.2.3.)$$

b_{H} и b_{BCl_3} - коэффициенты адсорбции водорода и трихлорида бора.

Аналогичным путем можно получить кинетические уравнения для случаев, когда скорость лимитируется стадией адсорбции трихлорида бора или диссоциативной адсорбции водорода.

Соответствие того или иного уравнения опытным данным может служить доказательством правильности выбранной лимитирующей стадии процесса.

Для сравнения скоростей осаждения, полученных на основании опытных данных и уравнения (1.1.2.3), необходимо знание коэффициентов b_{BCl_3} и b_{H} . Оценив значения b_{BCl_3} и b_{H} на основании соотношения $b = 4 \times 10^5 \sqrt{MT} e^{-q/RT}$ (q - теплота адсорбции BCl_3 либо H_2 на боре) и подставив их в уравнение (1.1.2.3), получаем кривую скорости осаждения бора в зависимости от p_{BCl_3} (соотношения $\text{H}_2:\text{BCl}_3$), практически совпадающую с экспериментальной (рис.2б).

Реакции восстановления летучих галогенидов типа (1.2) исследовались на примерах восстановления трихлоридов фосфора и мышьяка. В обоих случаях изучалось влияние температуры и концентрации трихлорида на выход P(As) и скорость восстановления. При восстановлении PCl_3 процесс приобретает заметную скорость с $\sim 350^\circ$, а выше 620° происходит практически полное восстановление (рис.3). Характер зависимости скорости восстановления от температуры позволяет предположить, что до 600° лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие в газовой фазе, протекающее с энергией активации 25,6 ккал/моль.

Для процесса восстановления AsCl_3 повышение температуры увеличивало выход мышьяка и при 900° достигается 95% восстановление. В интервале $750-850^\circ$ выполняется уравнение Аррениуса; $E = 39,6$ ккал/моль.

Полнота превращения трихлорида фосфора (при 560°) в исследованном интервале концентраций (1-10 мол.%) незначительно уменьшалась с увеличением содержания PCl_3 , а скорость превращения линейно увеличивалась с ростом концентрации трихлорида.

Аналогичные результаты получены и для восстановления AsCl_3 .

Полученные зависимости по изменению скорости процесса с температурой (отсутствие диффузионного участка) и концентрацией

трихлорида (линейная зависимость) говорят о протекании реакций восстановления в газовой фазе.

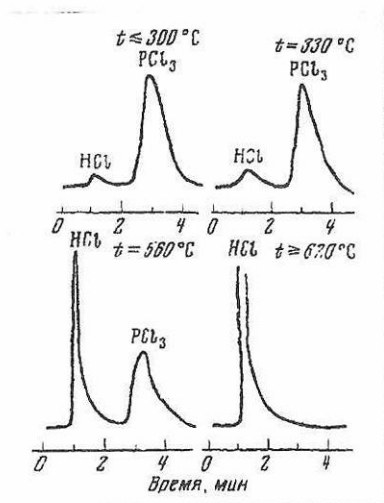


Рис.3. Хроматограммы отходящих газов реакции взаимодействия водорода с трихлоридом фосфора.

1.1.3. Взаимодействие исходных галогенидов и образующихся галогенводородов с продуктом реакции восстановления.

С целью более полного раскрытия механизма процессов восстановления были рассмотрены реакции взаимодействия галогенводородов и исходных галогенидов с твердым продуктом реакции (рис.4).

Исследования взаимодействия HCl и HBr с бором были выполнены статическим методом в интервале температур 25-1000⁰ и давлений галогенводорода 5x10⁻³-5x10⁻² атм.

При нагревании бора в атмосфере HCl и HBr вначале наблюдается увеличение массы образца вследствие сорбции. Затем галогенводород десорбируется и в интервале 150-400⁰ (для HCl) и 200-500⁰ (для HBr) масса достигает своего первоначального значения, оставаясь практически постоянной. При дальнейшем повышении температуры (до 500⁰ для HCl и >400⁰ для HBr) наблюдается увеличение массы в результате хемосорбции. Максимально хемосорбированное количество HBr (при 500⁰) занимает порядка 20 % площади поверхности образца. Начиная с 500⁰ для HCl и 580⁰ для HBr преобладающим становится процесс травления, обуславливающий уменьшение массы образца. Исследование взаимодействия бора с HCl и HBr при постоянном давлении и разных температурах показало, что процессу травления предшествует хемосорбция, которая в первоначальный момент

превышает скорость травления. По мере увеличения количества галогенводорода на поверхности скорость хемосорбции падает, а скорость травления растет. Чем выше температура, тем быстрее происходит установление стационарной скорости процесса. Со временем скорость травления уменьшается, причем тем быстрее, чем выше температура. Объяснение этому явлению дается ниже.

На основании результатов выполненных исследований можно сделать следующие выводы о протекании процессов травления.

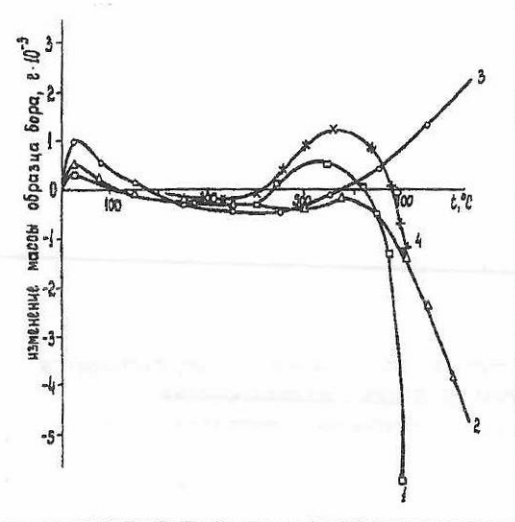


Рис.4. Изменение массы образца бора при нагревании в атмосфере:

- 1) HCl $p_{\text{HCl}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ ат;
- 2) HBr $p_{\text{HBr}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ ат;
- 3) BBr_3 $p_{\text{BBr}_3} = 5 \cdot 10^{-3}$ ат,
- 4) BCl_3 $p_{\text{BCl}_3} = 4.6 \cdot 10^{-3}$ ат

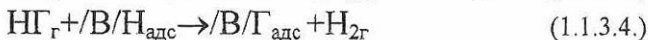
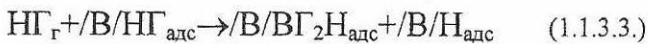
Предшествующий собственно химической реакции процесс хемосорбции галогенводорода может происходить либо без разрушения хемосорбированной молекулы:



либо с разрушением:



По мере покрытия поверхности хемосорбированными молекулами (атомами) возрастает вероятность протекания реакций, обусловленных взаимодействием газообразного галогенводорода с поверхностными соединениями :



/В/



Образование газообразного тригалогенида бора, по-видимому, обусловлено процессами:



Это предположение согласуется с тем фактом, что реакции травления предшествует процесс, связанный с увеличением массы образца бора. Термодинамический анализ вероятности образования тех или иных соединений в системах В-Сl(Вг)-Н показал, что с повышением температуры увеличивается возможность образования субгалогенидов бора (в особенности ВСl), который способен давать твердые полимеры (ВСl)_n или (ВСl₂)_n (соединение (ВСl)_{0,6} известно как труднолетучее).

Как было отмечено выше, химической возгонке предшествует период накопления реагентов на поверхности. Зависимость изменения степени покрытия поверхности галогеноводородом при постоянном давлении описывается уравнением :

$$\theta = 1 - e^{-k_{\text{адс}} P_{\text{HГ}} \tau} \quad (1.1.3.8.)$$

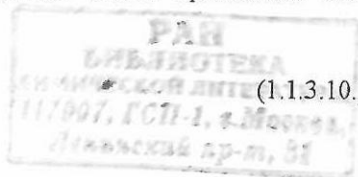
где θ - степень покрытия поверхности при установлении адсорбционного равновесия ; $k_{\text{адс}}$ - константа скорости адсорбции ; $P_{\text{HГ}}$ - давление галогеноводорода ; τ - время .

Так как

$$k_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}^0 e^{-E_{\text{адс}}/RT} \quad (1.1.3.9.)$$

где $k_{\text{адс}}^0$ - предэкспоненциальный множитель константы адсорбции, а $E_{\text{адс}}$ - энергия активации адсорбции, то из уравнений (1.1.3.8.) и (1.1.3.9.) следует, что продолжительность периода накопления галогеноводорода на поверхности уменьшается с ростом температуры и давления, что и наблюдается на опыте.

При исследовании влияния реакций образования субгалогенидов (ВСl, ВВг) и термического разложения ВВг₃ на протекание суммарного процесса восстановления было установлено, что скорость взаимодействия трихлорида и трибромиды с бором замедляется в ходе процесса. Одна из возможных причин этого явления заключается (как и в случае реакций НСl и НВг с бором) в образовании полимеров, вызывающих "блокирование" поверхности образца. Была предложена следующая схема протекания этих процессов :





Общим звеном является образование низших галогенидов. Если скорость образования низших галогенидов велика (по сравнению со скоростью последующих стадий), то на поверхности имеется достаточное их количество для полимеризации и "блокирования" поверхности. Если скорость образования низших галогенидов низка - их концентрация на поверхности недостаточна для образования полимеров.

При рассмотрении взаимодействия ВВr_3 с бором необходимо учитывать процесс его термического разложения, т.к. он протекает параллельно, и суммарная скорость определяется преимущественно протекающей реакцией (что в свою очередь зависит от температуры и давления трибромид). При низких температурах и давлениях взаимодействие ВВr_3 с бором описывается уравнениями (1.1.3.10.) и (1.1.3.11). С увеличением температуры и давления ВВr_3 увеличивается скорость стадий (1.1.3.10.), (1.1.3.11.) и (1.1.3.13.), причем в соответствии с законом действующих поверхностей, скорость стадии (1.1.3.11.) возрастает в большей степени, чем скорость стадии (1.1.3.13.). При дальнейшем росте температуры доминирующими становятся реакции (1.1.3.12.) и (1.1.3.13.).

1.1.4. О механизме процессов восстановления.

Проведение полного теоретического анализа процессов восстановления наталкивается на большие трудности. К настоящему времени существуют лишь некоторые частные решения, описывающие те или иные стадии процесса на основании приближенных теоретических моделей.

Результаты выполненных исследований, а также имеющиеся в литературе данные, позволили установить некоторые общие закономерности протекания процессов в системах галогенид-водород.

Если в системе протекает реакция типа (1.1) или (1.2) в условиях, близких к равновесным, и скорость процесса лимитируется массопереносом, эффективным методом анализа является термодинамическая модель, учитывающая все соединения, способные существовать в газовой и конденсированной фазах, причем для реакции типа (1.1) необходимо учитывать различие в соотношении реагентов в газовой фазе и на поверхности.

Выход бора при восстановлении BCl_3 (при температурах $\geq 1300^{\circ}$, т.к. ниже этих температур реакция протекает в кинетической или переходной областях) сравним с результатами

термодинамического расчета при 20-кратном избытке водорода в газовой фазе.

Следует отметить, что в тех случаях, когда при проведении экспериментов мы отклонялись от рекомендаций (температура, соотношение реагентов) данных на основании термодинамического анализа, это преследовало различные прикладные цели, о чем будет сказано в дальнейшем.

При современном уровне знаний кинетические константы обычно бывают неизвестны ввиду многочисленности возможных механизмов. Однако, характеристики массопереноса для большинства систем определены либо непосредственно, либо по аналогии с теплопереносом. Используя такой подход, можно рассчитать максимально возможную скорость осаждения в представляющей интерес системе. Если играют роль кинетические ограничения, получаемые значения скорости будут завышенными. Ценность рассмотрения массопереноса очевидна, т.к. позволяет без экспериментальных исследований оценить полезность того или иного процесса при наиболее благоприятных условиях его проведения. Однако, выяснение роли кинетических факторов все еще требует большого объема эксперимента.

Существенное влияние на процесс восстановления при больших концентрациях галогенида и высоких температурах оказывает образование субгалогенидов, которое может приводить к химической возгонке конденсированной фазы.

Реакции восстановления галогенидов типа (1.1) являются гетерогенными процессами, причем акт поверхностной химической реакции (в случае восстановления BCl_3) осуществляется путем взаимодействия находящихся в хемосорбированном состоянии атомов водорода с галогенидом.

Установлению стационарной скорости восстановления предшествует индукционный период, определяемый разностью скоростей хемосорбции галогенида и водорода и последующей реакции на поверхности.

Исследование реакций на поверхности раздела представляет сложную задачу. Пока нет реальных надежд на определение каких-либо других экспериментальных величин, отличных от усредненных кинетических констант. Поскольку прямые наблюдения трудны, необходимо извлекать максимум информации из косвенных результатов. Скажем характер кинетической кривой, отражающей развитие реакции может дать на первой стадии анализа качественные указания на некоторые кинетические закономерности (существование периода индукции, зародышеобразования и др.)

Для понимания процесса кристаллизации с участием химической реакции необходимо его рассмотрение с учетом роли поверхности, на которой протекают элементарные акты, такие как адсорбция, собственно химическая реакция и зародышеобразование, поскольку они во многом определяются свойствами поверхности.

Важные сведения об адсорбционных образованиях, их взаимодействии и влиянии на ход процесса дает экспериментальное исследование адсорбционных стадий, в частности, снятие изотерм адсорбции и определение на их основе теплот адсорбции, адсорбционных коэффициентов, степени покрытия поверхности.

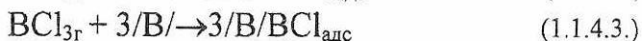
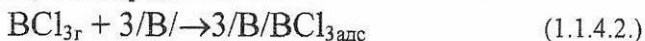
Как уже отмечалось, реакции восстановления галогенидов водородом типа (1.1) могут протекать по двум механизмам. Очевидно, тот или иной механизм будет определяться значениями теплот адсорбции хлорида и водорода. Иными словами, зная теплоты адсорбции водорода и хлорида, можно предсказать механизм реакции и написать для неё уравнение скорости.

Высказанные положения, результаты термодинамического анализа и выполненных исследований, позволили предложить схему процесса восстановления летучего галогенида водородом для реакции типа (1.1) (на примере восстановления BCl_3).

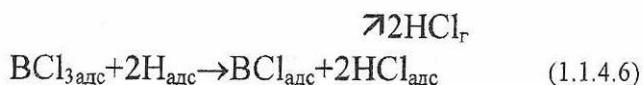
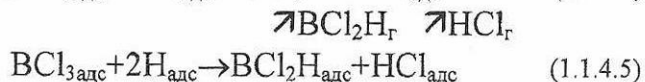
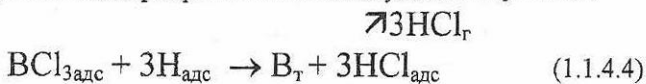
При взаимодействии газообразных галогенида и водорода с конденсированной фазой происходит процесс их хемосорбции. Как уже упоминалось, водород хемосорбируется с диссоциацией на атомы:



Что касается галогенида, то он может хемосорбироваться как без разложения, так и с разложением:



Находящиеся в адсорбированном состоянии атомы водорода могут реагировать с адсорбированными молекулами BCl_3 и BCl :





Что касается реакции (1.1.4.4), то ее протекание (тем более в адсорбированном слое) маловероятно, т.к. требует столкновения 4-х частиц. С точки зрения теории столкновений протекание реакций (1.1.4.5) и (1.1.4.6) равновероятно. Однако, термодинамически более вероятна реакция (1.1.4.5). Наконец, возможно взаимодействие водорода с промежуточным продуктом BCl_2H :



Таким образом, суммарная схема протекания процесса восстановления будет описываться приведенными уравнениями за исключением (1.1.4.4) и (1.1.4.6).

1.1.5. Некоторые свойства полученных веществ (пленки бора).

Использование полупроводниковых свойств элементарного бора в значительной мере тормозится отсутствием разработанных методов его получения в монокристаллическом состоянии и, в частности, в виде монокристаллических пленок.

В связи с этим, прикладное направление исследований процессов восстановления трихлорида и трибромиды бора было связано с задачей нахождения условий получения монокристаллических пленок бора на различных подложках.

При восстановлении BCl_3 в интервале $800-1300^\circ$ и соотношений $\text{H}_2: \text{BCl}_3 = 10 \div 100$ монокристаллические пленки бора получены не были.

Это, по-видимому, можно объяснить тем фактом, что при $950-1100^\circ$ низка скорость осаждения бора и поверхностная диффузия его атомов, обуславливающая вероятность построения совершенной кристаллической решетки. Температурный же интервал $1100-1300^\circ$ приходится как раз на область фазовых переходов бора.

Остановив свой выбор на трибромиде бора для получения монокристаллических пленок, мы исходили из того факта, что равновесие реакции восстановления BBr_3 сильнее сдвинуто вправо при более низких температурах по сравнению с реакцией восстановления трихлорида.

Качество пленок бора определяется температурой, составом газовой фазы, а также материалом подложки. Монокристаллические слои α - ромбэдрического бора образуются на подложках кремния ориентации (111) и (100) при $860-1080^\circ$ и соотношении $\text{H}_2: \text{BBr}_3 = 250$, а также на подложках кремния ориентации (111), покрытых пленкой SiO_2 . С увеличением концентрации трибромида

($H_2:VBr_3$; изменялось от 250 до 30) наблюдается переход от монокристаллического роста к поликристаллическому. При температурах $>1080^{\circ}$ на подложках ориентации (110) были получены слои тетрагонального бора с блочной структурой; ниже 860° образуются поликристаллические слои.

При осаждении бора на кварцевую подложку образуется ровная пленка (до толщины 1-3 мкм), затем, с ростом толщины слоя, в нем появляются разрывы, сначала у краев подложки, а потом по всей поверхности. Полученные при более высоких температурах ($\sim 1350^{\circ}$) пленки бора самопроизвольно отделяются от кварцевой подложки. При температуре $\sim 1450^{\circ}$ сплошных пленок получено не было: выростали изолированные кристаллы и их скопления. Подложки при этом слегка деформировались.

На сапфировых подложках бор либо совсем не осаждался, либо осаждался в виде рыхлого слоя (сросшихся дендритов и усов), отделяющегося от подложки в процессе осаждения или при охлаждении.

Большое влияние на качество пленок оказывает чистота исходных продуктов. Так, при увеличении содержания кислорода в водороде от $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 0,1\%$ (при 860° и соотношении $H_2:VBr_3=250$) на подложках кремния и кремния, покрытого слоем SiO_2 , выростали поликристаллические слои. К такому же результату приводит разбавление реакционной смеси аргоном (хотя скорость роста при этом уменьшается), а также использование подложек после грубой обработки.

Образование монокристаллических пленок при восстановлении трибромида бора, вероятно, связано с высокой концентрацией у поверхности подложки бромистого водорода, вследствие чего дефектные кристаллические образования являются неустойчивыми. Подобное объяснение ориентированного роста, по нашему мнению, больше отвечает природе химической кристаллизации из газовой фазы, чем общепринятое представление о миграции атомов к ступенькам роста.

1.2. Получение двойных соединений при совместном восстановлении галогенидов.

В настоящем разделе рассмотрены основные закономерности процесса совместного восстановления двух галогенидов (VBr_3 и PCl_3) водородом, а также взаимодействие галогенида (BCl_3) с парами летучего элемента (As) в атмосфере водорода с целью получения соединений заданного состава.

1.2.1. Термодинамическое моделирование

Рассматриваемые системы несравненно более сложные, нежели системы индивидуальный галогенид- водород. Достаточно

сказать, что из 32-х газообразных соединений системы В-Р-Сl-Вг-Н, включенных в расчет, в состоянии равновесия, (в тех или иных заданных условиях), в газовой фазе присутствуют 26 соединений, парциальное давление которых превышает 10^{-6} атм; из 17-ти газообразных соединений системы В-As-Сl-Н- 15.

Система бор-фосфор-хлор-бром-водород (рис.5). Расчет равновесного состава был выполнен в интервале температур 1000-1800К и соотношений $VBr_3:PCl_3:H_2$ от 1:1:5 до 1:5:50. В исследованном интервале температур и соотношений реагентов изменение парциальных давлений VBr_3 и PCl_3 аналогично таковому в системах В-Вг-Н и Р-Сl-Н.

Изменение парциальных давлений HCl и HBr при повышении температуры определяется избытком водорода и соотношением тригалогенидов. Так, содержание HCl растет, а HBr

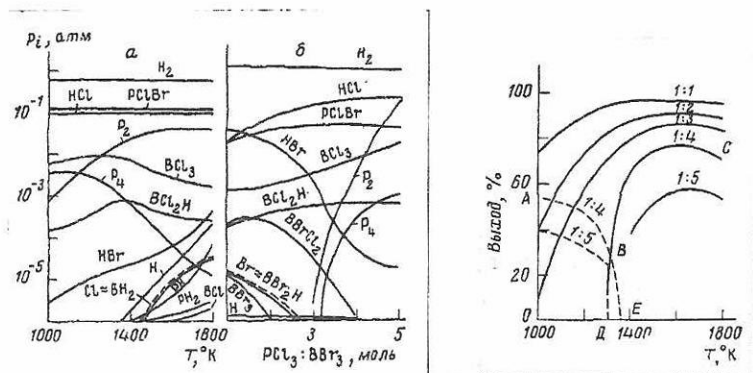


Рис.5 .Состав газовой фазы системы В-Р-Сl-Вг-Н в зависимости от температуры при соотношении $VBr_3:PCl_3:H_2=1:5:50$ (а) , и от соотношения $PCl_3:VBr_3$ (б) при 1300 К, отношении $H_2:VBr_3=50$ и $p=1$ атм, а также выход ВР и V_5P в зависимости от температуры и соотношения $PCl_3:VBr_3:H_2=1:(1-5):50$ при $p=1$ атм (сплошной линией обозначен выход V_5P)

падает во всем интервале температур и значений избытка H_2 при увеличении содержания PCl_3 . С ростом избытка водорода содержание HCl уменьшается во всем интервале температур и соотношений $VBr_3:PCl_3$ (аналогично системе В-Сl-Н); HBr уменьшается только до соотношения 1:3:20, а затем растет.

Содержание BCl_3 , образующегося в результате побочных реакций, снижается при увеличении избытка H_2 и растет при увеличении содержания PCl_3 во всем интервале температур и

соотношений реагентов. При повышении температуры содержание BCl_3 снижается (аналогично системе В-Сl-Н), а при избытке PCl_3 и H_2 , больших, соответственно 3 и 20, вначале растёт, а затем снижается.

Система бор -мышьяк -хлор -водород. Расчет равновесного состава был выполнен в интервале 1000-1800К и соотношений $\text{BCl}_3:\text{As}:\text{H}_2$ от 1:1:5 до 1:5:50.

Парциальное давление трихлорида бора уменьшается при повышении температуры, увеличении избытка водорода (аналогично системе В-Сl-Н) и мышьяка.

Парциальное давление хлористого водорода падает при увеличении избытка H_2 (как в системах В-Сl-Н и As-Сl-Н) и описывается кривыми с чередующимися максимумами и минимумами при повышении температуры.

Содержание AsCl_3 , образующегося в результате побочных реакций, не превышает 10^{-6} атм.

Элементарный мышьяк присутствует в газовой фазе в виде моноатомных, двухатомных и четырехатомных молекул. Как и в системе As-Сl-Н, при повышении температуры растёт содержание моноатомных и двухатомных молекул и падает содержание четырехатомных.

Выполненные расчеты показали, что в системах происходят сложные химические взаимодействия, приводящие к образованию большого числа промежуточных и побочных продуктов. В равновесном состоянии в газовой фазе в системе В-Р-Сl-Вr-Н, в основном, содержатся H_2 , HCl , HBr , BCl_3 , PClBr , BCl_2H , P_2 , P_4 , а в системе В-As-Сl-Н - H_2 , HCl , BCl_3 , BCl_2H , As_2 , As_4 .

Выхода ВР и V_6P описываются кривыми с явным или неявным максимумом в исследованной области, причем абсолютные значения растут с уменьшением избытка PCl_3 , достигая максимального значения, определяемого температурой. С повышением температуры выход ВР уменьшается, а V_6P увеличивается до значений, зависящих от соотношения $\text{VBr}_3:\text{PCl}_3$ (рис.5).

Аналогичная картина наблюдается для системы В-As-Сl-Н.

Таким образом, для получения ВР процесс совместного восстановления целесообразно проводить в интервале $800-1100^\circ$ и избытках $\text{PCl}_3(4\div 5)$, а V_6P при $1200-1400^\circ$ и соотношении $\text{VBr}_3:\text{PCl}_3=1:2$.

Для получения ВAs и V_6As следует рекомендовать температурные интервалы $800-1100^\circ$ и $1300-1500^\circ$ и соотношения $\text{BCl}_3:\text{As}=1-3\div 4$ и 1:1 соответственно для арсенида и субарсенида.

1.2.2. Условия получения соединений заданного состава

Было исследовано влияние температуры (в интервале 800-1400⁰) и мольного отношения $PCl_3 : BBr_3$ (от 1 до 5) на протекание процесса восстановления, состав и структуру образующихся слоев фосфидов бора. Отношение $H_2 : BBr_3 = 240$ оставалось постоянным во всех опытах.

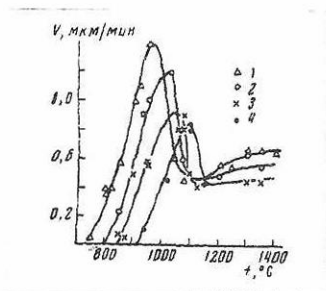


Рис.6. Скорость осаждения твердой фазы в зависимости от температуры. $PCl_3 : BBr_3 = 1$ (1), 2(2), 3(3), 5(4).

При увеличении температуры от 800 до 1100⁰ скорость осаждения фосфида возрастает до величин, определяемых соотношением $PCl_3 : BBr_3$, затем падает до 0,4-0,5 мкм/мин и далее незначительно (примерно до 0,6 мкм/мин) увеличивается. Максимум на кривых зависимости скорости осаждения от температуры обусловлен термической стабильностью образующегося ВР, что было подтверждено результатами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов. Чем выше концентрация PCl_3 в газовой фазе, тем, теоретически, более устойчив ВР. До температур 950-1100⁰ скорость осаждения и положение максимума на кривых рис.6 в значительной степени определяются соотношением галогенидов в газовой фазе; при 1100-1400⁰ эта зависимость выражена слабее. Как показали результаты рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов, снижение скорости осаждения при температурах выше 950-1100⁰ связано с уменьшением содержания фосфора в полученных осадках.

При отношении $PCl_3 : BBr_3 = 5$ до температуры 1100⁰ состав осадка не меняется и соответствует ВР. При температуре выше 1100⁰ содержание фосфора в слоях резко уменьшается до ~34% (субфосфид бора) и далее остается практически постоянным. Зависимость состава осадков от температуры при $PCl_3 : BBr_3 = 1$ отличается от вышеописанной более низкой температурой перехода от ВР к B_6P и меньшим содержанием фосфора в осадках, полученных при температуре ниже 950⁰. Рентгенофазовый анализ показывает, что в последнем случае наряду с ВР образуется и B_6P .

Для получения фосфида бора при температуре 950° отношение $PCl_3 : VBBr_3$ должно быть ≥ 3 .

В интервале $950-1020^{\circ}$ выход бора и скорость его осаждения уменьшаются при увеличении содержания PCl_3 , тем быстрее, чем ниже температура. При 1020° зависимость скорости осаждения проходит через максимум, являющийся результатом неустойчивости ВР при низких парциальных давлениях PCl_3 .

Результаты эксперимента показывают, что условия получения фосфида бора определяются областью значений параметров температура - отношение галогенидов, аналогичной полученной на основе термодинамического анализа.

Путем совместного восстановления трибромида бора и трихлорида фосфора были получены слои фосфида и субфосфида бора толщиной до 15 мкм.

При температуре ниже 950° образуются поликристаллические слои. В температурном интервале от 950° до температуры разложения фосфида бора (при мольном отношении трихлорид фосфора: трибромид бора=3-5) образуются монокристаллические слои фосфида, на поверхности которых наблюдаются пирамидальные дефекты роста. При температурах, превышающих температуру термической стабильности фосфида бора (~на 50°), образуются поликристаллические слои, состоящие из двух фаз (фосфида и субфосфида). В температурном интервале $1200-1400^{\circ}$ образуется субфосфид бора, в основном, в виде монокристаллических слоев с зеркально-гладкой поверхностью.

Исследование распределения фосфора по площади слоев фосфида и субфосфида бора показало, что состав слоев достаточно однороден.

При больших избытках PCl_3 в смеси возможен процесс неконтролируемого легирования кремниевой подложки. Рентгеноэлектронные спектры кремния, нагретого в атмосфере трихлорида фосфора при 800° , после откачки PCl_3 и охлаждения образца до комнатной температуры, показали наличие на поверхности хлора и фосфора.

Хотя термодинамический анализ процесса получения моноарсенида и субарсенида бора указывал соответственно на температурные интервалы $800-1100^{\circ}$ и $1300-1500^{\circ}$, предварительные опыты при температуре 900° давали продукт, результаты химического анализа которого отвечали теоретическому содержанию бора и мышьяка в субарсениде бора. Рентгенофазовый анализ подтвердил данные химического анализа.

Это расхождение, по-видимому, объясняется недостаточно точными данными по термодинамическим свойствам арсенидов

бора. Исходя из этого, была исследована термическая устойчивость моноарсенида бора с использованием образцов кристаллического порошка последнего, полученного при взаимодействии паров мышьяка с порошком аморфного бора. Арсенид бора содержал незначительный избыток (против стехиометрии) мышьяка.

Изучение термической устойчивости моноарсенида проводили путем идентификации газообразных продуктов разложения масс-спектрометрическим анализом и рентгенографическим исследованием состава твердого остатка после разложения.

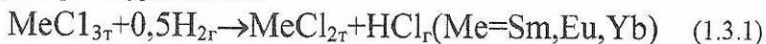
Данные о составе газовой фазы и твердого остатка свидетельствовали о том, что в интервале 350-580⁰ происходило удаление избыточного мышьяка; при 580-800⁰-разложение моноарсенида с потерей мышьяка; 800-1050⁰- дальнейшее разложение моноарсенида и образование субарсенида бора. Таким образом было установлено, что разложение ВAs в вакууме (10⁻⁵ мм рт.ст.) начинается с 580⁰, сопровождается выделением мышьяка и образованием В₆As.

Исходя из этого, процесс взаимодействия трихлорида бора с парами мышьяка в присутствии водорода с целью получения ВAs был исследован в интервале температур 665-975⁰ и отношении ВCl₃:As₄=0,25. Выход ВAs растет с температурой, достигая 48% при 890⁰, а затем падает вследствие его разложения. При 800⁰ максимальный выход (46%) моноарсенида бора наблюдается при соотношении ВCl₃:As₄=1.

1.3. Восстановление труднолетучих галогенидов.

Процессы восстановления труднолетучих галогенидов водородом исследовались на примере реакций восстановления трихлоридов самария, европия и иттербия до дихлоридов этих элементов.

Термодинамическая оценка реакций, описываемых суммарным уравнением:



показала, что при температурах >1000К равновесие практически нацело сдвинуто в правую сторону. В исследованном интервале температур самарий, европий и иттербий не образуют устойчивых гидридов, а восстановление трихлоридов до металлов теоретически возможно лишь при температурах, превышающих 3500К.

С целью выяснения механизма подобного рода реакций изучены процессы адсорбции водорода и хлористого водорода, а также кинетика взаимодействия Н₂ и НСl соответственно с три- и дихлоридами самария, европия и иттербия.

1.3.1. Адсорбция водорода как стадия восстановления

Процесс адсорбции водорода ($p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-1}$ атм) был исследован в интервалах температур 20-480⁰ для трихлорида самария, 20-240⁰ для трихлорида европия и 20-350⁰ для трихлорида иттербия.

На рис.7 приведены данные, характеризующие зависимость равновесного заполнения поверхности трихлоридов водородом от температуры. На всех кривых имеется излом при температурах 100-120⁰, соответствующий переходу от физической адсорбции к химической. Физическая адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра и идентична для всех трихлоридов, что подтверждается практически одинаковыми теплотами адсорбции (4,2; 4,0 и 4,1 ккал/моль соответственно для SmCl₃, EuCl₃ и YbCl₃). Средние значения коэффициентов адсорбции водорода – величины одного порядка 23,2-42,5; 36,2-48,2; 36,2-47,4 ат⁻¹ соответственно на SmCl₃, EuCl₃ и YbCl₃. Адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно в условиях среднего заполнения поверхности.

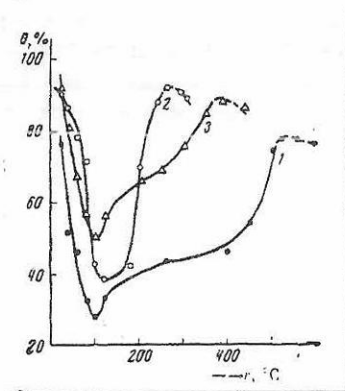


Рис.7. Степень заполнения водородом поверхности трихлоридов самария, европия и иттербия в зависимости от температуры
1- SmCl₃; 2 –EuCl₃; 3-YbCl₃

Переход от физической адсорбции к химической наблюдается при значительных заполнениях поверхности, равных: 33% для трихлорида самария, 43% для трихлорида

европия и 50% для трихлорида иттербия. При дальнейшем повышении температуры заполнение возрастает до 75, 88 и 84% соответственно для указанных выше трихлоридов. Излом, наблюдающийся при повышении температуры на приведенных кривых, отвечает началу "активного" восстановления трихлоридов, сопровождающегося образованием и десорбцией хлористого водорода.

Исследование образцов трихлоридов, выдержанных при постоянной температуре (в области хемосорбции) в атмосфере водорода до установления равновесия, методом рентгеноэлектронной спектроскопии показало, что их поверхностный слой (толщиной до 30А⁰) имеет включения

дихлоридов. Хемосорбированные соединения типа трихлорид-водород не обнаружены.

Изменение степени окисления металла в процессе хемосорбции водорода экспериментально подтверждено методом ЭПР на образцах трихлорида европия, выдержанных в атмосфере водорода при 270-300⁰.

Исследование процесса адсорбции хлористого водорода на дихлоридах самария, европия и иттербия было выполнено в интервалах температур 20-300⁰ для SmCl₂, 20-180⁰ для EuCl₂ и 20-250⁰ для YbCl₂ и давлений хлористого водорода 1,35·10⁻³ - 1,31·10⁻² атм (рис.8).

В исследованном интервале температур и концентраций HCl наблюдалось два типа адсорбции: физическая и химическая. Физическая подчиняется уравнению Ленгмюра и идентична для всех дихлоридов.

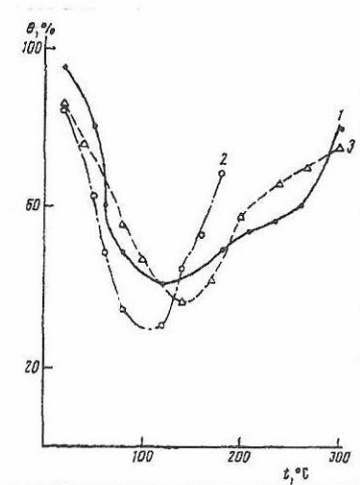


Рис.8. Степень заполнения хлористым водородом поверхности дихлоридов самария, европия и иттербия в зависимости от температуры
1-SmCl₂; 2-EuCl₂; 3- YbCl₂.

Степени заполнения поверхности в области физической адсорбции уменьшаются с повышением температуры от 95,6% до 50% (для SmCl₂-20-180⁰); 84,5% до 30,2% (для EuCl₂-20-120⁰) и 86% до 36,3% (для YbCl₂-20-140⁰). Теплоты физической адсорбции HCl практически одинаковы для всех 3-х дихлоридов (4,4 ккал/моль). Средние значения коэффициентов адсорбции HCl на SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂ соответственно равны 42.5; 48.2 и 47.4 атм⁻¹.

С повышением температуры характер адсорбции меняется: физическая переходит в химическую, что приводит к некоторому увеличению степени заполнения, которая достигает наибольших значений при температурах 250-300⁰ для дихлоридов самария и

иттербия и 180° - для дихлорида европия. Тем не менее, и в этой области адсорбция осуществляется в условиях среднего заполнения поверхности ($\sim 40\%$).

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии была исследована поверхность дихлорида самария, обработанного хлористым водородом при $500-550^{\circ}$.

Отношение интенсивностей линий Sm3d/Cl2p соответствовало $2,9 \pm 0,2$ (атомарное отношение Sm:Cl=1:3,3). Таким образом, линия Cl 2p указывает на наличие в полученном соединении атомов хлора только одного вида, соответствующего SmCl_3 . Образование поверхностных соединений типа $\text{MeCl}_2 \cdot \text{HCl}$ в процессе реакции не происходит.

Исследование образцов EuCl_2 , обработанных HCl в интервале $300-350^{\circ}$ при разной продолжительности взаимодействия методом ЭПР показало, что с продвижением поверхности раздела вглубь образца наблюдался необратимый переход Eu^{2+} в Eu^{3+} .

1.3.2. Кинетика взаимодействия водорода с трихлоридами самария, европия и иттербия.

Исследование кинетики процессов восстановления трихлоридов самария, европия и иттербия проводилось соответственно в температурных интервалах $600-710^{\circ}$, $360-480^{\circ}$ и $570-660^{\circ}$ и давлениях водорода $2 \cdot 10^{-2} - 1$ атм.

Расчет на основе параметров кристаллических решеток плотностей три- и дихлоридов показал, что трихлориды имеют меньшую плотность. Таким образом, пленка образующегося в процессе восстановления дихлорида может постоянно разрушаться, "обнажая" поверхность трихлорида для восстановления.

Определенное экспериментально изменение массы образцов, обусловленное реакцией (1.3.1.), наблюдалось при следующих температурах: $\text{SmCl}_3 - 525-530^{\circ}$; $\text{EuCl}_3 - 270-275^{\circ}$; $\text{YbCl}_3 - 460-465^{\circ}$.

При исследовании кинетики взаимодействия водорода с трихлоридами выполнены две серии опытов: при постоянных температурах ($\text{SmCl}_3 - 660^{\circ}$; $\text{EuCl}_3 - 480^{\circ}$; $\text{YbCl}_3 - 660^{\circ}$) и разных давлениях H_2 ($2 \cdot 10^{-2} - 1$ атм) и при постоянном давлении H_2 (1 атм) и разных температурах ($\text{SmCl}_3 - 570-650^{\circ}$; $\text{EuCl}_3 - 360-475^{\circ}$; $\text{YbCl}_3 - 570-650^{\circ}$). Результаты опытов на примере восстановления EuCl_3 представлены на рис.9. Скорость взаимодействия водорода с трихлоридами определялась по наклону прямолинейных участков кривых изменения массы в функции времени. Порядки реакций равны 0,35; 0,41 и 0,40 соответственно для восстановления трихлоридов самария, европия и иттербия. Величины кажущихся

энергий активаций реакций 18,9; 28,9; 25,7 ккал/моль. Кинетические уравнения процессов имеют вид:

$$V_{\text{SmCl}_3} = 8.66 \cdot 10^{12} e^{-18900/RT} P_{\text{H}_2}^{0.35} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.2.1.)$$

$$V_{\text{EuCl}_3} = 1.0 \cdot 10^{12} e^{-28900/RT} P_{\text{H}_2}^{0.41} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.2.2.)$$

$$V_{\text{YbCl}_3} = 8.84 \cdot 10^{12} e^{-25700/RT} P_{\text{H}_2}^{0.4} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.2.3.)$$

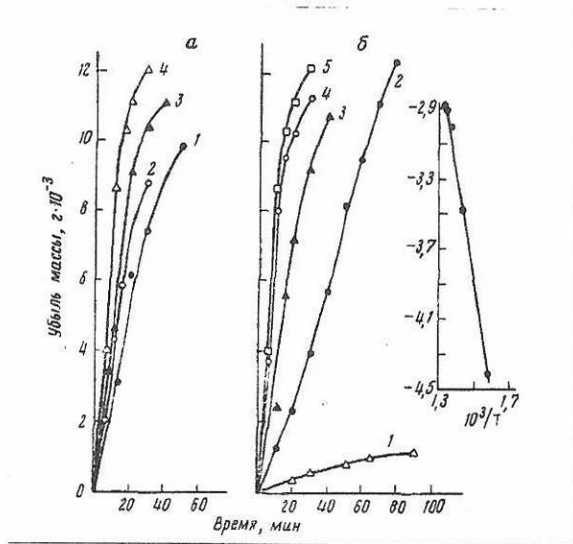


Рис.9.
Восстановление
трихлорида

европия:
а: $t=475^\circ$:
 $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-2}$ (1),
 $1 \cdot 10^{-1}$ (2), $2 \cdot 10^{-1}$ (3)
1,0 ат (4);
б: $P_{\text{H}_2} = 1$ ат; $t=360$ (1),
420 (2), 455 (3),
475 (4), 480° (5).

1.3.3. Кинетика взаимодействия хлористого водорода с дихлоридами самария, европия и иттербия.

Кинетика реакций взаимодействия хлористого водорода с дихлоридами самария, европия и иттербия исследовалась при постоянных температурах (560, 380, 480° соответственно для SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂) и разных давлениях хлористого водорода (от 1,35 · 10⁻³ до 1,31 · 10⁻² атм), а также при постоянном давлении HCl (5,92 · 10⁻³ атм) и разных температурах (SmCl₂ - 560÷660°, EuCl₂ - 280÷360° и YbCl₂ - 450÷585°) (рис. 10).

В проведенных экспериментах кинетика реакций дихлоридов с хлористым водородом описывалась "сигмоидными" кривыми, в основном, аналогичными для всех трех соединений. В этих процессах наблюдались периоды индукции, продолжительность которых увеличивается с уменьшением температуры и давления HCl. Все это подтверждает, что суммарная скорость определяется процессами на поверхности раздела, причем во взаимодействие

одновременно вступает вся поверхность образца, покрываемая не разрушающимся (в отличие от процесса восстановления) слоем трихлорида. Суммарную скорость процесса на прямолинейном участке кинетических кривых определяли по глубине протекания реакции в условиях постоянства удельной поверхности образцов дихлоридов. Глубина протекания реакции принималась равной степени превращения дихлорида в трихлорид.

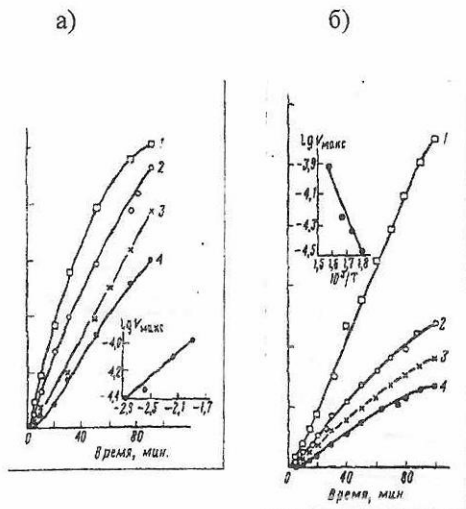


Рис. 10.
Взаимодействие HCl с EuCl₂
(а)- 380° и разных р_{HCl} · 10⁻³ атм : 1- 1.31, 2-6.57, 3- 2.64, 4- 1.35;
(б)- р_{HCl} = 5.92 · 10⁻³ атм и разных температурах: 1- 360°, 2-325°, 3-300°, 4-280°.

Кажущаяся энергия активации взаимодействия хлористого водорода с дихлоридами самария, европия и иттербия соответственно равна 16,2, 11,3 и 16,0 ккал/моль.

Согласно расчету кинетика рассматриваемых реакций соответствует формальным порядкам 0,24; 0,41 и 0,20 по хлористому водороду.

Выражения для скорости реакций взаимодействия хлористого водорода с дихлоридами самария, европия и иттербия в исследованных интервалах температур имеют вид:

$$V_{SmCl_2} = k \cdot e^{-16200/RT} p_{HCl}^{0.24} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.3.1.)$$

$$V_{EuCl_2} = k \cdot e^{-11300/RT} p_{HCl}^{0.41} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.3.2.)$$

$$V_{YbCl_2} = k \cdot e^{-16000/RT} p_{HCl}^{0.2} \text{ моль/м}^2 \text{ мин} \quad (1.3.3.3.)$$

1.3.4. О механизме процессов восстановления.

Рассматриваемые реакции являются многостадийными гетерогенными процессами, проходящими в условиях, когда диффузионная стадия не является лимитирующей, о чем свидетельствуют величины энергий активации. Это позволяет

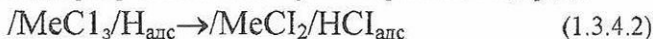
перейти к рассмотрению стадий адсорбции водорода, поверхностной химической реакции (образование хлористого водорода) и десорбции хлористого водорода в качестве возможных лимитирующих стадий,

Представим в общем виде реакцию, описываемую суммарным уравнением (1.3.1.), идущую через стадии:

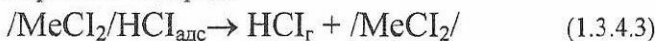
диссоциативной адсорбции водорода



образования адсорбированной молекулы хлористого водорода



десорбции хлористого водорода



Уравнения для скоростей отдельных стадий имеют вид:

$$\begin{array}{c} \rightarrow \qquad \leftarrow \\ V_{\text{I}} = k_{\text{I}}(1-\theta)p_{\text{H}_2}^{0,5} - k_{\text{I}}\theta_{\text{H}} \end{array} \quad (1.3.4.4)$$

$$\begin{array}{c} \rightarrow \qquad \leftarrow \\ V_{\text{II}} = k_{\text{II}}\theta_{\text{H}} - k_{\text{II}}\theta_{\text{HCl}} \end{array} \quad (1.3.4.5)$$

$$\begin{array}{c} \rightarrow \qquad \leftarrow \\ V_{\text{III}} = k_{\text{III}}\theta_{\text{HCl}} - k_{\text{III}}(1-\theta)p_{\text{HCl}} \end{array} \quad (1.3.4.6)$$

где $\theta = \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{HCl}}$ (θ - степень покрытия поверхности).

Процессы адсорбции водорода на всех трихлоридах проходят практически мгновенно; на кинетических кривых не наблюдается индукционного периода. Порядки реакций восстановления SmCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3 , определённые экспериментально, свидетельствуют о протекании процесса восстановления в условиях среднего заполнения поверхности образцов водородом. Исследования поверхности образцов три- и дихлоридов, выдержанных соответственно в H_2 и HCl при температуре хемосорбции методами РЭС и ЭПР, а также полученные значения энергий активации процессов взаимодействия водорода с трихлоридами и хлористого водорода с дихлоридами позволяют исключить стадии (1.3.4.1) и (1.3.4.3) в качестве лимитирующих.

Таким образом, наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса восстановления является поверхностный акт реакции-образования адсорбированной молекулы хлористого водорода.

Подставив в уравнение скорости этого процесса (1.3.4.5) значения θ_{H} и θ_{HCl} , получим:

$$V = k_{II} \frac{(b_{H_2} p_{H_2})^{0,5}}{1 + (b_{H_2} p_{H_2})^{0,5} + b_{HCl} p_{HCl}} - k_{II} \frac{b_{HCl} p_{HCl}}{1 + (b_{H_2} p_{H_2})^{0,5} + b_{HCl} p_{HCl}} \quad (1.3.4.7)$$

Так как доля реакционной поверхности, занятая HCl, мала по сравнению с поверхностью, занятой H₂, то

$$V_{II} = \frac{k_{II} (b_{H_2} p_{H_2})^{0,5}}{1 + (b_{H_2} p_{H_2})^{0,5}} \quad (1.3.4.8)$$

При низких значениях p_{HCl} и учитывая, что $b_{H_2} p_{H_2} < 1$, получим:

$$V_{II} = k'_{II} p_{H_2}^{0,5} \quad (1.3.4.9)$$

где $k'_{II} = k_{II} b_{H_2}$.

Уравнение (1.3.4.9) показывает, что скорость реакции пропорциональна давлению водорода и при значениях показателей степеней, найденных экспериментально (порядки реакций по водороду), согласуется с опытными данными.

Аналогичные рассуждения справедливы и для процессов взаимодействия HCl с дихлоридами.

Несмотря на сделанные упрощения, уравнение (1.3.4.9) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты, а уравнение (1.3.4.8) позволяет рассчитать скорость процесса при различных давлениях водорода и хлористого водорода.

1.3.5. Некоторые свойства дихлоридов самария, европия и иттербия.

Для изучения некоторых свойств дихлоридов самария, европия и иттербия был разработан препаративный метод их получения путем восстановления трихлоридов водородом. Восстановление проводится в интервале температур 620-650⁰ для SmCl₃, 420-450⁰ EuCl₃ и 600-620⁰ YbCl₃. По окончании процесса температура повышается до 700-750⁰, 700⁰ и 750⁰ соответственно для SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂. Эта операция проводится для дополнительной очистки полученных дихлоридов от примесей РЗЭ. Результаты спектрального и рентгеноспектрального анализов на содержание примесей в полученных продуктах показывают, что в процессе восстановления и при последующем нагревании в токе инертного газа количество примесей в дихлоридах уменьшается в среднем на порядок. Наблюдаемый эффект дополнительной очистки

объясняется разностью в давлениях паров дихлоридов Sm₂, Eu и Yb и трихлоридов примесных элементов, которые в процессе восстановления остаются без изменения.

Имеющиеся в литературе данные о свойствах SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂ ограничены, либо противоречивы. В связи с этим были исследованы процессы парообразования дихлоридов самария, европия и иттербия (масс- спектрометрическое изучение состава пара, измерение давления насыщенного пара, определение некоторых термодинамических функций процесса парообразования), а также магнитная восприимчивость.

Полученные экспериментальные данные по измерению давления насыщенного пара дихлоридов описываются уравнением:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = A - B/T \quad (1.3.5.1)$$

Коэффициенты уравнения (1.3.5.1) приведены ниже:

Дихлорид	T, К	Фазовый переход	A	B
SmCl ₂	923-1121	тв→пар	9,31 ± 0,90	13640±920
EuCl ₂	998-1128	ж→пар	8,30 ± 0,26	13040±280
YbCl ₂	998-1278	ж→пар	8,47 ± 0,20	13040± 200

Найденные значения давления паров дихлоридов, наряду со значениями, имеющимися в литературе, были использованы для расчета теплот сублимации (при 298 К) 79,4±1,6; 79,9±1,6 и 79,6±1,6 ккал/моль соответственно для SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂.

На основании найденных теплот сублимации рассчитаны энергии атомизации дихлоридов: D₂₉₈(SmCl₂)=224±3,0; D₂₉₈(EuCl₂)=217±3,0 и D₂₉₈(YbCl₂)=206±3,0 ккал/моль.

Следует подчеркнуть, что, хотя использованные нами образцы дихлоридов были достаточно чистыми, перед проведением измерений все они подвергались изотермическому испарению до неизменного масс-спектра. Этот факт указывал на то, что конденсированная фаза после прокалывания отвечает соответствующему дихлориду. Предварительная термическая обработка образцов в эффузионной камере непосредственно перед измерением приводила также к удалению адсорбированных газов и паров и следов легколетучих примесей.

Статическая магнитная восприимчивость дихлоридов Sm, Eu и Yb была исследована в интервале 77-292 К. Чистота дихлоридов, по данным спектрального анализа, 99,95-99,98%. Точность магнитных измерений составляла ~2%.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости EuCl₂ в интервале 77-292 К подчиняется закону Кюри ($\chi_m=C/T$), что указывает на отсутствие взаимодействия между ионами Eu²⁺, т.е. в

основном валентные электроны локализованы на ионах металла. Несколько заниженные значения χ (6,8 М.Б.) по сравнению с величиной, характерной для свободного иона Eu^{2+} (7,94 М.Б.), объясняются, по-видимому, наличием небольшого количества ионов Eu^{3+} , образовавшихся при контакте EuCl_2 с кислородом и влагой воздуха в процессе исследования, так как методика измерений не позволяет избежать контакта образца с атмосферой.

Магнитные свойства образцов EuCl_2 , подвергнутых действию газообразного HCl , а также смеси $\text{EuCl}_2 + \text{EuCl}_3$ исследовали методом ЭПР. Изменения магнитных свойств EuCl_2 , обработанного HCl , свидетельствуют об изменении степени окисления (Eu^{2+} переходит в Eu^{3+}) и подтверждают ранее сделанный вывод о том, что при взаимодействии HCl с дихлоридами р.з.э. не образуется поверхностных соединений типа $\text{MCl}_2 \cdot \text{HCl}$.

Значения χ для SmCl_2 заметно убывают с понижением температуры. Проведенный теоретический анализ температурной зависимости χ Sm^{2+} , Sm^{3+} и Eu^{3+} в сопоставлении с экспериментальными данными позволяет с определенностью сказать, что электронные конфигурации ионов Sm^{2+} и Eu^{3+} идентичны.

YbCl_2 в исследованном интервале температур (77-295К) диамагнитен.

С целью выяснения возможности разделения SmCl_3 и EuCl_2 на основе полученных результатов была приготовлена механическая смесь трихлорида самария и дихлорида европия в соотношении 5:1. Образец смеси помещался в камеру масс-спектрометра и при повышении температуры фиксировалось изменение во времени интенсивности ионов самария и европия. Начиная с 593^0 в парах появляются ионы самария, интенсивность которых максимальна при 715^0 . До этой температуры в паре отсутствуют ионы европия. Они появляются лишь при температуре выше 840^0 , интенсивность их растет и достигает максимума при 950^0 .

Следующий этап - разделение смеси SmCl_3 и EuCl_2 , полученной при восстановлении смеси их трихлоридов при $420-450^0$. После окончания процесса восстановления повышали температуру до 700^0 . При этом проходила "отгонка" не восстановленного трихлорида самария, который конденсировался в холодной части реактора. После "отгонки" трихлорида самария дихлорид содержал $3 \cdot 10^{-3}\%$ SmCl_3 .

Таким образом, экспериментально была показана принципиальная возможность разделения самария и европия при восстановлении смеси их трихлоридов водородом с последующей

отгонкой SmCl_3 от EuCl_2 . Процесс основан на селективном восстановлении трихлорида европия до дихлорида и разности в значениях давления паров EuCl_2 и SmCl_3 .

2. Переработка труднообогатимых полиметаллических руд, сложного вторичного сырья и отходов производства.

Выполненный комплекс фундаментальных исследований по термодинамике и кинетике целого ряда систем газ- твердое и газ-твердое – раствор электролитов с участием соединений цветных, редких металлов и мышьяка легли в основу обоснования и создания ряда технологических процессов переработки полиметаллических руд, вторичного сырья и отходов производства.

2.1. Переработка бедных висмутовых концентратов.

Разработанный комбинированный технологический процесс переработки бедных висмутовых концентратов методом хлоридно-сульфатизирующего обжига является наиболее ярким примером успешной реализации методов термодинамического моделирования и экспериментального исследования при создании сложной схемы пиро- и гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья

2.1.1. Термодинамическое моделирование.

Бедные висмутовые концентраты являются полиметаллическим сырьем, в котором висмут представлен как самородным, так и сульфидными минералами. Концентраты содержат, %: Bi $-0,6 \div 0,8$; Cu $-0,2 \div 0,9$; Pb $-0,03 \div 0,05$; Zn $-0,03 \div 0,05$; Fe $-14 \div 33$; S $-15 \div 16$; SiO_2 $-16 \div 40$; Al_2O_3 $-4 \div 14$; CaO $-1 \div 1,5$; MgO $-1 \div 3$; TiO_2 $-0,4 \div 0,8$ и др. Минералогический состав: рудные - пирит, халькопирит, ковеллин, халькозин, самородный висмут, висмутин, галенит, сфалерит; нерудные - кварц, полевоый шпат, флюорит, биотит.

Рациональной технологией химико-металлургического обогащения рассматриваемого продукта может являться способ хлоридно-сульфатизирующего обжига. Однако, для определения оптимальных условий проведения процесса необходимо исследовать взаимодействия в системе, содержащей 12 элементов с теоретической возможностью образования свыше 160 соединений. Единственным разумным подходом для решения подобной задачи может служить метод термодинамического моделирования.

Сравнение равновесного состава газовой и конденсированной фаз систем $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2$ свидетельствует о том, что испарение хлорида кальция предпочтительнее, так как степень возгонки висмута в этом случае близка к 100%, а железа не превышает 1%. Комплексный термический анализ смесей $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2$ (на воздухе) подтвердил данные термодинамического анализа об отсутствии влияния железа на хлоридовозгонку висмута.

Термодинамическое моделирование процесса переработки висмутовых концентратов с использованием хлорида кальция проводилось с целью обоснования возможности селективного извлечения ценных компонентов и оценки оптимальных условий обжига.

При расчете системы $\text{Bi-Fe-Al-Pb-Zn-Cu-Si-S-O-C-Cl}$ учитывалась возможность образования 110 газообразных и 52 твердых соединений. Расчеты были выполнены для температур 673-1273K в широком интервале концентраций окислителя, восстановителя и хлорирующего агента (рис. 11).

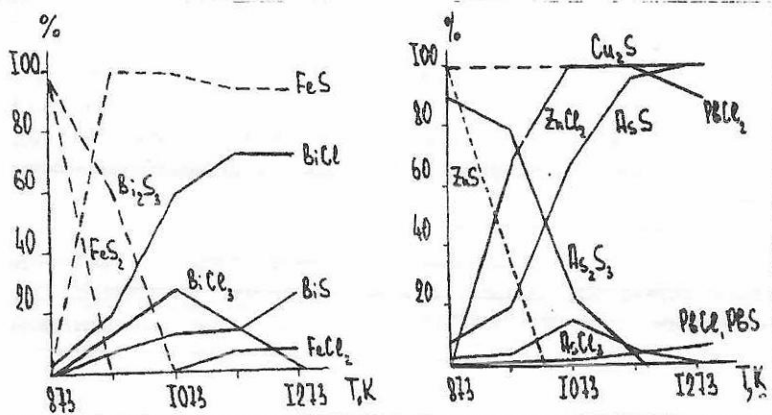


Рис.11. Содержание висмута, железа, меди, цинка, свинца в продуктах хлоридно-сульфатизирующего обжига, % к общему содержанию элемента в системе (состав газовой фазы-сплошная линия; состав конденсированной фазы-пунктир).

Составы систем, моделирующих различные типы хлоридовозгоночного обжига, позволили рассмотреть поведение висмута, а также основных составляющих - железа, кремния, меди, свинца, цинка и алюминия. Ввиду многофакторности процесса, критерием равновесного состояния было выбрано отношение концентраций CO/CO_2 , которое отражает окислительно-восстановительный потенциал системы и зависит, главным образом, от концентраций C и O_2 (моль на 1 кг концентрата). Содержание C изменялось от 0 до 5, O_2 -от 23 до 55, CaCl_2 - от 0 до 10.

Результаты моделирования показали, что, варьируя соотношения C , O_2 и CaCl_2 , можно проводить процесс в нескольких вариантах с извлечением висмута в виде хлоридов, либо сульфидов.

Окислительно-хлорирующий обжиг при $\text{CO}/\text{CO}_2=10^{-12} - 10^{-8}$ с возгонкой BiCl_3 ; при этом железо и мышьяк остаются в конденсированной фазе. Существенный недостаток - содержание в отходящих газах SO_2 , SO_3 , а также следов Cl_2 . Преимущество - сравнительно низкая температура обжига 973-1073К.

Сульфидизирующий обжиг с возгонкой висмута и мышьяка в виде сульфидов при $\text{CO}/\text{CO}_2=10^{-4}-10^{-2}$. Преимущество - незначительное содержание вредных примесей в отходящих газах; недостаток - более высокая температура 1173-1273К.

Хлоридно-сульфатизирующий обжиг при $\text{CO}/\text{CO}_2=10^{-2}-10^{-1}$ с возгонкой висмута в виде BiS , BiCl и BiCl_3 . Свинец и цинк переходят в газовую фазу также в форме хлоридов и сульфидов, мышьяк в виде сульфидов; железо и медь практически полностью остаются в конденсированной фазе в виде сульфидов. Оптимальная температура 1073-1173К. Газовая фаза состоит из CO_2 и паров элементарной серы. Преимуществом этого варианта является сочетание сравнительно низкой температуры и отсутствия вредных примесей в отходящих газах.

Таким образом, термодинамический анализ позволяет сделать предварительный вывод о том, что наименее энергоемким и наиболее экологически чистым процессом является хлоридно-сульфатизирующий обжиг, который осуществляется в слабо восстановительной атмосфере.

2.1.2. Укрупненно-лабораторная проверка различных вариантов химической возгонки висмута.

Варианты обжига с извлечением соединений висмута в газовую фазу, описанные в предыдущем разделе, были проверены на укрупненно-лабораторных установках.

В опытах использовали висмутовые концентраты 2-х составов: 1) $\text{Bi} - 0,77$; $\text{Cu} - 0,8$; $\text{Fe} - 10,0$; $\text{S} - 12,8$ и 2) $\text{Bi} - 0,72$; $\text{Cu} - 0,6$; $\text{Fe} - 31,0$; $\text{S} - 28,0$.

В результате окислительно-хлорирующего обжига при содержании угля и хлорида кальция в шихте по 5% достигнуто извлечение висмута в возгоны 98%. Газы на выходе содержат кислород и диоксид углерода.

Сульфидизирующий обжиг (без хлорирующего агента) приводит к возгонке BiS и элементарной серы. При 850° извлечение висмута 93-98%. Содержание серы в осадках, полученных при фильтровании пульпы системы улавливания возгонов, достигает

50%, висмута 2%. Сульфид висмута не растворяется в 5% солянокислом растворе, что затрудняет его отделение от серы и пыли шихты.

Хлоридно-сульфатизирующий обжиг в слабо восстановительной атмосфере при температуре 830-850⁰ позволяет извлечь висмут в возгоны на 97-98%. Содержание висмута в огарке составляет не более 0,02%. Висмут возгоняется как в форме хлоридов, так и в форме сульфида. Медь полностью остается в огарке. Отходящие газы практически состоят из CO₂ и азота.

Таким образом, результаты укрупненно- лабораторной проверки трех вариантов переработки подтвердили результаты термодинамического моделирования. Для проведения полупромышленных испытаний был предложен процесс хлоридно-сульфатизирующего обжига.

2.1.3. Получение висмутового концентрата из возгонов

В процессе хлоридно-сульфатизирующего обжига висмут переходит в газовую фазу не только в форме хлорида, но и в форме труднорастворимого сульфида. Кроме того, в газовой фазе присутствуют хлориды и сульфиды других цветных металлов, элементарная сера, а при наличии в концентратах мышьяка - сульфиды мышьяка.

Висмутсодержащие возгоны после улавливания в сухих конденсаторах, либо после мокрого улавливания слабокислыми растворами, поступают на переработку с целью получения богатого висмутового концентрата, свободного от вредных примесей.

Схема гидрометаллургической переработки возгонов включает операции избирательного выщелачивания сульфида висмута, отделения висмутсодержащего раствора от твердого остатка и извлечения висмута из раствора путем гидролитического осаждения.

Физико-химической основой процесса гидрометаллургической переработки висмутсодержащих возгонов явились:

- 1) исследования реакций комплексообразования, которые протекают при растворении хлоридов и сульфидов металлов;
- 2) исследования процессов избирательного осаждения и растворения сульфидов металлов в хлоридных растворах;
- 3) исследования процессов гидролиза хлоридов металлов в водных растворах;
- 4) физико-химическое моделирование гетерогенных процессов с целью определения оптимальных параметров разделения металлов в хлоридных растворах сложного состава.

Данные по растворимости системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ противоречивы, в связи с чем было выполнено исследование влияния концентрации соляной кислоты на осаждение и растворение трисульфида висмута (при $p_{\text{H}_2\text{S}}=1\text{атм}$), которое показало, что в солянокислых растворах с концентрацией $\text{HCl} \leq 4,5$ моль/л сульфид висмута трудно растворим. Для увеличения растворимости сульфида висмута была использована склонность Bi(III) к образованию растворимых хлориδοкомплексов, что достигалось путем повышения концентрации ионов хлора за счет введения CaCl_2 .

Термодинамический анализ и экспериментальное исследование системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-HCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ показали, что содержание висмута в растворе зависит от концентрации кислоты, хлорида кальция, парциального давления сероводорода и температуры. С ростом концентрации HCl влияние хлорида кальция и температуры на растворение сульфида висмута увеличивается. Сопоставление изотерм растворимости Bi_2S_3 и распределение висмута (III) по химическим формам (рис.12) в хлоридных растворах свидетельствует о том, что резкое повышение растворимости сульфида висмута при концентрации хлорид-ионов более 4,5-5,0 моль/л связано с повышением относительного содержания висмута в растворах в форме гексахлорвисмутат-ионов (BiCl_6^{3-}).

Использование хлорида кальция позволяет в несколько раз снизить концентрацию кислоты, необходимую для избирательного растворения Bi_2S_3 . Применение концентрированной соляной кислоты (без использования CaCl_2) при переработке висмутсодержащих возгонов приводит к удорожанию процесса и образованию избыточных растворов, которые не могут быть обратными.

Т.к. в процессе хлоридно-сульфатизирующего обжига в качестве хлорирующего агента используется хлорид кальция, который при приготовлении шихты вводится в виде раствора, осаждение висмута из растворов хлоридов, образующихся при выщелачивании возгонов солянокислыми растворами или при мокром улавливании, целесообразно вести гидроксидом кальция. В этом случае, наряду с висмутсодержащим осадком, образуется раствор хлорида кальция, который может быть полностью направлен в голову процесса с целью приготовления шихты для обжига.

С целью нахождения оптимальных условий выделения висмута из хлоридных растворов сложного состава проведено экспериментальное исследование и физико-химическое

моделирование взаимодействий в системах, включающих трихлорид висмута, хлорид кальция, соляную кислоту.

Для определения растворимости и состава соединений висмута, осаждаемых из солянокислых растворов гидроксидом кальция, использовали методы растворимости и рН-метрии. Твердые фазы исследовали традиционными методами.

Установлено, что при увеличении соотношения CaO/BiCl_3 уменьшается остаточная концентрация висмута в растворе за счет выделения труднорастворимого оксохлорида висмута, образование которого заканчивается при соотношении, равном 1,0. При этом остаточная концентрация висмута достигает минимального значения. В дальнейшем при росте соотношения CaO/BiCl_3 наблюдается некоторое повышение концентрации висмута, что связано с образованием оксогидроксида висмута, обладающего большей, чем оксохлорид, растворимостью. При соотношении исходных компонентов более 1,5 в твердой фазе, наряду с оксогидроксидом висмута, присутствует гидроксид кальция. Осаждение висмута из хлоридных растворов начинается при рН 0,50-0,75.

Практический интерес представляют растворы трихлорида висмута с высоким содержанием хлорид-ионов. С этой целью определяли растворимость BiOCl в соляной кислоте и солянокислых растворах хлорида кальция. Растворимость оксохлорида висмута увеличивается с возрастанием концентрации соляной кислоты и хлорида кальция, причем влияние CaCl_2 на растворимость в солянокислых растворах тем больше, чем выше концентрация HCl .

В результате термодинамического моделирования оценены концентрационные области образования оксидных, гидроксидных, оксохлоридных, хлоридных соединений висмута (III). Получена информация о взаимосвязи между концентрацией различных химических форм висмута в растворе, составом твердых фаз и их растворимостью. Установлено, что в области минимальной растворимости оксохлорида висмута преобладает катион BiO^+ , а образование хлоро- и гидрокомплексов приводит к увеличению растворимости BiOCl . При низких значениях рН растворимость BiOCl заметно увеличивается с возрастанием концентрации хлорид-ионов и имеет обратную тенденцию при повышении рН (рис. 12).

Полученные данные позволили оценить оптимальные условия выделения висмута из хлоридных растворов, а также условия получения индивидуальных соединений висмута.

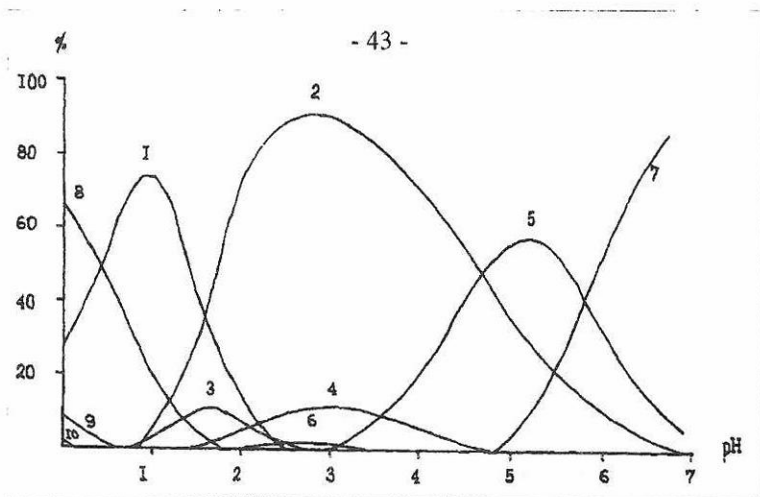


Рис. 12. Распределение висмута по химическим формам в зависимости от pH хлоридных растворов ($\mu=3$, 25°): 1- Bi^{3+} , 2- BiO^+ , 3- BiOH^{2+} , 4- $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, 5- $\text{Bi}_3(\text{OH})_{20}^{7+}$, 6- $\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+}$, 7- $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, 8- BiCl^{2+} , 9- BiCl_2^+ , 10- BiCl_3 .

2.1.4. Полупромышленные испытания хлоридно-сульфатизирующего обжига и гидromеталлургической переработки возгонов.

Полупромышленные испытания проводились в опытном цехе Новосибирского оловокомбината.

Процесс химико-металлургической переработки включает следующие стадии:

- 1) подготовку висмутового промпродукта и угля, распульговку материалов обратным раствором хлорида кальция;
- 2) сушку - гранулирование шихты при температуре $90-120^\circ$ в реакторе РКСГ;
- 3) хлоридно-сульфатизирующий обжиг сухой шихты в реакторе КС при $800-860^\circ$ с возгонкой висмута в форме хлорида и сульфида;
- 4) мокрое улавливание возгонов в скрубберах и турбулентном промывателе, орошаемых кислыми обратными растворами;
- 5) гидromеталлургическую переработку пульпы - отделение солянокислого раствора хлорида висмута от нерастворимого кека, содержащего до 90% серы, осаждение висмутового концентрата известковым молоком, регенерацию раствора хлорида кальция, поступающего на приготовление шихты для обжига;
- 6) переработку висмутового концентрата

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 13.

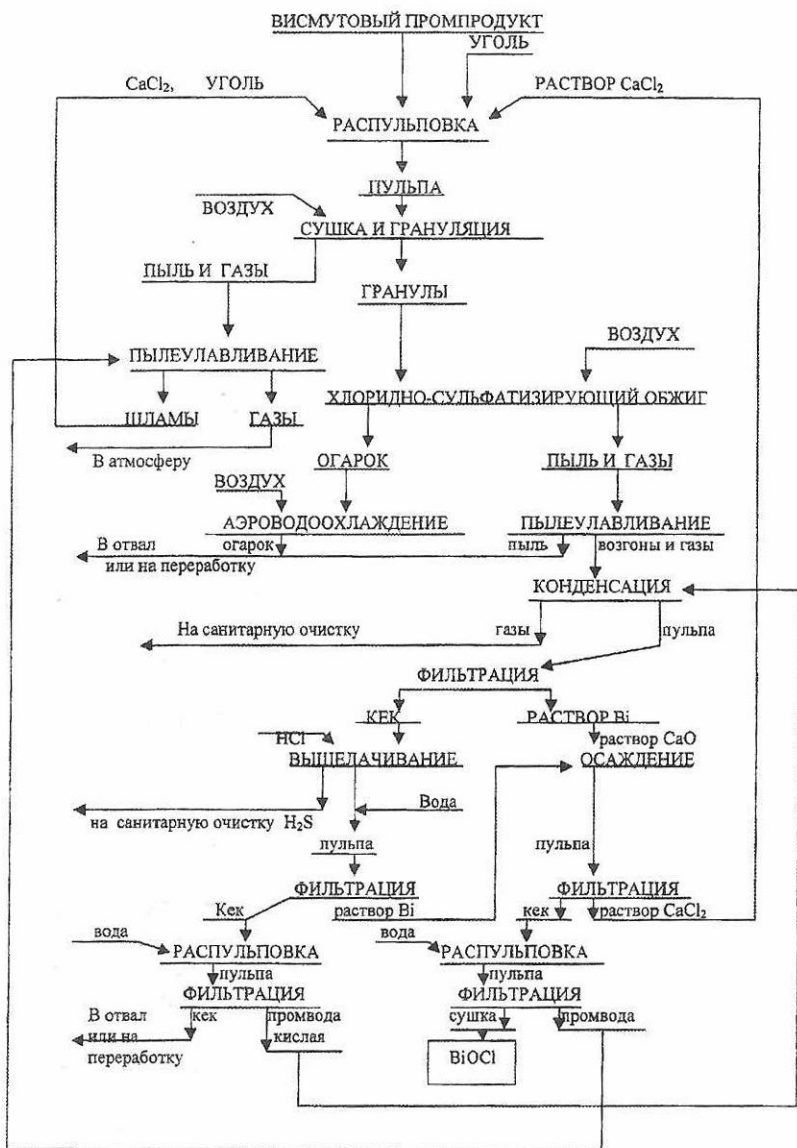


Рис. 13. Технологическая схема переработки бедных висмутовых концентратов.

Извлечение висмута в товарную продукцию составляет 95-97%. Процесс обеспечивает возможность получения как металлического висмута марки ВИ-1, так и оксида висмута марки "ХЧ". Достоинства разработанного процесса - это возможность его осуществления в непрерывном, замкнутом технологическом режиме с высокой удельной производительностью (благодаря использованию аппаратов "кипящего слоя"), низкий расход дешевых и доступных реагентов и экологическая чистота.

2.2. Получение триоксида сурьмы из сурьмянисто-мышьяковых сульфидных концентратов

В процессе флотационного обогащения сурьмянисто-мышьяковых руд образуются концентраты с высоким содержанием сурьмы (20-45%), которые могут быть использованы для получения товарных соединений сурьмы, в частности, оксидов и сульфидов.

В связи с разработкой методов избирательного извлечения сурьмы из флотационных сульфидных концентратов проведен анализ различных способов переработки сурьмянистого сырья, включающих сульфидное, щелочное, сульфидно-щелочное и хлоридное выщелачивание.

Предложен способ переработки концентратов, включающий выщелачивание сульфидных концентратов хлоридными растворами и последующее осаждение оксидных соединений сурьмы(III) нейтрализацией раствора гидроксидом кальция.

Физико-химической основой процесса явились результаты исследования взаимодействий в сложных гетерогенных системах, включающих сульфидные и оксидные соединения сурьмы, мышьяка, цветных металлов и хлоридные растворы.

2.2.1. Избирательное извлечение сурьмы(III) из сульфидных концентратов солянокислыми растворами.

Большинство металлов, входящих в состав флотационных концентратов, образует труднорастворимые в воде сульфиды. В случае растворения смеси сульфидов рН начала их растворения является функцией активности металла в растворе.

В результате экспериментального исследования и компьютерного моделирования гетерогенных систем, включающих солянокислые растворы, сульфиды сурьмы, мышьяка, висмута, олова, свинца, цинка, железа, определено влияние концентрации HCl, хлорид-ионов, парциального давления сероводорода на растворимость соединений в соляной кислоте, состояние металлов в растворах, разделение металлов в процессе выщелачивания. Оценены условия избирательного выщелачивания сульфида сурьмы солянокислыми растворами.

Растворимость сульфидов металлов в солянокислых растворах уменьшается в ряду $\text{FeS-ZnS-SnS-PbS-SnS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3$. Сульфид мышьяка (III), в отличие от сульфидов олова, висмута, сурьмы, свинца и других металлов, является малорастворимым соединением в растворах практически любой концентрации кислоты и хлорид-ионов; растворимость его в солянокислых растворах не превышает $10^{-5}\text{-}10^{-8}$ моль/л.

Растворимость Sb_2S_3 резко увеличивается в растворах с концентрацией HCl выше 7,2 моль/л при 25° и $p_{\text{H}_2\text{S}}=1$ атм (рис.14).

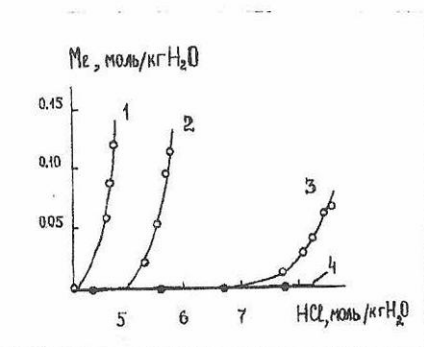


Рис.14. Растворимость сульфидов олова(1), висмута(2), сурьмы(3) и мышьяка(4) в солянокислых растворах при 25° , $p_{\text{H}_2\text{S}}=1$ атм.

Наиболее полное отделение железа, цинка, свинца, висмута от сурьмы(III) и мышьяка(III) достигается в растворах с концентрацией кислоты более 5,5-5,7 моль/л. Сульфиды Sb(III) и As(III) остаются в осадке, а железо, цинк, свинец и висмут практически полностью переходят в раствор. Разделение сульфидов сурьмы и мышьяка происходит в растворах с концентрацией кислоты более 7,7-7,8 моль/л. При этом сурьма(III) полностью переходит в раствор, а сульфидные соединения мышьяка(III) остаются в осадке.

2.2.2. Выщелачивание сурьмянистых концентратов растворами хлорида кальция

Как уже отмечалось, увеличение концентрации хлорид-ионов в солянокислых растворах за счет введения дихлорида кальция существенно повышает избирательность растворения сульфидов ряда металлов и позволяет уменьшить необходимую для их разделения концентрацию соляной кислоты.

В связи с этим было исследовано влияние концентраций HCl и CaCl_2 на растворение сульфидов Sb , Bi , Sn и As при различных температурах, продолжительности выщелачивания, соотношениях жидкой и твердой фаз.

В результате физико-химического моделирования сложных сульфидных систем оценены растворимость и концентрационные области устойчивости сульфидов металлов в хлоридных растворах при различных температурах и парциальных давлениях сероводорода. С учетом процессов комплексообразования, гидролиза, гидратации и полимеризации построены диаграммы состояния металлов и мышьяка в хлоридных растворах. Оценены условия избирательного растворения сульфидов сурьмы, висмута, олова и отделения их от мышьяка.

Установлено, что введение в растворы хлорида кальция позволяет в 2-3 раза снизить концентрацию кислоты, необходимую для избирательного выщелачивания сурьмы. Резкое повышение растворимости Sb_2S_3 происходит в условиях образования в хлоридных растворах анионных комплексов сурьмы. Содержание висмута, сурьмы и олова в хлоридных растворах увеличивается с повышением концентрации соляной кислоты, дихлорида кальция, а также температуры растворов. Причем влияние хлорида кальция и температуры значительно возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты в исходных растворах (рис.15.).

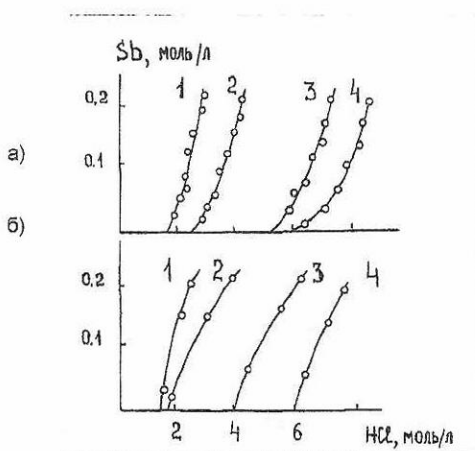


Рис.15. Растворение трисульфида сурьмы в солянокислых растворах хлорида кальция при Т.Ж=1:26, 25° (а) и 75° (б).

Продолжительность растворения 24(а) и 2ч.(б). Концентрация $CaCl_2$, моль/л; 1-3.15; 2-2.25; 3-1.15; 4-0.

Э

Экспериментальное исследование соосаждения в сложных сульфидных системах сурьма-мышьяк, висмут-мышьяк, олово-мышьяк показали, что данные по растворимости сульфидов сурьмы, висмута и олова практически совпадают с растворимостью в системах $Sb_2S_3(Bi_2S_3, SnS_2)-As_2S_3-HCl-CaCl_2-H_2O$. Сульфиды металлов в этих системах не образуют твердых растворов или сложных

сульфидных соединений. Полнота разделения металлов определяется растворимостью индивидуальных сульфидов.

В случае растворов с концентрацией кислоты 1,7-2 моль/л и CaCl_2 2,2-2,7 моль/л достигается избирательное растворение сульфидов олова и висмута, тогда как сульфидные соединения сурьмы (III) и мышьяка (III) практически нерастворимы. Для отделения сурьмы(III) от сульфида мышьяка(III) необходима обработка осадка сульфидов хлоридным раствором с концентрацией кислоты 3,5-4,0 моль/л и CaCl_2 2,2-2,7 моль/л.

Полученные результаты использованы при разработке способа избирательного извлечения сурьмы(III) из хлоридных растворов в процессе гидрометаллургической переработки флотационных концентратов. Разделение металлов и мышьяка, входящих в состав концентратов, достигается последовательным двухстадийным выщелачиванием сульфидных концентратов хлоридными растворами с различной концентрацией HCl и хлорида кальция при повышенных температурах.

2.2.3. Гидролитическое осаждение сурьмы в хлоридных растворах.

Выделение сурьмы(III) из хлоридных растворов проводится гидролитическим осаждением труднорастворимых соединений. С целью определения оптимальных условий нейтрализации Sb -содержащих растворов, обеспечивающих получение быстро отстаивающихся и легко фильтрующихся осадков, проведено исследование взаимодействий в гетерогенной системе $\text{SbCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-HCl-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$. Определено влияние соотношения $\text{Ca(OH)}_2\text{:SbCl}_3$, pH, концентрации хлорид-ионов на процессы выделения сурьмы, фазовый состав осадков, растворимость образующихся соединений. Оценены концентрационные области образования оксидных, гидроксидных, гидроксохлоридных соединений сурьмы(III).

В зависимости от условий в процессе осаждения сурьмы (III) гидроксидом кальция возможно образование твердых фаз различного состава. В неравновесных условиях образуются SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbO(OH) , Sb(OH)_3 , Sb_2O_3 , $\text{Ca(SbO}_2)_2$, $\text{Ca[Sb(OH)}_4]_2$. Гидролиз сурьмы(III) в хлоридных растворах при низких значениях pH и соотношении $\text{Ca(OH)}_2\text{:SbCl}_3$ 0,5-1,0 приводит к образованию труднорастворимых оксохлоридов. В отсутствие CaCl_2 мелкокристаллические осадки оксохлоридов образуются в растворах с концентрацией соляной кислоты 0,7-0,9 моль/л. С уменьшением концентрации кислоты в маточном растворе повышается вероятность образования аморфных осадков. В процессе промывки осадков водой при 65-70⁰ оксохлориды разлагаются с образованием триоксида сурьмы $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

С увеличением соотношения $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SbCl}_3$ от 0,5 до 4,5 содержание хлора в осадках, образующихся в процессе гидролитического осаждения сурьмы(III), уменьшается от 20 до 1%. Увеличение концентрации сурьмы в исходном растворе сдвигает рН осаждения оксохлоридов, оксидов и гидроксидов в более кислую область.

Практически полное осаждение $\text{Sb}(\text{III})$ гидроксидом кальция в концентрированных хлоридных растворах происходит при $\text{pH}=7$.

Выделение сурьмы из технологических растворов рекомендуется проводить при $75-100^\circ$, соотношениях $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SbCl}_3$ 1,5-1,75 и концентрации сурьмы в исходных растворах не более 0,2-0,3 моль/л.

Полученные результаты использованы при разработке способа гидролитического осаждения сурьмы(III) в процессе гидрометаллургической переработки флотационных концентратов.

2.2.4. Гидрометаллургическая переработка флотационных концентратов с использованием хлоридного выщелачивания.

Результаты выполненных исследований явились основой для разработки хлоридного способа извлечения сурьмы из флотационных концентратов (рис.16).

Выщелачивание сульфидных концентратов проводится последовательно в две стадии: сначала солянокислым раствором дихлорида кальция переводят в раствор цинк, железо, свинец, висмут и частично олово, а затем раствором с большей концентрацией кислоты -сурьму.

На первой стадии выщелачивания сурьма и мышьяк практически полностью остаются в осадке, а цинк, железо, свинец, висмут и др. металлы переходят в раствор при концентрациях хлорида кальция и соляной кислоты в исходном растворе 250-350 г/л и 50-70 г/л соответственно. При меньших концентрациях HCl и CaCl_2 извлекаемые металлы могут частично оставаться в сурьмянисто-мышьяковом кеке. Более высокие концентрации приводят к растворению трисульфида сурьмы.

Кек промывают соляной кислотой той же концентрации, промывные растворы присоединяют к основному раствору хлоридов металлов, из которого можно выделить смесь сульфидов и гидроксидов, не содержащих мышьяк и сурьму.

Кек сульфидов мышьяка и сурьмы на второй стадии выщелачивают обратным солянокислым раствором с концентрацией кислоты 120-140 г/л и хлорида кальция 250-350 г/л при нагревании и переводя таким образом в раствор сурьму.

ФЛОТАЦИОННЫЙ КОНЦЕНТРАТ

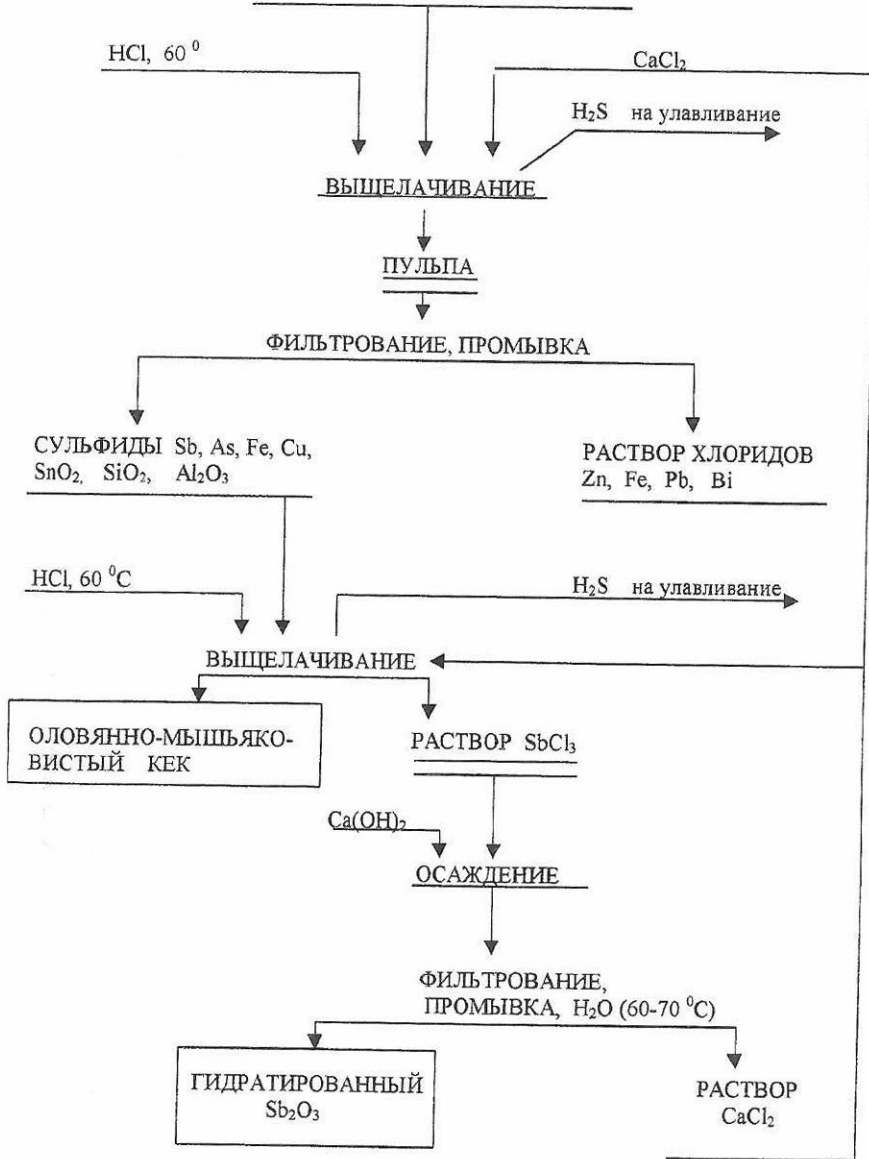


Рис. 16. Технологическая схема переработки сурьмянисто-мышьяковых сульфидных концентратов.

Снижение концентраций хлорида кальция и кислоты может привести к потерям сурьмы с мышьяковистым кеком. Повышение концентраций нецелесообразно, так как при этом ухудшаются условия последующего осаждения оксидов сурьмы(III) нейтрализацией растворов гидроксидом кальция.

Кек сульфид мышьяка после 2-й стадии выщелачивания промывают раствором той же концентрации. Все растворы, содержащие сурьму, объединяют и осаждают известковым молоком оксидные и гидроксидные соединения сурьмы. Для выделения сурьмы(III) из хлоридных растворов, полученных в процессе выщелачивания флотационных концентратов, используют осаждение известковым молоком в соответствии с рекомендациями, приведенными в разделе 2.2.3.

2.3. Обезвреживание и утилизация мышьяксодержащих отходов производства полупроводниковых материалов.

Производство полупроводников сопровождается образованием большого количества отходов с высоким содержанием мышьяка и ценных компонентов в частности, галлия. Проблемы обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих отходов, а также извлечения ценных компонентов, являются весьма актуальными.

В основе разработанного способа обезвреживания лежит процесс окисления мышьяка до пятивалентного состояния (в котором As труднорастворим и практически нелетуч) отходами полупроводникового производства (азотная кислота, пероксид водорода и др.), а в основе способа утилизации – получение труднорастворимых стекол.

2.3.1. Окисление мышьяка в хлоридных растворах.

Окислительно-восстановительные процессы оказывают существенное влияние на скорость, избирательность и полноту выделения мышьяка из хлоридных растворов с высокой концентрацией летучих кислот. В процессе дистилляции хлоридных мышьяксодержащих растворов соединения мышьяка (III), в отличие от соединений мышьяка (V), практически полностью переходят в газовую фазу при концентрации соляной кислоты $>1.5-2.0$ моль/л. В присутствии окислителей в хлоридных растворах образуются легко гидролизующиеся соединения мышьяка (V), которые не отгоняются даже из концентрированных солянокислых растворов с высоким содержанием хлоридов металлов.

Для избирательного выделения мышьяка из растворов соляной и азотной кислот эффективны процессы, включающие окисление мышьяка (III) в хлоридных растворах, последующую дистилляционную отгонку кислот и осаждение мышьяка (V) из

водных растворов в виде труднорастворимых малотоксичных соединений.

С целью определения оптимальных условий, обеспечивающих быстрое окисление мышьяка(III) в хлоридных растворах и получение дистиллятов, не содержащих вредных примесей мышьяка, были исследованы взаимодействия в многокомпонентных гетерогенных мышьяксодержащих системах. В частности, проведены расчеты равновесного состава жидкой, твердой и газообразной фаз систем $\text{AsCl}_3\text{-HCl-CaCl}_2\text{-HNO}_3(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2)\text{-H}_2\text{O}$ и экспериментальное исследование дистилляции мышьяксодержащих растворов в присутствии окислителей HNO_3 , H_2O_2 , NH_4NO_3 .

Расчеты равновесий мышьяк(III)-мышьяк(V) проводили для температур $25\text{-}100^\circ$ при различных соотношениях мышьяк: окислитель (O_2 , HNO_3 , H_2O_2), концентрациях соляной кислоты от 0 до 2.5 моль/кг H_2O и дихлорида кальция от 0 до 4 моль/кг H_2O . Концентрация мышьяка не превышала 0,1 моль/кг H_2O .

Результаты термодинамического моделирования процессов окисления мышьяка пероксидом водорода, кислородом и азотной кислотой показали, что в исследованном интервале концентраций соляной кислоты и хлорид-ионов термодинамически возможно полное окисление мышьяка при 25° и соотношениях $\text{As} : \text{HNO}_3$, $\text{As} : \text{O}_2$, $\text{As} : \text{H}_2\text{O}_2$, равных 2.5, 2.0 и 1.0 соответственно. В случае более высоких концентраций окислителей наряду с окислением мышьяка происходит разложение HNO_3 и H_2O_2 с образованием кислорода, азота и оксидных соединений N_2O_4 , NO_2 , NO . Значения окислительно-восстановительного потенциала системы, содержащей азотную кислоту, выше потенциалов двух других систем.

Результаты расчетов равновесного состава газовых фаз систем $\text{AsCl}_3\text{-HCl-CaCl}_2\text{-HNO}_3(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2)\text{-H}_2\text{O}$ свидетельствуют о том, что в исследованной концентрационной области летучие соединения мышьяка практически не образуются; общее содержание мышьяка в газовой фазе значительно ниже предельно допустимых концентраций мышьяка в воздухе. При соотношениях $\text{As}:\text{HNO}_3 > 2,5$, $\text{As}:\text{O}_2 > 2$ и $\text{As}:\text{H}_2\text{O}_2 > 1$ образование газообразных соединений мышьяка термодинамически маловероятно. При равных мольных соотношениях окислитель : мышьяк наиболее высокое парциальное давление кислорода наблюдается в системе, содержащей азотную кислоту, наиболее низкое – в системе с пероксидом водорода.

В результате исследования влияния температуры на окислительно-восстановительные процессы в гетерогенной системе, содержащей трихлорид мышьяка, соляную и азотную кислоты, установлено, что увеличение температуры от 25 до 100° не оказывает существенного влияния на окислительно-восста-

новительный потенциал системы. В условиях неполного окисления летучесть соединений мышьяка в значительной степени зависит от температуры. С увеличением температуры от 25 до 100° парциальное давление трихлорида мышьяка в газовой фазе повышается на 5-8 порядков в зависимости от концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

С целью исследования влияния состояния мышьяка на дистилляцию мышьяксодержащих растворов проведены расчеты распределения мышьяка по химическим формам в зависимости от температуры, концентраций кислот и окислителей в растворах. С учетом окислительно-восстановительных процессов, комплекссообразования, гидролиза, гидратации и полимеризации построены диаграммы состояния мышьяка в растворах при повышенных температурах. Проведено сопоставление летучести соединений мышьяка и политерм, характеризующих распределение компонентов водных растворов по химическим формам. Показано, что увеличение летучести соединений мышьяка при повышенных температурах обусловлено изменением состояния мышьяка в хлоридных растворах, в частности, увеличением относительного содержания гидроксохлоридных, хлоридных комплексов и уменьшением содержания катионных гидроксидных и полиядерных форм мышьяка(III). В случае соотношения $\text{HNO}_3:\text{AsCl}_3 \geq 0.4$ достигается количественное окисление мышьяка в растворах практически с любой концентрацией соляной кислоты и хлорид-ионов как при 25°, так и при повышенных температурах. В растворах доминирует мышьяковая кислота и арсенатные ионы. При этом соединения мышьяка в газовой фазе отсутствуют даже при 100° (рис.17).

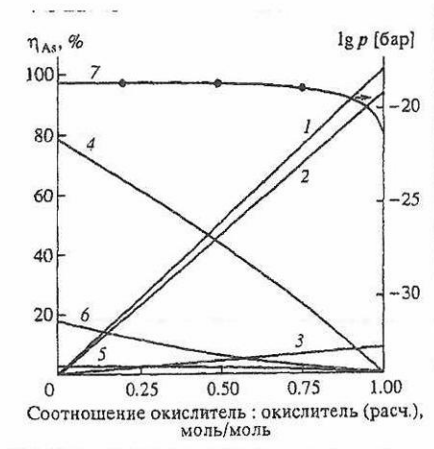


Рис.17. Системы $\text{AsCl}_3\text{-HCl-HNO}_3(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2)\text{-Ar-H}_2\text{O}$. Концентрация в исходном растворе, моль/кг $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:0.1; \text{As}:0.1$. Влияние соотношения окислитель:мышьяк на парциальное давление AsCl_3 в газовой фазе и ионное распределение мышьяка в растворах при 25°. Относительное содержание химических форм мышьяка (η), %:
 1- $\text{As(V)}_{\text{общ}}$; 2- H_3AsO_4 ; 3- H_2AsO_4^- ;
 4- H_3AsO_3 ; 5- As(OH)_2^+ ;
 6- $\text{H}_6\text{As}_2\text{O}_6$; 7- парциальное давление AsCl_3 в газовой фазе.

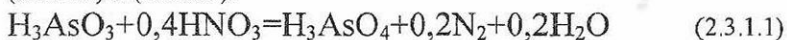
Результаты термодинамического анализа свидетельствуют о том, что природа окислителей не оказывает влияния на состояние мышьяка в солянокислых растворах. Диаграммы состояния, характеризующие соотношение As(III) и As(V) в хлоридных растворах, одинаковы для всех исследуемых систем. Соотношение мышьяка(III) и мышьяка(V) в растворах в значительной степени зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе, ионной силы и pH равновесных растворов и, в меньшей степени, от температуры (рис.17).

Экспериментальное исследование влияния количества окислителя на содержание мышьяка в дистилляте в процессе перегонки солянокислых мышьяксодержащих растворов было выполнено методом однократного испарения.

Исследование влияния концентрации соляной и азотной кислот на содержание мышьяка в дистилляте показало, что выпаривание солянокислого раствора мышьяка(III) без добавок окислителя приводит к переходу практически всего мышьяка в дистиллят. При мольном отношении $\text{HNO}_3 : \text{As}$ в исходном растворе, равном 1,5-2, содержание мышьяка в конденсате резко снижается и составляет сотые доли процента от исходного. Аналогичная зависимость наблюдается в процессе дистилляции мышьяк-содержащих растворов в присутствии нитрата аммония и пероксида водорода. В частности, введение в солянокислые растворы NH_4NO_3 и H_2O_2 позволяет быстро и практически полностью окислить мышьяк до пятивалентного состояния при соотношениях окислитель : мышьяк более 1,2-2,0.

Результаты экспериментального исследования процессов дистилляции мышьяксодержащих растворов хорошо согласуются с результатами термодинамического анализа систем, включающих окислители пероксид водорода и кислород. В случае азотной кислоты в соответствии с результатами расчетов для окисления одного моля мышьяка(III) требуется 0,4 моля HNO_3 . Экспериментальное исследование показывает, что для полного окисления мышьяка(III) в зависимости от концентрации соляной кислоты требуется трех-пятикратный избыток азотной кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством, соответствующим реакции (2.3.1.1.). Это расхождение, по-видимому, обусловлено кинетическими факторами: образующиеся в процессе реакции летучие оксиды азота (NO , NO_2) удаляются из сферы реакции до достижения равновесия. Кроме того, в неравновесных условиях возможно также разложение азотной кислоты и окисление мышьяка

с образованием различных оксидов азота, например, по реакциям (2.3.1.2) и (2.3.1.3):



В результате экспериментального исследования показано, что увеличение концентрации соляной кислоты в растворах повышает скорость окислительно-восстановительных процессов. Мышьяк количественно окисляется до пятивалентного состояния в солянокислых растворах при концентрации $\text{HCl} > 3$ моль/л и соотношениях окислитель : мышьяк более 1,2-2,0.

2.3.2. Разделение галлия и мышьяка.

В результате дистилляции образуются остатки, содержащие мышьяк и галлий (до 20%). Очевидна необходимость разделения мышьяка и галлия с целью получения соединений галлия в виде товарного продукта.

Для переработки кубового остатка предложены методы химического осаждения. Из слабокислого раствора, содержащего мышьяк и галлий, осаждают сульфид мышьяка (III). Нейтрализацией свободного от мышьяка раствора гидроксидом кальция получают галлиевый концентрат, пригодный для переработки на металлический галлий.

С целью оценки оптимальных условий селективного осаждения мышьяка и галлия, было выполнено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование систем, включающих соединения мышьяка, галлия, сероводород, соляную кислоту и гидроксид кальция.

Равновесный состав жидкой, твердой и газообразной фаз систем рассчитывался в интервале концентраций соляной кислоты от 0,5 до 5,2 моль/1000г H_2O при температуре 25° и парциальном давлении сероводорода 1 атм.

В исследованном интервале концентраций соляной кислоты растворимость сульфида мышьяка практически не меняется. Доминирующей формой мышьяка в растворе является HAsS_2 ; присутствует также мышьяк в форме $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4$.

Исследование соосаждения сульфидов мышьяка и галлия (исходное соотношение элементов Ga : As от 3:1 до 1:1) показало, что при концентрации соляной кислоты 0,8 моль/л и выше сульфид мышьяка (III) осаждается, а галлий полностью остается в растворе.

С целью нахождения оптимальных условий осаждения галлия из хлоридных растворов методом остаточных концентраций была изучена система $\text{GaCl}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°).

Образование твердой фазы начинается при $pH=2,7-3,0$ в зависимости от исходной концентрации галлия в растворе. Значения соотношений исходных компонентов, при которых начинается выпадение осадка от 0,05 до 0,4.

Анализ экспериментальных данных показал, что при соотношении $CaO : GaCl_3=2$ наблюдается образование оксигидроксида галлия $GaOОН$. Увеличение содержания гидроксида кальция приводит к растворению $GaOОН$, которое начинается при $pH=8$ и заканчивается при $pH=10,5$. В интервале значений pH от 10,5 до 12,2 и соотношений $Ca(OH)_2 : GaCl_3=2,3$ образование осадка не наблюдается. При увеличении соотношения исходных компонентов до 3 наблюдается образование гексагидроксигаллата кальция $Ca_3[Ga(OH)_6]_2$. Полное осаждение галлия из солянокислых растворов достигается в интервале значений $pH=4-8$.

2.3.3. Остеклование мышьяксодержащих отходов.

Одним из способов перевода мышьяка из отходов в нетоксичную форму является получение труднорастворимых мышьяксодержащих эмалей и стекол.

С целью выяснения принципиальной возможности и оценки оптимальных условий связывания мышьяка в нелетучие труднорастворимые соединения были рассмотрены термодинамические закономерности процессов взаимодействия оксида мышьяка(III) с оксидами металлов (натрия, кальция, магния, железа, алюминия) и кремния.

Равновесный состав газовой и конденсированной фаз систем $As_2O_3-(CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3)-O_2$ и $As_2O_3-Al_2O_3-CaO-Fe_2O_3-MgO-Na_2O-O_2$ был рассчитан в интервале температур 673-1473K при давлениях 1 и 10 атм и различных исходных составах смесей.

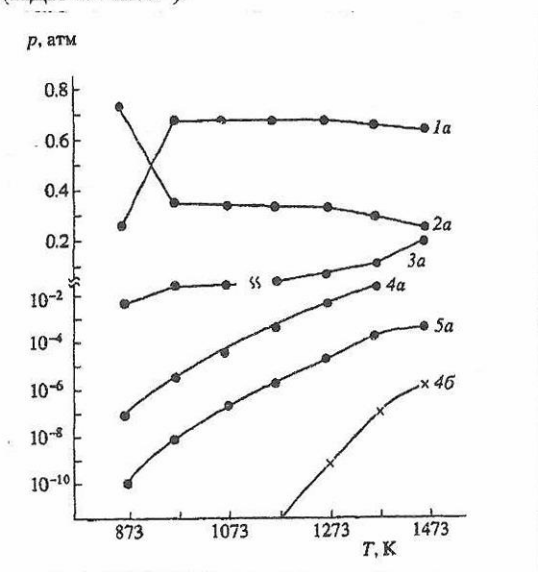
На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

При содержании оксида мышьяка(III) в исходной смеси менее 25 мол.% для систем $As_2O_3-(CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3)-O_2$ мышьяк практически полностью находится в конденсированной фазе в виде арсенатов.

В системе, состоящей из оксидов натрия, кальция, магния, железа, алюминия и мышьяка, при содержании последнего менее 4.5 мол.%, мышьяк полностью связывается в диарсенат кальция; по мере увеличения содержания мышьяка в системе происходит последовательное образование арсената натрия, диарсената магния, и, наконец, диарсената железа. Таким образом, исследованные арсенаты по убыванию термодинамической устойчивости могут быть расположены в ряд: $Ca_3As_2O_8 - Na_3AsO_4 - Mg_3As_2O_8 - Fe_3As_2O_8$.

В системе, содержащей упомянутые выше оксиды и диоксид кремния, мышьяк в конденсированной фазе взаимодействует, в первую очередь, с оксидом кальция. Увеличение содержания мышьяка сверх стехиометрического для образования диарсената кальция приводит к образованию в твердой фазе диарсената магния, так как натрий связывается в наиболее устойчивое соединение - Na_2SiO_3 .

В модельной системе, состоящей из оксидов мышьяка, кальция, магния, алюминия, железа, кремния, взятых в соотношениях, близких к соотношению в шихте, используемой для остеклования мышьяксодержащих отходов, возможно полное связывание мышьяка в устойчивые нелетучие соединения (рис. 18). В газовой фазе, при 1273 К, содержание мышьяка составляет 0.4×10^{-3} мг/м³, что значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК 0.3 мг/м³).



Экспериментальное исследование ставило целью получение данных о поведении мышьяка в процессе остеклования различных составов в двух температурных диапазонах: 800-1000⁰, когда преобладающими были процессы спекания, и 1000-1350⁰, когда стекло полностью расплавлено. Скорость возгонки мышьяка наиболее велика в период нагрева и расплавления шихты (0,5% в мин.), затем падает до 0,05-0,03% в мин., оставаясь на этом уровне до конца процесса.

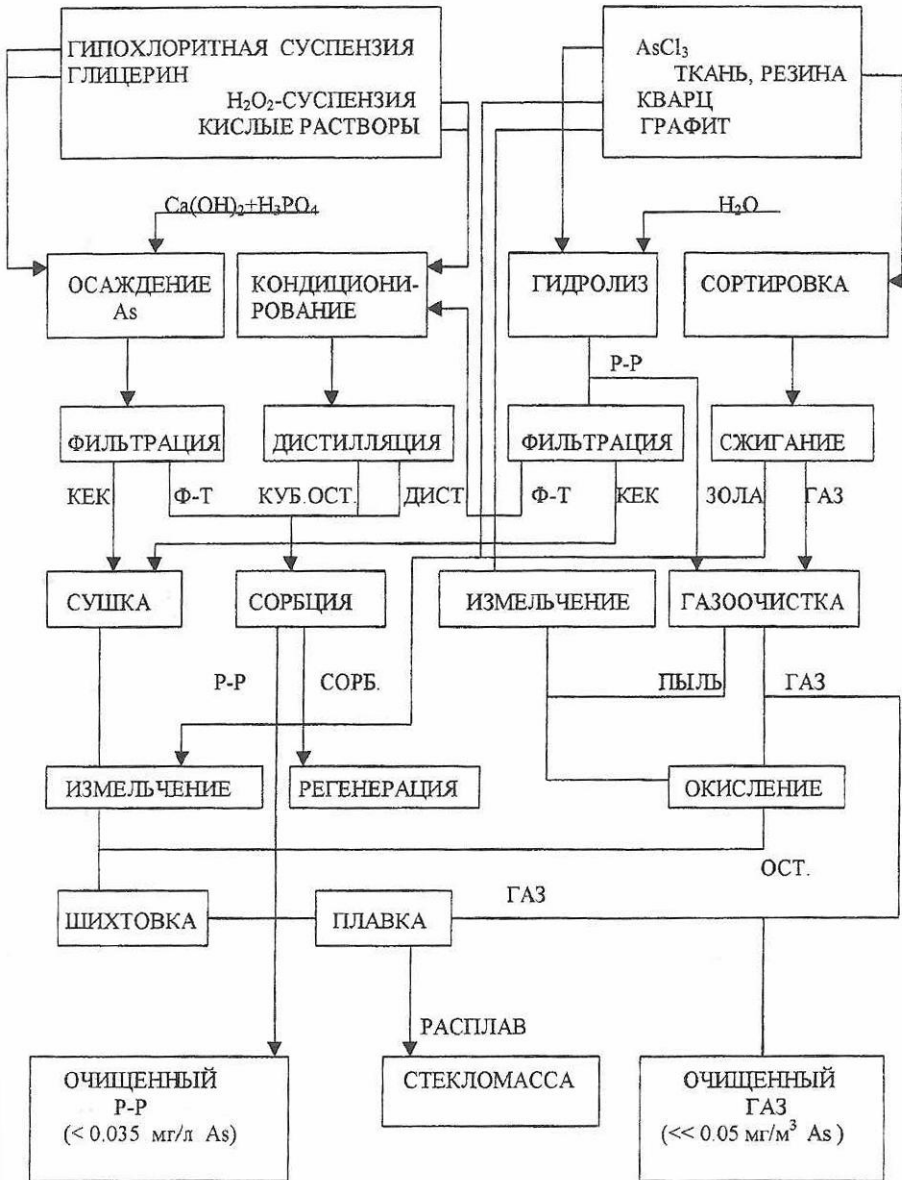


Рис.19. Технологическая схема обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих отходов.

Изучение влияния добавок (оксид бора, кремнефтористый натрий) на процесс остеклования показало, что они снижают количество мышьяка в газовой фазе. Так, в присутствии оксида бора (до 5%) температура процесса снижается на 100-150⁰.

С учетом рекомендаций по оптимальным условиям остеклования были получены стекла с содержанием мышьяка около 1%.

Оценка растворимости полученных стекол в отношении содержащегося в них мышьяка в воде, соляной кислоте и гидроксиде калия в интервале 20-100⁰ в динамическом режиме показала, что стекломасса по кислотостойкости (6N HCl) относится к 3 классу, а по щелочестойкости (1N KOH) - к 1 классу. Концентрация мышьяка в воде спустя 6 месяцев (в условиях циркуляции) составила 0.02 мг/л, в растворе HCl-0.06, KOH-0.04. Поскольку в реальных условиях циркуляция практически невозможна, количество растворенного мышьяка нужно относить к полному объему жидкости (125л), прошедшему через слой измельченной стекломассы. Тогда полученные цифры в 40-70 раз ниже ПДК.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в результате сплавления мышьяксодержащих отходов полупроводникового производства с содой и кремнеземом образуется инертная стекломасса, которая может быть как складирована, так и использована в качестве строительного материала.

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволили совместно с НПО "Элма" разработать комплексную технологическую схему обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих отходов (рис. 19).

2.4. Переработка вторичного молибденсодержащего сырья.

В настоящее время в России на предприятиях машиностроительного комплекса и перерабатывающих заводах скопилось большое количество отходов сложнoleгированных сталей и сплавов, содержащих молибден, вольфрам и целый ряд других ценных компонентов. Сейчас эти отходы не перерабатываются по причине отсутствия технологии. В то же время, постоянный дефицит содержащихся в них ценных металлов определяет необходимость вовлечения подобного рода вторичного комплексного сырья в сферу производства.

Выполненное исследование посвящено научному обоснованию и технологии переработки комплексного молибденсодержащего вторичного сырья методом хлорирования в среде диметилформамида (ДМФА) без подвода тепла извне.

Исследование проводилось на нескольких видах сырья (шламовые отходы от шлифовки быстрорежущих сталей, пыль от заточки прутков из твердых сплавов, черновые концентраты труднообогатимого рудного сырья) различного состава, масс. %: Fe-8,7-33,2; Si-0,2-10; W-0,4-7,6; Mo-0,2-7,2; Co-0,4-6; V-0,5-4; Cu-0,1-1; Mn-0,3-0,5; Nb-0,01-0,1; Ta-0,01-0,1; Al-2-7; Cr-2-7.

2.4.1. Термодинамическая оценка.

Термодинамическая оценка состава продуктов хлорирования в отсутствии растворителя была проведена для отходов, содержащих (%): 26 Fe; 1,1 Mo; 0,9 W; 1,2 V; 2,3 Cr; 0,4 Al в интервале температур 323-1273K при давлении 1атм.

В присутствии кислорода воздуха конденсированная фаза, помимо хлоридов и оксохлоридов, содержит оксиды. С повышением температуры наблюдается переход хлоридов и оксохлоридов в газовую фазу. Полная возгонка металлов (в основном, в виде наиболее устойчивых оксохлоридов) возможна выше 873K.

2.4.2. Хлорирование молибдена в среде диметилформамида.

Принципиальной основой метода хлорирования в среде ДМФА является высокая растворимость в нем хлора (385 объемов на один объем), что позволяет создать насыщенную хлором жидкую среду, обеспечивающую протекание процесса хлорирования без подвода тепла извне.

Для изучения процесса были проведены опыты по хлорированию порошкообразного молибдена и определению состояния последнего в растворе. Одновременно изучалось влияние соотношения жидкой и твердой фаз на процесс хлорирования.

Как видно из рис.20 , степень хлорирования молибдена при одинаковом времени зависит от соотношения исходных компонентов. При увеличении массы растворителя до соотношения 20:1 степень хлорирования растет, при этом концентрация молибдена в растворе остается практически постоянной. Дальнейшее увеличение массы растворителя приводит одновременно к снижению степени хлорирования и концентрации молибдена, а следовательно, ухудшает условия протекания процесса хлорирования.

Хлорирование молибдена в присутствии влаги и воздуха в системе может протекать с образованием ряда продуктов: $MoCl_5$ - $MoOCl_4$ - MoO_2Cl_2 , в свою очередь взаимодействующих с ДМФА. Растворение этих продуктов в ДМФА, сопровождается комплексообразованием; максимальной является растворимость комплекса на основе $MoCl_5$, в насыщенном растворе которого концентрация молибдена составляет 489 г/л при 20⁰ . В наших экспериментах максимальная концентрация молибдена в растворе

после хлорирования составляла 28 г/л. Из сопоставления этих величин следует, что растворимость продуктов не ограничивает процесс хлорирования. Растворимость хлора в ДМФА обеспечивает мольное соотношение $\text{Cl}_2:\text{ДМФА}=5:1$ и отвечает пятикратному избытку хлора по сравнению с насыщенным раствором MoCl_5 .

Следовательно,

растворимость хлора также не лимитирует процесс.

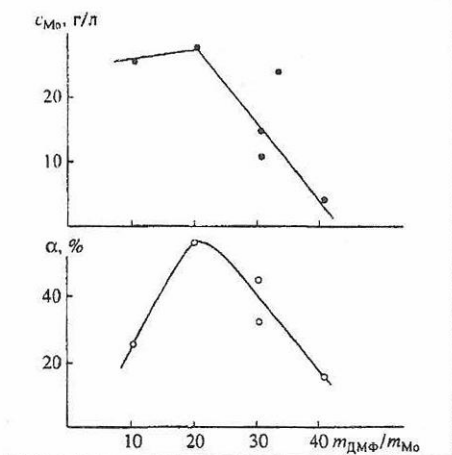


Рис.20. Зависимость степени хлорирования молибдена (α) и концентрации молибдена в растворе ($C_{\text{Мо}}$) от соотношения исходных компонентов.

Остается предположить, что лимитирующей стадией процесса является непосредственное взаимодействие хлора, растворенного в ДМФА, с молибденом. ИК-спектр ДМФА, предварительно обезвоженного и подвергнутого хлорированию, показал идентичность спектру исходного растворителя. Однако, при внесении следов влаги в спектре наблюдаются изменения, усиливающиеся с увеличением количества воды. Гидролиз ДМФА протекает в присутствии даже небольших количеств воды, причем процесс этот автокаталитический. Изменения, обнаруженные в ИК- и ЯМР- спектрах насыщенного хлором ДМФА после нагревания до $50-60^\circ$, позволяют сделать вывод о хлорировании гидролизованного до карбоновой кислоты ДМФА. Присутствие хлор-иона катализирует процесс хлорирования молибдена. Однако, при увеличении содержания воды $> 10\%$ становится заметным влияние гидролиза продуктов хлорирования, и степень хлорирования молибдена снижается.

При изучении взаимодействия MoOCl_4 с ДМФА с помощью ИК-спектроскопии и химического анализа установлено, что продуктом реакции является комплекс с ДМФА, причем координация последнего осуществляется через атом кислорода

карбонильной группы. Это проявляется в понижении частоты ν (CO) до 1650см^{-1} и появлении полосы валентных колебаний связей Mo-O при 450см^{-1} . При наличии в растворителе следов воды становится возможным его внутрисферный гидролиз, о чем в этом случае свидетельствуют ИК- полосы поглощения, характерные для карбоновых кислот. Спектр ЭПР насыщенного раствора MoOCl_4 в ДМФА содержит четкий сигнал ($g=1,9455$), характерный для Mo(V), который может быть отнесен к комплексу состава $\text{MoOCl}_4 \cdot L^+_x$, либо $\text{MoOCl}_3 \cdot nL$. Это свидетельствует о восстановлении Mo(VI) до Mo(V) в среде ДМФА.

При взаимодействии MoCl_5 с ДМФА происходит образование оксохлорокомплекса состава $\text{MoOCl}_3 \cdot 2L$. Идентичность спектров ЭПР для продуктов взаимодействия ДМФА как с MoOCl_4 , так и с MoCl_5 позволяет сделать вывод о том, что и в первом случае образуется комплекс состава $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{ДМФА}$. Образование ассоциативных комплексов в растворе MoCl_5 в ДМФА подтверждено также при исследовании электролитных свойств этого раствора.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о протекании взаимодействия между хлор- и оксохлорпроизводными молибдена и ДМФА, сопровождающегося образованием комплексов как в растворе, так и в твердой фазе. Состав продуктов, образующихся в донной фазе насыщенных растворов, в случае MoO_2Cl_2 и MoOCl_4 отвечает соотношению исходных компонентов и ДМФА, равному 1:2. Растворимость этих соединений в ДМФА увеличивается при уменьшении содержания кислорода в ряду MoO_2Cl_2 - MoOCl_4 - MoCl_5 и составляет соответственно 163,8, 449 и 1380 г/л при 20° . Полученные результаты послужили научной основой процесса хлорирования молибденсодержащих материалов.

2.4.3. Хлорирование молибденсодержащих отходов.

Полученные данные по переводу в раствор основных компонентов (Mo, W, Fe) для образцов различного состава говорят о том, что степень извлечения молибдена (73,0-97,3%) выше, чем вольфрама (44,91-61,58%). Причем для отходов с большим исходным содержанием Mo она также выше. Железо переходит в раствор наравне с молибденом. Содержание Mo и W в остатке после хлорирования составляет 0,36-1,9% и 3,7-6,96% соответственно для Mo и W. Большинство других компонентов (Co, Mn, V и др.) при этом также переходят в раствор, причем степень перехода для различных составов отходов отличается.

Следует ещё раз подчеркнуть, что степени извлечения Mo и W в среде ДМФА при комнатной температуре, в отсутствие растворителя, достигаются лишь при температурах 550 - 650° .

2.4.4. Осаждение молибдена из растворов диметилформамида, полученных при хлорировании молибденового порошка.

После хлорирования молибден находится в растворе ДМФА в основном в виде комплекса $MoOCl_3 \cdot nL$ ($L=DMFA$). В присутствии аммиака происходит разрушение комплекса. В зависимости от pH молибден переходит либо в осадок, либо остается в растворе, но уже в виде молибдат- или полимолибдат-ионов. Полнота осаждения молибдена увеличивается при переходе к более простым формам существования его в растворе. В осадок переходит также хлорид аммония, образовавшийся в результате связывания свободного хлора. Данные химического анализа свидетельствуют, что относительное содержание молибдена в полученных осадках колеблется от 0 до 55% и увеличивается с ростом концентрации молибдена в исходном растворе и степени его осаждения. При наиболее полном осаждении содержание молибдена в осадке приближается к теоретическому для полимолибдатов. В неравновесных условиях осадок, вероятно, представляет собой смесь различных молибдатов аммония.

2.4.5. Осаждение молибдена из растворов диметилформамида, полученных при хлорировании отходов.

Результаты исследования осаждения соединений молибдена в присутствии других металлов свидетельствуют о том, что, как и в случае индивидуального молибдена, степень осаждения растет с увеличением pH, проходит через максимум и затем довольно резко снижается. Чем меньше концентрация молибдена в растворе, тем полнее осаждение. По сравнению с осаждением молибдена из индивидуальных растворов степень осаждения его из сложных растворов выше. Из сопоставления кривых осаждения железа и молибдена (рис.21) следует, что из сильно разбавленных растворов молибден осаждается вместе с железом. При существенном увеличении концентрации молибдена в растворе эффект соосаждения уменьшается, но и степень осаждения молибдена в неравновесных условиях снижается.

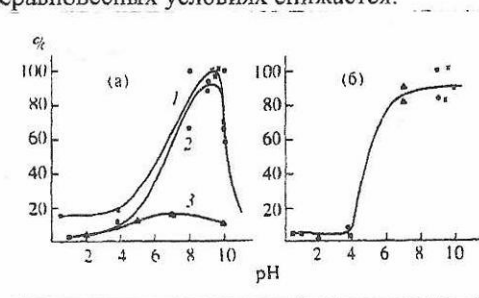


Рис.21. Кривые осаждения Mo (а) и Fe (б) в зависимости от pH раствора. Концентрация Mo : 1- 0.1-0.2, 2- 0.4-0.6, 3- 0.5-1.1 г/л.

Полное осаждение молибдена из сложных хлоридсодержащих растворов ДМФА концентрированным раствором аммиака возможно совместно с соединениями железа и других металлов в интервале значений pH 8-9 в зависимости от концентрации молибдена в растворе. В сильнощелочной среде возможно практически полное осаждение железа, причем его селективность возрастает с увеличением pH.

2.4.6. Регенерация растворителя.

Регенерация ДМФА после процесса хлорирования и осаждения аммиаком, вследствие его ограниченной стабильности, довольно сложная задача. Предварительными опытами было установлено незначительное влияние состава смеси на температуру начала отгонки воды (она колебалась от 101 до 105⁰) и на полноту отгонки. Перегонка при пониженном давлении позволяет снизить температуру отгонки воды до 95⁰, ускорить процесс и способствует сохранению стабильности остающегося в кубовом остатке ДМФА.

После отгонки воды и аммиака кубовый остаток использовался вторично в процессе хлорирования, а затем, после осаждения аммиаком, направлялся на стадию перегонки. Потери ДМФА в ходе проведенных экспериментов составляли 3-5%. Опыты по хлорированию Mo-содержащих материалов в среде растворителя, регенерированного путем отгонки H₂O и аммиака, показали, что скорость и степень хлорирования молибдена не только не уменьшаются, но, благодаря присутствию остатка воды в ДМФА, даже повышаются.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность регенерации растворителя и возврата его в голову процесса.

2.4.7. Технологическая схема процесса.

На основании проведенных исследований была предложена следующая технологическая схема процесса переработки Mo-содержащего сырья с низким содержанием молибдена (рис.22.) :

- хлорирование измельченного сырья в среде ДМФА без подвода тепла;
- после отстаивания и фильтрации с промывкой ДМФА осадок возвращается на повторное хлорирование в голову процесса;
- из фильтрата проводится осаждение ценных компонентов раствором аммиака при pH=8,5-9,0;
- образующийся после фильтрации осадок прокаливается при 350-400⁰, давая смесь оксидов ценных компонентов и железа;

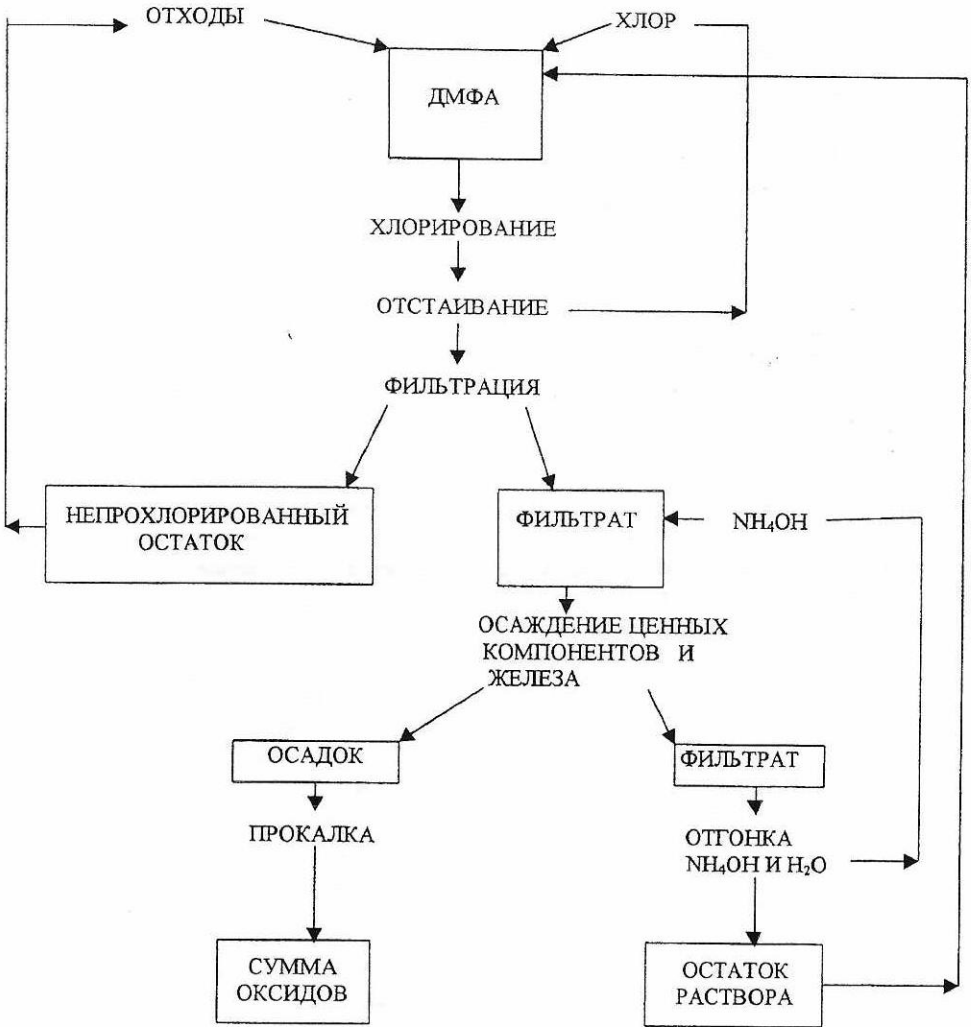


Рис.22. Схема переработки молибденсодержащих отходов.

- фильтрат подвергается перегонке: при 110-120° из него отгоняется ~85% воды и весь аммиак, которые могут быть возвращены на стадию осаждения; остаток ДМФА возвращается в голову процесса на стадию хлорирования.

Предложенный способ позволяет упростить процесс переработки за счет снижения температуры, проходит в одну стадию и прост в оформлении. Возможно вовлечение в сферу производства вторичного комплексного сырья и низкосортных рудных концентратов редких и цветных металлов.

Основные результаты и выводы.

1. Широко применен и развит методологический подход, основанный на термодинамическом моделировании и экспериментальном определении равновесных и кинетических параметров реакций в сложных гетерогенных системах для разработки химико-металлургических процессов в технологии редких и цветных металлов.
2. В результате систематических исследований процессов восстановления галогенидов элементов III и V групп периодической системы водородом установлены основные закономерности протекания различных типов реакций восстановления, вскрыты общие черты их механизма и предложена модель химического взаимодействия в системе галогенид-водород.
3. На основе физико-химических исследований процессов, обуславливающих протекание реакций восстановления галогенидов, определены оптимальные условия получения бора и его монокристаллических пленок, фосфидов и арсенидов бора, монокристаллических пленок фосфидов бора (в частности, пленок с высоким удельным сопротивлением, используемых в качестве диэлектрической изоляции при изготовлении линейных интегральных схем), дихлоридов самария, европия и иттербия высокой степени чистоты.
4. Целенаправленные фундаментальные исследования термодинамики и кинетики процессов химической возгонки, растворения и избирательного осаждения оксидов, гидроксидов, хлоридов и сульфидов редких и цветных металлов в растворах сложного состава; установление взаимного влияния компонентов на эти процессы; изучение окислительно-восстановительных реакций, процессов гидролиза и комплексообразования - послужили научной основой создания методов переработки сложных полиметаллических руд, вторичного сырья и отходов.
5. Разработан и успешно прошел полупромышленные испытания

процесс хлоридно-сульфатизирующего обжига бедных висмутовых концентратов и гидрометаллургической переработки возгонов. Экологически безопасный метод осуществляется в непрерывном, замкнутом технологическом режиме с высокой удельной производительностью, низким расходом дешевых и доступных реагентов. Извлечение висмута в товарную продукцию составляет 95-97%.

6. Разработан способ избирательного извлечения сурьмы из сурьмянисто-мышьяковых сульфидных концентратов. Способ основан на двухстадийном хлоридном выщелачивании флотационных концентратов растворами дихлорида кальция и последующем осаждении сурьмы гидроксидом кальция.

7. Создана универсальная, замкнутая технологическая схема обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих отходов полупроводникового производства, позволяющая ликвидировать жидкие токсичные сбросы и твердые токсичные отходы, требующие захоронения, а также обеспечить извлечение галлия.

8. В результате исследования научных основ метода хлорирования элементарным хлором металлического молибдена в среде диметилформамида разработана замкнутая технологическая схема процесса переработки отходов молибденсодержащего сырья.

Основные публикации по теме диссертации.

1. В.А. Крнев, В.М. Бунин, В.И. Евдокимов. О реакции образования монохлорида бора. ЖНМ, 1968, т.4, №5, стр.801.

2. В.А. Крнев, В.И. Евдокимов. О равновесиях реакций совместного восстановления хлоридов бора, мышьяка, кремния и сурьмы водородом. ЖНХ, 1968, т.13, №5, стр.1279-1282.

3. В.А.Крнев, В.И.Евдокимов. О термодинамике совместного восстановления хлоридов водородом. II-ое Всесоюзное совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана (апрель 1969). Тез. докл. М, ГИРЕДМЕТ, 1969, стр.83-84.

4. В.А.Крнев, Б.А.Савельев, В.И.Евдокимов. О некоторых закономерностях восстановления трихлорида бора водородом. Всесоюзная конференция по термодинамике и кинетике процессов восстановления (май 1969). Тез. докл. М, ИМЕТ, 1969, стр.37.

5. В.А.Крнев, В.И.Евдокимов, В.М.Бунин. Исследование взаимодействия бора с его трихлоридом. Там же, стр.37.

6. В.А.Крнев, В.И.Евдокимов. О влиянии образования монохлорида бора на процесс восстановления трихлорида бора водородом. ЖНМ, 1969, т.5, №6, стр.1148-1149.

7. В.А.Крнев, В.И.Евдокимов. Термодинамическое рассмотрение равновесий в системе бор-хлор-водород. ЖНХ, 1969, т.14, №7, стр.1966-1970.

8. В.А.Кренив, В.М.Бунин, В.И.Евдокимов. Исследование равновесия $2\text{В}_\text{T} + \text{ВСл}_3 \leftrightarrow 3\text{ВСл}_\text{T}$. ЖНМ, 1970, т.6, №6, стр.1052-1055.
9. В.И.Евдокимов, В.А.Кренив. Термодинамическое рассмотрение поведения примесей при реакции восстановления тетрахлорида кремния водородом. В сб. Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск, "Наука" СО АН СССР, 1971, стр.204-207.
10. А.Ф. Радченко, В.А. Кренив. Определение удельных поверхностей элементарного бора и его соединений с мышьяком. Деп. №2636-71, ВИНТИ, М, 1971, стр.1-15.
11. Б.А.Савельев, Н.Н.Чулкова, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Получение пленок бора восстановлением трибромида бора водородом. Там же, №2637-71, стр.1-17.
12. В.И.Евдокимов, Н.Ф.Дробот, В.А.Кренив. Физико-химические основы процессов восстановления хлоридов. В сб. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. М, "Наука", 1971, стр.253-259.
13. В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. О восстановлении трихлорида мышьяка водородом. Деп. №4049-72, ВИНТИ, М, 1972, стр.1-7.
14. В.А.Кренив, Б.А.Савельев, В.И.Евдокимов. Восстановление трихлорида бора водородом на нагретой поверхности. Там же, №4050-72, стр.1-11.
15. Б.А.Савельев, В.А.Кренив. Микродозатор для жидких галогенидов. ЖНМ, 1972, т.8, №2, стр.363-364.
16. В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Кинетика реакций взаимодействия бора с его трихлоридом. ЖНХ, 1972, т.17, №2, стр.327-330.
17. А.Ф.Радченко, З.С.Медведева, А.В.Балуев, В.А.Кренив. Термическое разложение арсенида бора. ЖНМ, 1972, т.8, №4, стр.767-768.
18. В.К.Ильин, М.В.Милованова, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Получение дихлоридов самария, европия и иттербия. IV Всесоюзная конференция по методам получения и анализа веществ особой чистоты (май-июнь 1972). Тез. докл. Горький, 1972, стр.25.
19. Б.А.Савельев, В.Н.Доронин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Получение фосфидов бора из газовой фазы. III Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок (июнь 1972). Тез. докл. Новосибирск, 1972, стр.58.
20. В.А.Кренив, В.М.Бунин, В.И.Евдокимов. Получение ВAs из газовой фазы. ЖНМ, 1972, т.8, №7, стр.1241-1244.
21. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. О взаимодействии водорода с трихлоридом фосфора. ЖНХ, 1972, т.17, №10, стр.2612-2614.
22. В.К.Ильин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Термическое

разложение гексагидратов хлоридов самария, европия и иттербия. Там же стр.2853-2854.

23. В.А.Кренив, Б.А.Савельев, В.И.Евдокимов. О некоторых закономерностях восстановления трихлорида бора водородом. В сб. Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М. "Наука", 1972, стр.122-124.

24. В.А.Кренив, В.И.Евдокимов, В.М.Бунин. Исследование взаимодействия бора с его трихлоридом. Там же, стр.124-126.

25. V.A. Kronev, B.A. Saveliyev, V.I. Yevdokimov. Production of Boron and Some of its Compounds from the Gas Phase (December 1972). Abstracts, Bangalore, India, 1972, p.12.

26. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Взаимодействие бромистого водорода с элементарным бором. ЖНХ, 1973, т.18, №2, стр.317-319.

27. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Взаимодействие кварца с BCl_3 , BBr_3 и HCl . ЖНМ, 1973, т.9, №2, стр.325-326.

28. В.К.Ильин, А.Д.Червонный, А.В.Балуев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия. Деп. №5688-73, ВИНТИ, М, 1973, стр.1-28.

29. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. О взаимодействии трибромиды бора с элементарным бором. ЖНХ, 1973, т.18, №5, стр.1413.

30. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Восстановление BBr_3 водородом. ЖНМ, 1973, т.9, №7, стр.1262-1263.

31. В.К.Ильин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Восстановление трихлоридов самария, европия и иттербия водородом. ЖНХ, 1973, т.18, №9, стр.2336-2340.

32. Б.А.Савельев, В.Н.Доронин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Совместное восстановление BBr_3 и PCl_3 водородом, ЖНМ, 1974, т.10, №8, стр.1538-1539.

33. Б.А.Савельев, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Взаимодействие HCl с элементарным бором. Там же, стр.1540-1541.

34. Б.А.Савельев, В.А.Кренив. О взаимодействии трихлорида фосфора с элементарным кремнием. ЖНХ, 1974, т.19, №8, стр.2280-2281.

35. Б.А.Савельев, В.А.Кренив. О механизме взаимодействия трибромиды бора с элементарным бором. ЖНХ, 1974, т.19, №9, стр.2358-2359.

36. В.К.Ильин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. О начальной стадии взаимодействия водорода с трихлоридами самария, европия и иттербия. Там же, стр.2583-2586.

37. В.К.Ильин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Взаимодействие хлористого водорода с дихлоридами самария, европия и иттербия.

ЖНХ, 1974, №10, стр.2603-2605.

38. В.А. Кренив, В.И. Евдокимов. О термодинамике совместного восстановления хлоридов водородом. Научные труды ГИРЕДМЕТ, М. 1974, т.58, стр.140-144.

39. В.К.Ильин, М.В.Милованова, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Получение дихлоридов самария, европия и иттербия. В сб. Получение и анализ веществ особой чистоты. М. ИРЕА, 1974, стр.112-114.

40. В.К.Ильин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Начальная стадия взаимодействия HCl с SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 , ЖНМ, 1975, т.11, №6, стр.1127-1128.

41. V.A.Kreniev, B.A.Saveliyev, M.V.Milovanova, L.E.Slinko. Thermodynamics of Production of Boron and Some of its Compounds from the Gas Phase. 5 International Symposium on Boron and Borides (September 1975). Avstracts, Bourdeaux, France, 1975, p.12.

42. В.А.Кренив, Б.А.Савельев, Г.М.Гаврилов, В.И.Евдокимов. Получение неорганических веществ химическим осаждением из газовой фазы. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (сентябрь 1975). Рефераты докладов и сообщений, М. "Наука", 1975, стр.44-45.

43. Б.А.Савельев, В.Н.Доронин, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Получение фосфидов бора из газовой фазы. В сб. Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, "Наука" СО АН СССР, 1975, стр.184-188.

44. А.Д.Червонный, В.К.Ильин, В.А.Кренив. Термодинамика парообразования дихлоридов некоторых РЗМ. В сб. Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. М. "Наука", 1975, стр.133-136.

45. В.К.Ильин, А.Д.Червонный, В.А.Кренив. Кинетика и механизм процессов получения дихлоридов самария, европия и иттербия и их некоторые свойства. ЖНХ, 1976, т.21, №3, стр.614-618.

46. М.В.Милованова, В.А.Кренив. Термодинамика химических реакций в системах В-Cl-H и В-Br-H. ЖНХ, 1976, т.21, №5, стр.1302-1304.

47. Б.А.Савельев, В.А. Кренив. Некоторые реакции, протекающие при водородном восстановлении галогенидов бора. ЖНМ, 1977, т. 13, №3, стр.537-538.

48. М.В.Милованова, В.А.Кренив. О термодинамике процесса восстановления трихлорида мышьяка водородом. ЖНХ, 1977, т.22, №6, стр.1699-1700.

49. В.К. Ильин, В.М.Новоторцев, В.А.Кренив. Магнитные свойства дихлоридов Sm, Eu и Yb. ЖНМ, 1977, т.13, №7, стр.1321-1322.

50. Б.А..Савельев, А.Н.Малкерев, В.А.Кренив. О начальной стадии

- взаимодействия водорода с трибромидом бора на поверхности графита. ЖНХ, 1977, т.22, №7, стр.2010-1011.
51. М.В.Милованова, В.А.Кренив. Термодинамика процесса взаимодействия водорода с трихлоридом фосфора. Там же, стр.2011-2012.
52. М.В.Милованова, В.А.Кренив. Термодинамика газофазного осаждения фосфидов бора. ЖНМ, 1977, т.13, №9, стр.1704-1705.
53. P. Peshev, I.Z.Babievskaya, V.A.Krenev. A Thermodynamic Study of the Systems Ti-O-X (X=Cl₂, SeCl₄ or HCl). I. Investigation of the Systems TiO₂-Cl₂, TiO₂-SeCl₄ and TiO₂-Ti-HCl (TiO₂:Ti=1:1). Mat. Res. Bull., 1977, v.12, 1035-1042.
54. М.В. Милованова, В.А.Кренив. Равновесный состав газовой фазы в системе В-Р-Сl-Вг-Н. ЖНМ, 1978, т.14, №11, стр.2010-2012.
55. I.Z.Babievskaya, V.A.Krenev, P.Peshev. A Thermodynamic Study of the Systems Ti-O-X. II. Investigation of the System TiO₂-Ti-Cl₂. Mat. Res. Bull., 1979, v.14, 1311-1316.
56. В.А.Кренив. В.И.Евдокимов. Основные закономерности восстановления летучих галогенидов водородом. I Всесоюзная конференция "Применение летучих соединений для получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов" (ноябрь 1979). Тез. докл., М, 1979, стр.23.
57. P.Peshev, I.Z.Babievskaya, V.A.Krenev. A Thermodynamic Estimation of the Gas and Solid Phase Composition During Chemical Transport of V₂O₃ and V₃O₅ with Chlorine. J. Materials. Sci. Letters 15, 1980, 2942-2944.
58. Д.В.Дробот, А.В.Николаев, И.З.Бабиевская, В.А.Кренив. Термодинамический анализ системы вольфрам-кислород-хлор. ЖНХ. 1982, т.27, №5, стр.1289-1295.
59. З.С.Барсукова, А.А.Солдатов, С.Н.Русанова, Г.М. Топтыгина, В.А. Кренив, В.И. Евдокимов. Применение аппаратов РКСГ с целью приготовления шихты для хлоридовозгоночного обжига в реакторе КС. II Всесоюзная конференция по комплексному использованию руд и концентратов (июнь, 1983). Тез. докл., М, ИМЕТ, 1982, ч.1., стр.223.
60. И.З. Бабиевская, Н.П.Дергачева, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Применение ЭВМ для расчета равновесного состава конденсированной и газовой фаз при химической возгонке сложного полиметаллического сырья. Там же, стр.227.
61. В.А.Кренив, И.З.Бабиевская, В.И.Евдокимов. Термодинамический расчет равновесного состава сложных систем в химии и технологии редких элементов. Всесоюзная конференция "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (октябрь, 1983). Тез. докл., Фрунзе, "Илим", 1983, стр.23.

62. В.А.Кренев, В.И.Евдокимов. Некаталитические способы ускорения процесса хлорирования оксида алюминия. Научно-практическая конференция по алюминиевой промышленности (май, 1984). Тез. докл., М, 1984, стр.17.
63. Д.В.Дробот, А.В.Николаев, И.З.Бабиевская, В.А.Кренев. Термодинамический расчет равновесного состава системы $W-WCl_6$. ЖНХ, 1985, т.30, №5, стр.1254-1256.
64. Ю.В.Цветков, И.Х.Кабисов, Н.С.Тургенев, И.З.Бабиевская, В.А.Кренев, В.И.Евдокимов. Восстановление сложного сульфидного серебросодержащего концентрата водородом. Симпозиум "Кинетика и термодинамика процессов восстановления" (июнь ,1986). Тез. докл. М, 1986, стр.117.
65. К.Е.Акопян, Т.Б.Гольштейн, Э.М.Парасадаиян, И.З.Бабиевская, В.А.Кренев. Термодинамический анализ процессов восстановления сульфидов молибдена, рения, меди, железа и их смесей водородом. Там же, стр.119.
66. Н.Ф.Дробот, В.В.Отдельнов, О.А.Соловкина, В.А.Кренев, В.И.Евдокимов. Влияние хлорида натрия на взаимодействие хлора с оксидом алюминия. ЖНХ, 1987, т.32, №5, стр.1038-1042.
67. Е.В.Зевакина, О.А.Соловкина, И.З.Бабиевская, В.А.Кренев. Взаимодействие в системе фторкарбонатапатит-хлор-углерод. VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу (октябрь,1988). Тез. докл., Фрунзе, стр.621-622.
68. В.В.Отдельнов, Е.В.Зевакина, Н.Ф. Дробот, И.З. Бабиевская, В.А. Кренев, В.И. Евдокимов. Взаимодействие сульфида висмута с хлором. ЖНХ, 1989, т.34, №9, стр.2342-2345.
69. Е.В.Зевакина, Н.Ф.Дробот, В.В.Отдельнов, В.А.Кренев. Применение газовой хроматографии при исследовании начальной стадии процессов хлорирования. Всесоюзное научно-техническое совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана (ноябрь,1989). Тез. докл., М, 1989, стр.8.
70. В.И. Евдокимов, Г.М. Топтыгина, Н.П. Дергачева, В.С. Васильев, В.А. Кренев, А.И. Лазарев, Ю.В. Румянцев. Новый процесс переработки мышьяксодержащих отходов производства. В сб. Фундаментальные науки-народному хозяйству. М, "Наука", 1990, стр.222-224.
71. Б.М.Тараканов, В.А.Кренев, А.В.Сергеев, Н.Ф.Дробот, Е.В. Зевакина, В.В.Отдельнов, О.А.Носкова. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама. Патент РФ №2002839, от.15.11.1993.
72. Н.Ф. Дробот, Б.М.Тараканов, Е.В.Баженова, О.А.Носкова, В.А. Кренев. Хлорирование молибденсодержащих материалов в среде диметилформамида. Известия ВУЗ'ов. сер. Цветная металлургия,

1994, №1-2, стр.112-114.

73. Л.М. Балмаева, Ю.А. Лайнер, И.З. Бабиевская, В.А. Кренив, А.Р. Рахимов. Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение процесса спекания алюминийсодержащих шлаков с карбонатами натрия и кальция. ЖНХ, 1994, т.39, №8, стр.1292-1297.

74. Н.П.Дергачева, И.З.Бабиевская, В.А.Кренив, С.Н.Мешкова, Ю.В. Румянцев. Термодинамическое моделирование процесса плавления оксида мышьяка с оксидами натрия, кальция, магния, железа, алюминия и кремния. ЖНХ, 1994, т.39. №10, стр.1738-1742.

75. Н.Ф. Дробот, Н.А.Овчинникова, В.В.Отдельнов, В.А.Кренив. Взаимодействие пента- и оксотетрахлорида молибдена с диметилформамидом. ЖНХ, 1995, т.40, №2, стр.266-268.

76. В.С. Васильев, Н.П.Дергачева, Н.В.Кочеткова, В.И. Евдокимов, В.А. Кренив. Окисление мышьяка в хлоридных растворах. ЖНХ, 1995, т.40, №5, стр.722-726.

77. Н.Ф. Дробот, Н.А.Овчинникова, Е.В.Баженова, О.А.Носкова, В.А.Кренив. Хлорирование металлического молибдена в среде диметилформамида. ЖНХ,1995, т.40, №6, стр.921-922.

78. Н.В.Кочеткова, Г.М.Топтыгина, В.А.Кренив, В.И.Евдокимов. Осаждение труднорастворимых соединений мышьяка в хлоридных растворах. Деп. №398-В95. ВИНТИ. М, 1995, стр.1-34.

79. Н.П.Дергачева, В.С.Васильев, Н.В.Кочеткова, В.А.Кренив. Состояние мышьяка в хлоридных растворах при повышенных температурах. VI Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (октябрь,1995). Тез. докл., Иваново, 1995, стр.22-23.

80.Н.В. Кочеткова, Г.М. Топтыгина, Н.П. Дергачева, В.А. Кренив. Физико-химическое моделирование процессов комплексообразования в хлоридных растворах, содержащих олово, индий, свинец и мышьяк. Там же, стр.36-37.

81.И.З. Бабиевская, Н.Ф.Дробот, В.А.Кренив, О.А.Соловкина. Химическое обогащение фосфоритов. ЖНХ, 1996, т.41, №3, стр.370-375.

82.Н.В. Кочеткова, Г.М. Топтыгина, В.А. Кренив. Взаимодействие мышьяка (III) с карбонатом и гидроксидом кальция в хлоридных растворах. ЖНХ, 1996, т.41, №9, стр.1442-1446.

83.Н.В.Кочеткова, Г.М.Топтыгина, В.А..Кренив. Влияние углекислого газа на взаимодействие трихлорида мышьяка с карбонатом и гидроксидом кальция в водных растворах. ЖНХ, 1996, т.41, №12, стр.1980-1985.

84.Н.Ф.Дробот, О.А..Носкова, В.А.Кренив. Осаждение молибдена из хлоридсодержащих растворов диметилформамида. ЖНХ, 1997, т.42, №1, стр.38-41.

Дробот

Подписано в печать 08.05.98г.
Заказ № 98-1. Формат 60x10 1/16. Усл. печ. л. 3.0. Тираж 100.
Отпечатано на ризографе
в Отделе научно-технической информации ГЕОХИ РАН.
Москва, 1998.