

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, МЕТОДОМ РФЭС

Е. А. Исаева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evisaeva89@gmail.com

В зависимости от выбранного способа и условий синтеза гептасульфида рения (Re_2S_7), на его поверхности наблюдаются различия в химическом составе, что влияет на его адсорбционные и каталитические свойства. В связи с этим, в данной работе были получены образцы Re_2S_7 фотохимическим, тиосульфатным, сульфидным, тиоацетамидным способами и их поверхностный состав был изучен с использованием рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Синтез Re_2S_7 в солянокислой среде осуществляли тиосульфатным способом, сульфидным и тиоацетамидным способами по методикам, описанным в [1]. Фотохимический способ синтеза описан в работе [2]. После получения из всех образцов Re_2S_7 экстрагировали элементную серу толуолом. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме. Спектры РФЭС получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом AlK α (1486,74 эВ)).

В $\text{Re}4f$ -спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету $\text{Re}4f_{7/2}$ и $\text{Re}4f_{5/2}$, характерному для атомов рения. Положения максимумов $\text{Re}4f_{7/2}$ образцов, полученных фотохимическим и тиоацетамидным способами, различаются незначительно (0,04 эВ), для тиоацетамидного и сульфидного способа различаются на 0,21 эВ, для тиоацетамидного и тиосульфатного способа различаются на 0,45 эВ.

В РФЭС величину энергии связи используют для определения степени окисления элементов. В справочных изданиях отсутствует значение энергии связи $\text{Re}4f_{7/2}$ для Re_2S_7 . Энергия связи $\text{Re}4f_{7/2}$ в дисульфиде рения (ReS_2), в котором рений имеет степень окисления +4, имеет значение 41,5 эВ [3]. Регистрация больших энергий связи $\text{Re}4f_{7/2}$ в исследуемых образцах Re_2S_7 указывает, что рений в них имеет большую степень окисления, чем +4. Если считать, что различие в 1 эВ приводит к изменению степени окисления на одну единицу, то в исследуемых образцах рений

имеет степень окисления не ниже +5. При этом полученные данные указывают, что в исследуемых образцах степень окисления рения не равна +7. Если бы рений находился в Re_2S_7 в своей высшей степени окисления, то значения энергии связи $\text{Re}4f_{7/2}$ соответствовали бы значению ~44,5 эВ. Данное предположение согласуется сопоставлением значений энергий связи $\text{Re}4f_{7/2}$ для оксидов рения – ReO_2 и Re_2O_7 . Так в [3] для ReO_2 приводятся значения 42,3 эВ, 43,2 эВ и 43,6 эВ, а для Re_2O_7 – 46,7 эВ и 46,6 эВ, что отличается не менее чем на 3 эВ и, соответственно, на 3 единицы степени окисления для рения в меньшей и высшей степени окисления.

Деконволюция спектров $\text{S}2p$ -уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов. Данные полосы были отнесены нами к сульфид-ионам (S^{2-}), дисульфид-ионам (S_2^{2-}) и SO_4^{2-} -ионам. Найденные соотношения $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ у образцов Re_2S_7 , синтезированных нами в данной работе, которые определяли по отношению их площадей уровня $\text{S}2p_{3/2}$, показывают, что S_2^{2-} -ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем S^{2-} -ионов.

Наличие в структуре исследуемых образцов S_2^{2-} -ионов и образование элементной S однозначно указывает, что при синтезе Re_2S_7 , в котором используются химические восстановители (Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CH_3CSNH_2), протекают окислительно-восстановительные реакции. Поэтому не исключено, что степень окисления рения в процессе синтеза понижается. Для рения наиболее устойчивой нечетной степенью окисления ниже +7 является степень окисления +5. О возможном понижении степени окисления у рения в процессе получения Re_2S_7 указывает и тот факт, что в химической технологии рения для улучшения процесса осаждения Re_2S_7 в раствор добавляют, помимо сульфидирующих соединений, реагенты-восстановители типа гидразина или гидроксилamina [4]. В связи с этим, причину структурных различий Re_2S_7 следует искать в окислительно-восстановительных свойствах

соединений, участвующих в синтезе и условиях его проведения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90217.

Список литературы

1. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
2. Егоров Н. Б., Гусева Д. В., Исаева Е. А., Толкачёв О. С. // Химия высоких энергий, 2020. – Т. 54. – № 1. – С. 78–80.
3. Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Allison J. W., Powell C. J., Rumble J. R. Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version), 2003.
4. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛЫ ЛИГНИТОВ С ЦЕЛЮ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Я. В. Казанцев, О. В. Буйко, С. И. Метелица
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
Композиционных материалы и физико-химия металлургических процессов,
Института цветных металлов и материаловедения СФУ А. Ф. Шиманский

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет
660041, yakazanchev@yandex.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными свойствами, которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники: в электронике, лазерной технике, сенсорах и др. РЗЭ относятся к рассеянным элементам, крупнейшие месторождения которых находятся в Китае. В связи со сложившимся дисбалансом ресурсов в последнее время все больший интерес проявляют к альтернативным источникам РЗЭ, таким как лигниты.

Одним из перспективных источников РЗЭ могут рассматриваться лигниты Серчанского месторождения, месторождения которых находятся в Красноярском крае. Особенностью этих лигнитов является относительно высокое содержание РЗЭ на уровне 0,04–0,07 масс. %. В связи с этим интерес представляет исследование возможностей извлечения РЗЭ из лигнитов. Для удаления углеродной составляющей использовали высокотемпературное озоление лигнитов. В процессе озоления лигнитов образуется зола, в которой происходит концентрирование суммы РЗЭ. Например, при сжигании лигнита с суммарным содержанием РЗЭ 456 г/т, в золе суммарное содержание РЗЭ достигает 5800 г/т, при зольности лигнита 4,0 масс. %. Установлено, что основными компонентами золы являются оксид кремния (65,6 масс. %), ангидрит (12,1

масс. %), оксиды железа (5,3 масс. %), алюмосиликаты (14,9 масс. %).

Элементный состав золы, полученной при температуре озоления 550 °С приведён в табл. 1.

К основным компонентам золы относятся железо (18,0 масс. %), алюминий (5,8 масс. %), кальций (2,9 масс. %), ванадий (0,5 масс. %). Содержание германия составляет 0,25 масс. %, в составе РЗЭ преобладают лёгкие редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, и Sc) и Y, на которые приходится 0,53 масс. % (табл. 2).

Проведено выщелачивание редкоземельных элементов растворами неорганических кислот 4 и 6 М HCl; 4 и 6 М HNO₃; 1 и 2 М H₂SO₄ из золы лигнита полученной при температурах 550, 700 и 850 °С в течение 2, 4 и 6 ч при температуре 90 °С, соотношении Т:Ж=1:20.

Установлено, что максимальная степень выщелачивания РЗЭ на уровне 95 % достигается из золы лигнита, озолённого при 550 °С, при использовании 1 и 2 М серной кислоты и времени контакта фаз 2 ч.

При использовании 4 и 6 М растворов хлороводородной или азотной кислот максимальная степень выщелачивания составляет 93,0, и 87,9 % соответственно.

Повышение температуры озоления лигнита с 550 до 850 °С приводит к снижению степени выщелачивания РЗЭ до 72,0; 77,6, 72,8 %