

In work the results of X-rays and thermographic and IR-spectroscopy analysis of phase-formation processes in In - Sn - O system are submitted depending on conditions of realization hydrolytic synthesis. The essential influence of initial solutions nature, about reagent mixing, incandescence temperatures of hydrolyze products on phase structure and crystallite size synthesized of ITO materials is shown.

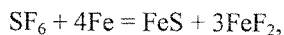
УДК 546.16; 546.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ С ЖЕЛЕЗОМ

А.Л. Калашников, В.А. Матюха, О.С. Ушаков

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

В результате проведённых исследований установлено, что при 693К железо начинает реагировать с гексафторидом серы с образованием сульфида и фторида железа в соотношении, близком к 1:3



а при более высоких температурах (853К) – с образованием только фторида железа, а сера выделяется в элементарном виде, что подтверждается данными химического и рентгенографического анализов.

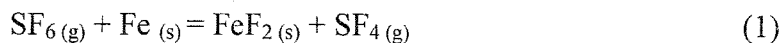
Отличительной особенностью гексафторида серы от всех других гексафторидов (а их известно восемнадцать) является его химическая инертность в нормальных условиях. В основном в литературе [1-3] приводится описание химических свойств, данное еще в начале XIX века Муассаном, который впервые выделил этот газ и описал его свойства. SF₆ не взаимодействует при температуре красного каления с галогенами, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, бором, медью, серебром. SF₆ не взаимодействует также с HCl и NH₃, и только кипящий натрий быстро и количественно реагирует с SF₆ [4]. До 573К (300 °С) SF₆ по химической активности приравнивался к азоту. В ряду химической активности известных фторидов металлоидов SF₆ – SeF₆ – TeF₆ гексафторид серы инертен к гидролизу водяным паром вплоть до 773К (500 °С), в то время как TeF₆ быстро гидролизуется водой с саморазогревом.

Но в то же время уже простое нагревание обеспечивает возможность использовать SF₆ как чрезвычайно удобный фторирующий агент, преимущества которого заключаются, во-первых, в большом содержании фтора и, во-вторых, в простоте аппаратного оформления (за счёт высокой химической инертности SF₆ в обычных условиях).

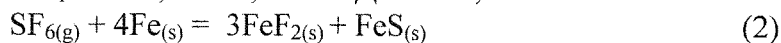
Детально изучая методом дифференциального термического анализа (ДТА) условия взаимодействия SF₆ с металлами и оксидами, авторы [5] пришли к выводу, что большинство металлов начинают реагировать с SF₆ в интервале температур 773-873К (500-600 °С); титан и редкоземельные элементы реагируют с воспламенением. Известны результаты изучения взаимодействия SF₆ со многими металлами и металлоидами (K, Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, V, Al, Cr, In, La, Pr, Tb, Tm, Yb, C, Si, Sn, Ti, Zr, Sb, W, Re) и оксидами упомянутых металлов. Однако взаимодействие SF₆ с элементарным железом мало изучено, несмотря на то, что железо по своим физико-химическим свойствам и дешевизне очень удобный в промышленной химической технологии реагент.

Комплексное исследование условий взаимодействия SF_6 с железом актуально в связи с тем, что этот газ имеет применение в высокотехнологичных отраслях: электроника, холодильная техника, метеорология, лазерная техника, медицина и т.д.

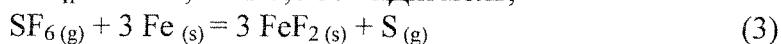
Проведенная нами термодинамическая оценка возможных реакций в системе $SF_6 - Fe$ показала следующее:



$$\Delta G^0_I = -337,2 - T \cdot 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G^0_{II} = -1024,9 + T \cdot 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль};$$



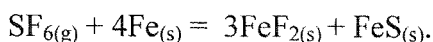
$$\Delta G^0_{III} = -924,9 - T \cdot 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль}.$$

В стандартных условиях соотношение изменений энергий Гиббса для реакций (1)-(3) имеет вид $\Delta G^0_{II} < \Delta G^0_{III} < \Delta G^0_I$. Однако это соотношение при более высоких температурах изменяется $\Delta G^0_{III} < \Delta G^0_{II} < \Delta G^0_I$. Термодинамически в системе $SF_6 - Fe$ также возможны реакции с образованием низших фторидов серы S_2F_2 и SF_2 [6, 7].

Для определения условий взаимодействия SF_6 с железом были проведены термографические исследования порошкообразного железа, нагреваемого в атмосфере этого газа. Использовали порошкообразное железо, ОСЧ по ТУ 6-09-3000-78 и гексафторид серы, соответствующий по чистоте ТУ 6-01-391-80.

Анализ кривых ДТА показал, что реакция начинается при 693-703 К (420-430 °С) и сопровождается значительным тепловыделением. В избытке гексафторида порошок железа раскаляется, образуя коксообразный спек. Причем, если при температурах 693-853 К (420-580 °С) образуется фторид и сульфид металла (2), то при $T > 853$ К (580 °С) – только фторид, а сера выделяется в элементарном виде (3).

При температурах реакции 693-853 К предполагалось взаимодействие газа с железом по уравнению (2):



Кинетику взаимодействия SF_6 с железом при температуре от 693 К (420 °С) до 853 К (580 °С) изучали на никелевом реакторе. Нагрев реактора производили трубчатой печью с автоматическим поддержанием заданной температуры. Для проведения кинетических исследований выбраны условия с минимальным влиянием на скорость реакции диффузионных ограничений, удельной площади поверхности и продуктов реакции. Применялся импульсный метод исследования: в предварительно отвакуумированный реактор, на предварительно нагретое железо впрыскивалась разовая порция SF_6 с заранее установленным давлением. Порошок железа брали с избытком по отношению к стехиометрии.

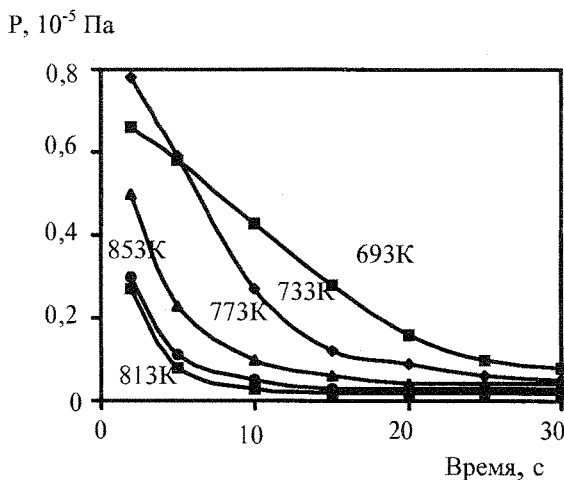


Рис. 1. Экспериментальная зависимость изменения давления (p) гексафторида серы в реакторе от времени (τ) при различных температурах (T)

Экспериментальные кривые в координатах «давление газа в реакторе – время» в зависимости от температуры представлены на рис. 1.

Естественно, что говорить о кинетических закономерностях в данном случае можно лишь в начальный период реакции (единицы секунд), когда

она протекает с наибольшей скоростью, при большой концентрации исходных веществ и незначительном количестве твердых продуктов реакции. Из графиков, построенных в координатах « $1/C$ – время» (рис. 2) и « $\ln C$ – время» (рис. 3) видно, что практически линейные участки имеются в диапазоне температур от 693 К (420 °С) до 853 К (580 °С) и в диапазоне концентраций гексафторида серы, составляющих 80-50 % от исходных, что указывает на второй порядок реакции.

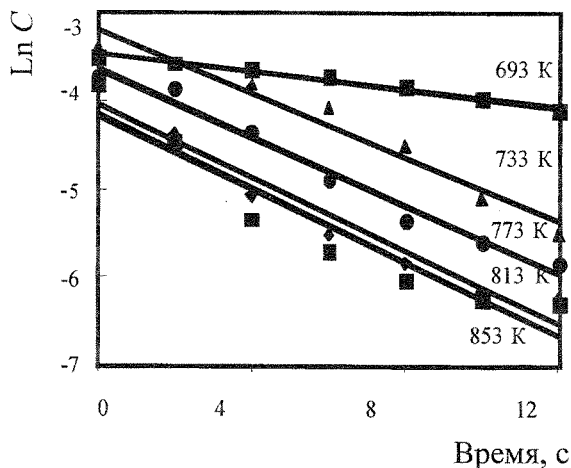
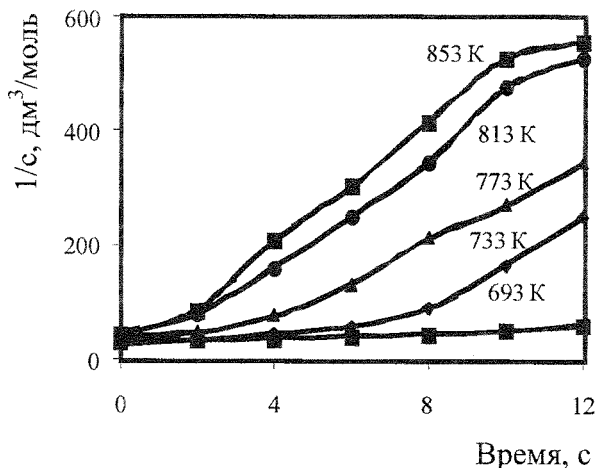


Рис. 2. График зависимости изменения концентрации от времени в координатах $1/C$ – время τ при различных температурах T , К

Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации гексафторида серы от времени τ при различных температурах T , К

Приблизительно вид кинетического уравнения для этой реакции будет следующим:

$$k_{\tau} = \frac{1}{c_{\tau}} - \frac{1}{c_0}, \quad (4)$$

где c_0 – начальная концентрация газа, моль/дм³; c_{τ} – концентрация газа через время τ , моль/дм³; τ – время, с; k – константа скорости реакции, дм³/(моль·с).

Из экспериментальных данных определены константы скорости реакции при температурах 693, 733, 773, 813, 853 К (таблица) и из графиков зависимости k от температуры (рис. 4) и зависимости $\ln k$ от обратной температуры (рис. 5) определены предэкспонент A в уравнении Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/RT)$ и кажущаяся энергия активации E :

$$A = 2,4 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), E = 98 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица

Константы скоростей реакции для различных температур

Температура, К	693	733	773	813	853
k , дм ³ /(моль·с)	3,75	6,7	14,7	40,5	60,5
$10^3/T$, К ⁻¹	1,44	1,36	1,29	1,23	1,17
$\ln k$	1,32	1,90	2,68	3,70	4,10

Общее кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$2,4 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{98 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \cdot \tau = \frac{1}{c_0} - \frac{1}{c_{\tau}} \quad (5)$$

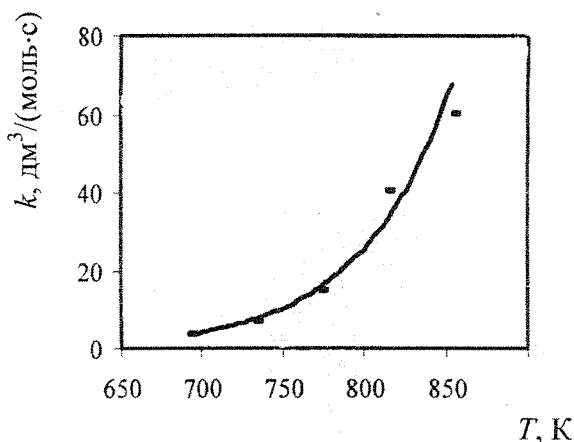


Рис. 4. График зависимости константы скорости реакции k от температуры T

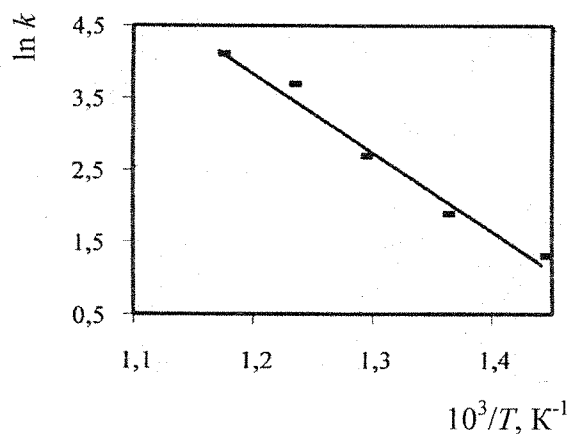


Рис. 5. График в координатах $\ln k - 10^3/T$

Химическими анализами установлено, что в температурном диапазоне 693-853 К реакция (2) идет количественно, с выходом до 99,5 %, при этом смесь продуктов при большом избытке железа имеет мольное отношение $FeS:FeF_2$ близкое к 1:3.

Серу анализировали весовым методом в виде $BaSO_4$, фтор-ион определяли ацидиметрическим титрованием $AlCl_3$.

При избытке SF_6 и при температуре выше 853 К наблюдается преимущественное образование FeF_n , а сера в элементарном виде конденсируется на холодных частях реактора. Мольное отношение $FeS:FeF_n$ сдвигается до 1:15, что подтверждается данными химического и рентгенографического анализов.

Таким образом, подтверждены термодинамические расчеты о возможности хода реакции SF_6 с железом при 693-853 К по уравнению (2), при температуре более 853 К с образованием элементарной серы по уравнению (3).

Литература

1. Cady G.H. // Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 1960. V.2. P.105.
2. Artur M.A. // Bull.Soc.France.Electriciens. 1962. V.3. P.514.
3. Roberts H.L. // Quart.Rev. 1960. V.15. P.30.
4. Cowen H.C., Riding F., Warhust E. // J. Chem.Soc. 1953. P.4168
5. Opalowsky A.A., Lobkov E.U. // J.Fluorine Chem. 1973 V.2. P.349.
6. Nickless G. // Inorganic Sulphur Chemistry, EPC. Amsterdam - London - New York, 1968 P.419.
7. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. - М.: ИЛ, 1956. Т.1. С.81.

УДК 661.094.402.661.865+66.094.2:546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ РЗЭ И ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА ИЗ ФТОРИДНОЙ СМЕСИ

В.М. Малютина, А.И. Соловьев, Ю.М. Максимов*

ФГУП "Сибирский химический комбинат",
*Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Показана целесообразность производства неразделенных фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы фторированием элементарным фтором оксидных смесей, получаемых при переработке рудных концентратов. Изучена кинетика этого процесса. Определены энергия активации и константа скорости реакции, составившие 64,0 кДж/моль и 0,147 мин⁻¹ соответственно. В реакторе с неподвижным слоем наработаны опытные партии фторидной смеси РЗЭ, по качеству превосходящие