

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е.О., Габараев Б.А., Орлов В.В., Филин А.И. Опытномонстрационный реактор БРЕСТ // Энергия (экономика, техника, экология). – 2003. – № 8. – С. 25–30.
2. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосолоевой ядерный реактор. – М.: Атомиздат, 1978. – 136 с.
3. Закиров Р.Я., Прусаков В.Н. Роль электрохимии в переработке топливной композиции жидкосолоевого ядерного реактора. – М.: 1998. – 25 с. – (Препринт РАН. РИЦ “Курчатовский институт”, № ИАЭ-6061/13).
4. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Ковалев С.В., Попадейкин М.В. Обоснование процесса фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора «БРЕСТ» элементным фтором // Промышленная теплотехника. – 2002. – Т. 24. – № 2–3. – С. 116–121.
5. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Ковалев С.В., Попадейкин М.В. Термодинамические особенности процессов фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора «БРЕСТ» // Промышленная теплотехника. – 2002. – Т. 24. – № 2–3. – С. 110–115.
6. Никитин И.В. Плазмохимические реакции фтора и фторидов. // Успехи химии. – 1982. – Т. 70. – № 1. – С. 57–71.
7. Панкратов А.В. Химия фторидов азота. – М.: Химия, 1973. – 264 с.
8. Мамян С.С., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов металлов из галогенидов в режиме горения. – Черногловка, 1978. – 21 с. – (Препринт АН СССР. Ин-т химической физики; № Т-15767).
9. Алексеев А.В., Никитин И.В. Жидкие и твердые химические ракетные топлива // II Всес. симп. по плазмохимии: Тез. докл. – Рига: Саласпилс, 1975. – Т. 2. – С. 166.
10. Использование плазмы в химических процессах / Под ред. Р. Баддур, Р. Тимминс. – М.: Мир, 1970. – 201 с.
11. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. – Л.: Химия, 1983. – 318 с.
12. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
13. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 622 с.
14. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин и др. – М.: Атомиздат, 1964. – 398 с.

УДК 661.878

ТЕРМОДИНАМИКА ФТОРИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ФТОРОМ

Т.И. Гузеева, А.С. Левшанов, Ф.В. Макаров, В.А. Красильников, С.А. Сосновский

Томский политехнический университет, г. Томск
E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты термодинамического анализа фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама элементным фтором. Установлено, что в диапазоне температур 298...1400 К кроме образования гексафторида вольфрама велика термодинамическая вероятность образования SF_6 и C_2F_6 . Определены температурные интервалы образования трифторида кобальта и атомарного фтора. Рассчитаны равновесные концентрации продуктов фторирования твердых сплавов $WC(Co)$ элементным фтором при 298...4000 К.

Введение

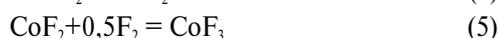
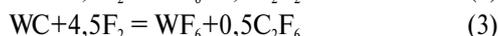
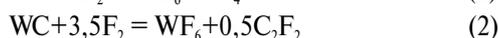
Разработка эффективной технологии переработки отходов тугоплавких металлов, в частности вольфрама и твердых сплавов на его основе имеет первостепенное значение для России. Переработка металлических отходов вольфрама методом фторирования элементным фтором имеет существенные преимущества перед традиционной технологией, основанной на растворении этих отходов кислотами, получении искусственного шеелита и дальнейшей переработке его с промышленными концентратами [1] не только в виде сокращения числа стадий, расхода реагентов и энергетических затрат, но и в получении продукта — гексафторида вольфрама. Гексафторид вольфрама используется в газофторидной металлургии, одной из самых перспективных технологий производства изделий из тугоплавких металлов, главными достоинствами которой является малая энергоемкость и универсальность. Восстановлением WF_6 водородом можно получать порошки, покрытия и компактные изделия из вольфрама [2].

Фторирование твердых сплавов на основе карбида вольфрама элементным фтором осложняется тем, что в его составе присутствуют значительные количества углерода и кобальта, которые могут оказывать существенное влияние на процесс.

Для определения возможных продуктов, образующихся в процессе фторирования, был проведен термодинамический анализ системы $W - C - Co - F$ с использованием метода высокотемпературных составляющих [3] энтальпии и энтропии в температурном интервале 298...1400 К и по программе «Тетра» в диапазоне температур 298...4000 К. Использование двух методов расчета позволяет более точно оценить рассматриваемую систему.

Основные результаты

При фторировании отходов твердых сплавов, содержащих карбид вольфрама и кобальт в качестве связующего, возможно протекание следующих реакций:



Расчет значений энергий Гиббса и констант равновесия реакций (1–4) в зависимости от температуры проводили с использованием значений высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии, а для реакции (5), из-за отсутствия в литературе зависимостей удельной теплоемкости от температуры, эти величины определяли по первому приближению Улиха [3].

$$\lg K_{p,T} = \frac{-\Delta G_T^\circ}{2,3RT}, \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ T,$$

$$\Delta H_T^\circ = n_i \sum \Delta H_{298\text{прод}}^\circ + n_i \sum \Delta H_{298\text{исх}}^\circ + [n_i \sum (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{\text{прод}} - n_i \sum (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{\text{исх}}],$$

$$\Delta S_T^\circ = n_i \sum \Delta S_{298\text{прод}}^\circ + n_i \sum \Delta S_{298\text{исх}}^\circ + [n_i \sum (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{прод}} - n_i \sum (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{исх}}].$$

Для расчета использовали значения термодинамических параметров энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии и их высокотемпературных составляющих из справочной литературы [3–5].

Результаты расчета энергий Гиббса и констант равновесия реакций в температурном интервале 298...1400 К приведены в табл. 1.

Данные термодинамических расчетов показывают, что реакции (1–5) сильно экзотермичны и их равновесие необратимо сдвинуто в сторону образования продуктов реакции – соответствующих фторидов вольфрама, углерода и кобальта. Согласно расчету с ростом температуры значения энергий Гиббса увеличиваются, а констант равновесия уменьшаются, но остаются достаточно высокими для протекания процесса в прямом направлении. С точки зрения термодинамики, наиболее вероятными являются реакции (1) и (3), где наряду с гексафторидом вольфрама образуются тетрафторметан и гексафторэтан.

Для процесса фторирования элементарным фтором твердого сплава с содержанием основных компонентов: WC – 94 мас. % и Co – 6 мас. % и давления в системе 0,1 МПа для температур 298...4000 К был проведен расчет равновесных концентраций компонентов реакций по программе «Тегга» с использованием основной базы термодинамических параметров. Расчет проводился на 1 моль твердого сплава. Результаты представлены на рис. 1, 2.

Выбор столь широкого температурного интервала для термодинамического расчета определяется физической сущностью данного процесса. Известно, что теоретические температуры фторирования металлов и оксидов составляют несколько тысяч градусов и определяются значениями энтальпий реакции и фазовых переходов продуктов реакции. При фторировании больших навесок в

слое продукта могут создаваться квазиadiaбатические условия теплообмена, и, следовательно, развиваться экстремально высокие температуры.

Таблица 1. Результаты расчета значений энергий Гиббса для реакций (1–5) в зависимости от температуры

Температура, К	Энтальпия, $-\Delta H_T^\circ$, кДж/моль	Энтропия, ΔS_T° , Дж/(моль·К)	Энергия Гиббса, ΔG_T° , кДж/моль
WC+5F₂=WF₆+CF₄			
298	2614,160	446,930	2480,98
400	2614,007	467,620	2426,96
600	2612,348	455,830	2338,85
800	2609,697	452,165	2247,97
1000	2606,660	450,422	2156,24
1200	2603,325	445,562	2068,65
1400	2600,650	443,433	1979,85
WC+3,5F₂=WF₆+0,5C₂F₂			
298	1775,310	281,360	1691,465
400	1773,910	298,431	1654,538
600	1771,189	284,522	1600,475
800	1768,624	280,922	1543,886
1000	1766,163	279,266	1486,897
1200	1763,841	275,747	1432,944
1400	1761,825	274,270	1377,847
WC+4,5F₂=WF₆+0,5C₂F₆			
298	2354,810	440,830	2223,443
400	2353,913	459,392	2170,156
600	2351,027	445,199	2083,907
800	2347,486	440,267	1995,272
1000	2343,766	437,552	1906,214
1200	2340,074	432,414	1821,177
1400	2336,700	429,885	1734,861
Co+F₂=CoF₂			
298	665,000	151,440	609,871
400	653,478	160,976	589,088
600	650,223	170,532	547,904
800	647,600	174,045	508,424
1000	645,258	173,586	471,672
1200	643,700	170,372	439,367
1400	644,090	166,630	410,808
CoF₂+0,5F₂=CoF₃			
298	118,890	-89,107	145,443
400	-	-	154,532
600	-	-	172,354
800	-	-	190,176
1000	-	-	207,997
1200	-	-	225,818
1400	-	-	243,640

В системе W – C – F (рис. 3), образующийся WF₆, устойчив практически до 2500 К. Затем в равновесной газовой смеси появляются продукты термического разложения WF₆ – WF₅, WF₄, WF₃, содержание которых представлено кривыми, имеющими максимумы в области 2800...3000, 3200...3500 и 3800...4000 К, соответственно. Выше 4000 К в равновесной смеси начинают доминировать монофторид вольфрама и вольфрам. В зависимости от температуры изменяется и содержание фтороуглеродов: так, при 3000 К возможно существование CF₃, при 3200 К – CF₂, а при T>4000 К появляется фаза C и C₂.

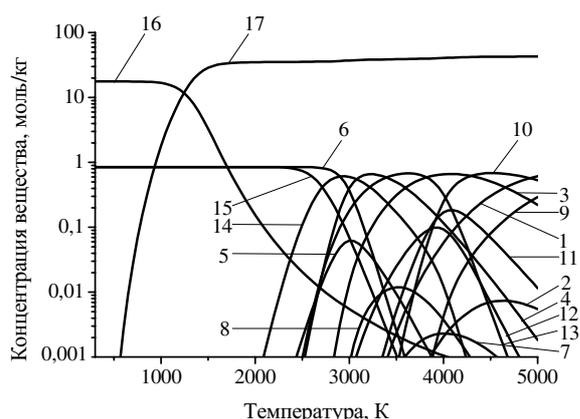


Рис. 1. Зависимость концентрации веществ, образующихся в условиях равновесия в системе W – C – F от температуры. Вещества: 1) C; 2) C₂; 3) CF; 4) CF₂; 5) CF₃; 6) CF₄; 7) C₃F; 8) C₂F₂; 9) W; 10) WF; 11) WF₂; 12) WF₃; 13) WF₄; 14) WF₅; 15) WF₆; 16) F₂; 17) F

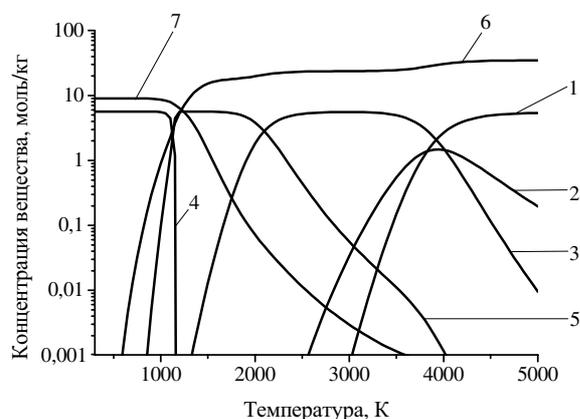
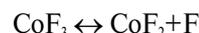
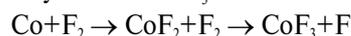


Рис. 2. Зависимость концентрации веществ, образующихся в условиях равновесия в системе Co – F, от температуры. Вещества: 1) Co; 2) CoF; 3) CoF₂; 4) CoF₃(k); 5) CoF₃(r); 6) F; 7) F₂

Из кривых зависимостей равновесных составов соединений в системе Co – F (рис. 2), наряду с основными температурными пределами существования соединений CoF₂ и CoF₃, очень полезной является информация об устойчивом присутствии в данной системе атомарного фтора. Дифторид кобальта, согласно расчету, является термически устойчивым до температуры 3500 К. Предельной расчетной температурой существования CoF₃ является 1000 К, хотя по данным [6, 7], в реальных условиях это соединение устойчиво только до температуры 600...650 К.

Присутствие атомарного фтора в данной системе может указывать на существование подвижного равновесия с участием CoF₃:



Согласно термодинамическим расчетам, генерация атомарного фтора в системе Co – F может происходить при температурах до 1000 К.

Наличие конкурирующих процессов фторирования между основными составляющими твердого сплава W и Co в замкнутой системе определяет сложный равновесный состав продуктов. С точки зрения термодинамики при более низких температурах доминирует образование простых бинарных фторидов.

Выводы

1. Термодинамический анализ системы W – C – Co – F показал, что в равновесной смеси в низкотемпературной области (до 1400 К) содержатся бинарные низшие и высшие фториды вольфрама, фториды углерода.
2. В высокотемпературной области высшие фториды вольфрама разлагаются с образованием три-, ди-, и монофторида вольфрама, разложение фторидов углерода протекает ступенчато с образованием свободных радикалов типа CF_n, где n=1...3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. *Металлургия редких металлов* – М.: Metallurgy, 1978. – 293 с.
2. Королев Ю.М., Столяров В.И. *Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом*. – М.: Metallurgy, 1985. – 158 с.
3. Киреев В.А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
4. Yokakawa H. *Tables of thermodynamics properties of inorganic compounds* // J. National Chem. Labor. Industry. – 1988. – V. 83. – P. 27–121.
5. *Основные свойства неорганических фторидов*. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина – М.: Атомиздат, 1976. – 380 с.
6. Легасов В.А. Термокаталитическая генерация атомарного фтора // *Вестник АН СССР*. – 1976. – № 12. – С. 3–12.
7. Ягодин Г.А., Раков Э.Г., Хаустов С.В., Ковалев С.Ю. Каталитический синтез пентафторида хрома // *Ж. неорган. химии*. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 832–834.