DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-33-42

КОРОТКИЙ ФТОРИДНЫЙ ЦИКЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

© 2020 г. Ю.М. Королев, А.Н. Тимофеев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

АО «Композит», г. Королев

Статья поступила в редакцию 26.03.20 г., доработана 16.04.20 г., подписана в печать 25.06.20 г.

Аннотация: Установлено, что при электрохимическом растворении вольфрамового анода в расплаве кислых фторидов щелочных металлов (K,Na)H₂F₃ и фтористого водорода при температуре *t* ~ 37 °С выделяющийся атомарный фтор полностью реагирует с вольфрамом с образованием гексафторида вольфрама (WF₆). Последний растворяется в расплаве, образуя комплексные соединения (K,Na)₂WF₈ и (K,Na)WF₇, что сопровождается повышением температуры плавления электролита. Добавка до 23 мол.% LiF и насыщение электролита WF₆ снижают температуру его плавления ниже 18 °C, что позволяет в электрохимическом процессе при $t = 35 \div 40$ °C и анодной плотности тока 0,3-0,5 А/см² получить одновременно газообразные WF₆ на аноде и Н2 на катоде. При газофазном осаждении вольфрама из полученной газообразной смеси со стехиометрическим соотношением компонентов формируются плотные слои при t = 550 ÷ 600 °C, а полученный НF улавливается электролитом и используется для получения смеси WF₆ + H₂, обеспечивая кругооборот реагентов и отсутствие складируемых отходов. На основе полученных результатов представлен короткий фторидный цикл в технологии вольфрама, основанный на двух операциях: электрохимическом синтезе газообразной смеси WF₆ + H₂ в электролизере с насыпным анодом из фрагментов металлического вольфрама и восстановлении WF₆ водородом с улавливанием образующегося HF, позволяющий сократить цепочку технологических аппаратов в цикле почти в 2 раза при соответствующем уменьшении капиталовложений и значительном снижении производственных затрат. Приведена аппаратурно-технологическая схема производственной цепочки для экологически чистого получения вольфрамовой продукции производительностью ~48,5 т/год, которую можно тиражировать и модифицировать для выпуска необходимых изделий.

Ключевые слова: вольфрам, фтор, фторирование, гексафторид вольфрама, водород, восстановление, фтористый водород, комплексные фториды щелочных металлов, электрохимическое растворение, кругооборот реагентов, экологическая безопасность, вольфрамовые изделия, производительность, энергозатраты, себестоимость.

Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., президент Науч.-техн. ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, первый зам. ген. директора АО «Композит»

(141079, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: *Королев Ю.М., Тимофеев А.Н.* Короткий фторидный цикл в технологии вольфрама. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 5. C. 33–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-33-42.

Short fluoride cycle in tungsten technology

Yu.M. Korolev, A.N. Timofeev

Scientific-Technical Association «Powder metallurgy», Moscow

JSC «Kompozite», Moscow

Received 26.03.2020, revised 16.04.2020, accepted for publication 25.06.2020

Abstract: It was found that when the tungsten anode is electrochemically dissolved in a melt of acidic alkali metal fluorides (K,Na)H₂F₃ and hydrogen fluoride at $t \sim 37$ °C, the resulting atomic fluorine reacts completely with tungsten to form tungsten hexafluoride (WF₆). The latter dissolves in the melt to form complex compounds (K,Na)₂WF₈ and (K,Na)WF₇, which is accompanied by an increase in the melting electrolyte point. Adding up to 23 mol.% LiF and WF₆ electrolyte saturation lower the electrolyte melting point below 18 °C making it possible to obtain simultaneously gaseous WF₆ at the anode and H₂ at the cathode in an electrochemical process at t = 35+40 °C and an anode current density of 0.3–0.5 A/cm². During gas-phase deposition of tungsten, dense layers are formed from the resulting gas-containing mixture with a stoichiometric ratio of components at t = 550+600 °C, and the resulting HF is captured by an electrolyte and used to produce a mixture of WF₆ + H₂, ensuring the circulation of reagents and the absence of stored waste. A short fluoride cycle in the tungsten technology is presented based on the results obtained. It uses two operations: electrochemical synthesis of the WF₆ + H₂ gaseous mixture in an electrolyzer with a bulk anode made of metal tungsten fragments, and WF₆ reduction by hydrogen with capture the resulting HF. This cycle reduces the chain of process units in the cycle by almost 2 times with a corresponding investment reduction and significant production cost saving. The paper provides process flow diagram of the production chain for environmentally friendly tungsten production with a capacity of \sim 48.5 tons per year, which can be replicated and modified to produce the necessary products.

Keywords: tungsten, fluorine, fluorination, tungsten hexafluoride, hydrogen, reduction, hydrogen fluoride, complex alkali metal fluorides, electrochemical dissolution, reagent cycle, ecological safety, tungsten products, productivity, energy consumption, cost.

Korolev Yu.M. - Dr. Sci. (Eng.), prof., president of Scientific-Technical Association «Powder metallurgy»

(105005, Russia, Moscow, Second Bauman str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Timofeev A.N. - Dr. Sci. (Eng.), first deputy of general director of JSC «Kompozite»

(141079, Russia, Moscow region, Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: a_timofeev@mail.ru.

For citation: Korolev Yu.M., Timofeev A.N. Short fluoride cycle in tungsten technology. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2020. No. 5. P. 33–42 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-33-42.

Введение

Наиболее перспективным направлением модернизации производства вольфрама является использование фторидного передела [1—3], который основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении:

— электрохимическое разложение HF в расплаве (K,Na)HF₂ + HF при температуре $t = 40 \div 50$ °C с раздельным выделением фтора и водорода:

$$2HF_{\text{жидк}} = F_{2 \text{ ras}} + H_{2 \text{ ras}};$$

— фторирование вольфрамового порошка или отходов фтором при $t = 300 \div 400$ °C с конденсацией образовавшегося гексафторида вольфрама (WF₆) при $t = 2,5 \div 3,0$ °C:

$$W_{TB} + 3F_{2 ra3} = WF_{6 ra3};$$

— восстановление газообразного WF_6 водородом при стехиометрическом соотношении компонентов на поверхности подложки с $t = 580 \div 600$ °C:

$$WF_{6 ra3} + 3H_{2 ra3} = W_{TB} + 6HF_{ra3}$$

обеспечивающее получение плотных изделий из вольфрама заданной формы.

Взаимные связи между этими процессами по-казаны на рис. 1.

Аппаратурно-технологическая схема для промышленной реализации описанного передела представлена на рис. 2 [1], где показаны конструкции используемых аппаратов, технологические параметры и газовые потоки, обеспечивающие экологическую безопасность процесса.

В электрохимическом реакторе (ЭХР) осуществляется электролиз расплава (K,Na)HF₂ + HF. Фтористый водород под действием постоянного электрического тока при $t = 40 \div 50$ °C и напряжении 10—12 В разлагается на водород, выделяющийся на стальном катоде, и фтор, выделяющийся на угольном аноде. Фтор поступает на фторирование вольфрама, загруженного в лодки, помещенные в цилиндрические реакторы из никеля Ø360 мм и длиной 1 м. Образующийся гексафторид вольфрама (WF₆) конденсируется в жидком виде при t = $= 2,5 \div 3,0$ °C в теплообменнике из нержавеющей стали с 7 трубами Ø80 мм и длиной 800 мм. Для достижения высокой эффективности процесс фторирования проводится в две стадии с проме-



Рис. 1. Экологически чистая фторидная схема получения плотных вольфрамовых изделий из порошка и металлических отходов [1]

Fig. 1. Environmentally friendly fluoride scheme for obtaining dense tungsten compounds from powder and metal waste [1]

Металлургия редких и благородных металлов



Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплотдачи Ø360 мм с 5 ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 4,5 кг/ч Fig. 2. Process flow and instrumentation diagram of the fluoride process stage in the tungsten technology for the ftorator

with a developed heat transfer surface of Ø360 mm with 5 tiers of boats with tungsten at fluorine flow rate 4.5 kg/h

жуточной конденсацией WF_6 между ними, что обеспечивает минимальные выбросы газов в вентиляцию [1, 4]. Сконденсированный WF_6 передается на восстановление водородом, генерируемым в ЭХР.

Процесс восстановления WF₆ водородом на нагретой поверхности осуществляется при стехиометрическом соотношении компонентов [1, 5]. Сначала происходит целевое осаждение плотного слоя вольфрама на подложках заданной формы при t == 580÷600 °С для получения требуемых изделий, при этом газовая смесь проходит через несколько последовательно соединенных аппаратов до достижения полноты использования реагентов ~90 %. С целью достижения более полного реагирования компонентов газовая смесь после целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат с температурой реакционной поверхности ~800 °С, где полнота реагирования компонентов достигает >99 %. Полученный при восстановлении фтористый водород (HF) направляется в ЭХР для поглощения электролитом, а затем для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот используемых реагентов [1—3].

В цикл входят металлический порошок и отходы, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из плотного вольфрама. Работающий цикл не требует расхода реагентов (необходимо лишь восполнение потерь) и не создает складируемых отходов [1].

Непрерывная работа описанного технологического цикла при потреблении в ЭХР электрического тока силой 6900 А позволяет фторировать ~58 т/год вольфрама и выпускать ~48,5 т/год готовой продукции при соблюдении всех экологических требований, обеспечивая одновременно расширение номенклатуры и повышение качества продукции, а также снижение ее себестоимости [1]. Для увеличения производительности цепочка технологических аппаратов может тиражироваться и модифицироваться под выпуск необходимой продукции. В литературе описано получение продукции из вольфрама как широкого применения (прутков, пластин, труб, тиглей), так и уникальных изделий разнообразных форм и размеров, которые затруднительно или невозможно изготовить существующими методами [6—21]. Подробное описание физико-химических основ обсуждаемых процессов представлено в монографии [22].

Несмотря на очевидные преимущества новой технологии производства вольфрамовой продукции по сравнению с существующей и накопленный опыт использования аналогичных процессов в производстве урана [23, 24], принятие решений о модернизации действующих производств тормозится из-за консервативной осторожности, возникающей в связи с наличием в цикле фтора.

Поэтому настоящая работа направлена на упрощение описанного цикла за счет синтеза WF_6 на вольфрамовом аноде ЭХР в результате взаимодействия выделяющегося атомарного фтора с вольфрамом. В этом случае исключаются из цикла получение фтора, аппараты фторирования вольфрама и конденсации WF_6 .

Методика исследований

Для исследований использовали электролизер, показанный на рис. 3.

Корпус электролизера 1, выполненный из нержавеющей стали в виде цилиндра Ø100 мм и высотой 100 мм, являлся катодом электрохимической ячейки. В качестве анода 6 применялись вольфрамовые прутки Ø3,5 или 8 мм, укрепленные на крышке 3 по оси электролизера в сальниковом уплотнении 5, допускающем их вертикальное перемещение. Для предотвращения короткого замыкания при опускании анода на дне элетролизера размещалась прокладка 2 из фторопласта. Электролит состоял из расплава солей КНF₂, NaHF₂ и HF. Герметичность электролизера обеспечивалась прокладкой 9 из фторокаучука. До начала процесса электролизер подогревался электроплиткой, а после начала электролиза температура поддерживалась за счет выделяющегося при электролизе тепла. В ряде экспериментов для поддержания требуемой температуры использовали воздушное охлаждение.

На первом этапе определялась полнота взаимодействия выделяющегося на аноде атомарного фтора с вольфрамом, так как присутствие в образующемся WF₆ непрореагировавшего газообразного



Рис. 3. Электролизер для синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$

1 – корпус; *2* – донная электроизолирующая прокладка;

3 — крышка: *4* — патрубок для выхода водорода:

5 – электроизолирующее уплотнение; 6 – вольфрамовый анод;

7 – патрубок для выхода фтора; 8 – перегородка между катодным и анодным пространствами; 9 – прокладка; 10 – электролит

Fig. 3. Electrolyzer for $WF_6 + H_2$ gaseous mixture synthesis *I* – body; *2* – bottom electrically-insulating gasket; *3* – cover; *4* – hydrogen outlet pipe; *5* – electrically-insulating seal; *6* – tungsten anode; *7* – fluorine outlet pipe; *8* – partition separating cathode and anode spaces; *9* – gasket; *10* – electrolyte

фтора может приводить к хлопкам при смешении с водородом. В этих экспериментах на крышке электролизера присутствовала герметично приваренная концентрическая перегородка 8, нижний край которой погружался в расплавленный электролит, обеспечивая разделение катодного и анодного пространств электролизера. При неполном взаимодействии атомарного фтора с вольфрамовым анодом газообразный фтор должен выделяться в анодное пространство электролизера и выходить из него через патрубок 7. Для обнаружения фтора в анодном газе использовали полоски фильтрованной бумаги, смоченной водным раствором KJ. При контакте фтора с KJ происходит реакция

$$2KJ + F_2 = 2KF + J_2,$$

которая сопровождается характерным окрашиванием тестовой полоски в бурый цвет [23]. Многократные испытания анодного газа в процессе электролиза при различных условиях показали отсутствие элементарного фтора в нем, что свидетельствует о полном взаимодействии выделяющегося на аноде фтора с вольфрамом, которое сопровождается образованием WF₆. Однако получаемый WF_6 не выделялся из расплавленного электролита в газообразном виде, а взаимодействовал с фторидами калия и натрия, образуя комплексные соединения по реакциям [25—27]:

> $KF + WF_6 = KWF_7$, $NaF + WF_6 = NaWF_7$.

Очевидно, что выделение газообразного WF_6 возможно только после превращения основной массы фторидов калия и натрия в комплексное соединение (K,Na)WF₇, но при этом повышается температура плавления электролита.

Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием электролита на основе (0,5KF + 0,5NaF)HF с добавкой LiF, который снижает температуру плавления электролита и повышает его электропроводность [28, 29]. Электролит дополнительно подпитывался фтористым водородом. Далее выполнялся электролиз с образованием WF₆, а затем комплексных соединений KWF₇ и NaWF₇. После многократного повторения описанных циклов был получен электролит, содержащий 2,45 моль (K,Na)F [30,8 мол.%] + 1,0 моль LiF [12,6 мол.%] + 2,18 моль WF₆ [27,4 мол.%] + + 2,32 моль HF [29,2 мол.%]. Его формульный состав приведен в таблице (строка 1, левый столбец). Электрический ток через электролит проходил при температуре 18 °С, что свидетельствует о наличии в нем жидкой фазы, т.е. температура его плавления находится ниже 18 °С. Этот электролит был использован в эксперименте по электрохимическому синтезу газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла, который осуществлялся на установке, схематически показанной на рис. 4.

Газовая смесь из электролизера 1 по трубопроводу 2 поступала внутрь медной трубки-подложки 3 (\emptyset 6×1 мм, длина 700 мм), обогреваемой снаружи электрической печью 4 с длиной зоны нагрева 250 мм. Температура измерялась термопарой, привязанной к трубке снаружи. Восстановление WF₆ водородом происходило на внутренней поверхности медной трубки и сопровождалось осаждением на ней слоя металлического вольфрама 5.

После этого электролит дополнительно насыщался WF_6 до формульного состава, приведенного в таблице (строка *1*, правый столбец), и снова использовался для электрохимического синтеза смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла. Основные параметры и результаты электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением полученного WF_6 водородом до металла приведены в таблице.



Рис. 4. Установка для электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 водородом до металла

1 – электролизер; 2 – трубопровод; 3 – медная трубка-подложка; 4 – электрическая печь; 5 – слой осажденного вольфрама

Fig. 4. Unit for electrochemical synthesis of $WF_6 + H_2$ gaseous mixture with subsequent WF_6 reduction by hydrogen to metal I – electrolyzer; 2 – pipeline; 3 – copper pipe-substrate; 4 – electric furnace; 5 – deposited tungsten layer

Параметры и результаты электрохимического синтеза газообразной смес
и $\rm WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением $\rm WF_6$ до метал
ла

Parameters and results of $WF_6 + H_2$ gaseous mixture electrochemical synthesis with subsequent WF_6 reduction to metal

1	Формульный состав электролита, моль	2,18 (K,Na)WF ₇ 0,27 (K,Na)H ₂ F ₃ 1,0 LiHF ₂ 0,78 HF	2,34 (K,Na)WF ₇ 0,11 (K,Na)H ₂ F ₃ 1,0 LiHF ₂ 2,79 HF
2	Содержание НГ, мол.%	18	45
3	Насыщение электролита WF ₆ , %	89	95,5
4	Температура электролиза, °С	38 ± 4	37 ± 1
5	Напряжение, В	$7,2\pm0,5$	7,8
6	Сила электрического тока, А	$1,2 \pm 0,2$	2,0
7	Время процесса, ч	8,0	4,5
	Диаметр, мм:		
8	анода	3,5	8,0
9	катода	100	100
10	Высота расплава, мм	44	48
	Плотность тока, А/см ² :		
11	анодная	0,51	0,34
12	катодная	0,01	0,01
13	Температура восстановления WF ₆ водородом, °C	570 ± 4	550 ± 5
14	Убыль массы электролита, г (за процесс/за 1 ч)	13,9/1,7	20,7/4,6
15	Масса осажденного вольфрама, г (за процесс)	2,8	3,4
16	Масса полученного WF ₆ , г (за процесс/за 1 ч)	16,0/2,0	15,0/3,3
17	Доля WF ₆ , % (в расплаве / в газовой фазе)	72/28	54/46
18	Масса испарившегося HF, г (за процесс/за 1 ч)	9,5/1,2	13,8/3,0

Обсуждение результатов

Как следует из таблицы, электрохимическое растворение вольфрамового анода в расплаве комплексных фторидов щелочных металлов и фтористого водорода сопровождается выделением из расплава газообразных WF₆ и H₂, которые затем взаимодействуют при $t = 550 \div 570$ °C с выделением металлического вольфрама. После разрезки медной подложки с вольфрамовым осадком на мерные отрезки и растворения меди в азотной кислоте были получены вольфрамовые трубочки диаметром 4 мм и длиной 20 мм с толщиной стенки 0,1—0,3 мм. Измерение плотности осадка и его рентгенофазовые исследования показали, что он является чистым вольфрамом с плотностью, близкой к теоретической.

При степени насыщения электролита гексафторидом вольфрама, равной 89 %, только 28 % образовавшегося WF₆ переходит в газовую фазу, а при повышении степени насыщения электролита до 95,5 % доля WF₆, переходящего в газовую фазу, увеличивается до 46 %. Из этого следует, что при полном насыщении электролита весь образующийся WF₆ вместе с водородом будет выходить из расплава. В газовой фазе будет постоянное соотношение компонентов H₂/WF₆ = = 3, что необходимо для эффективного и экологически чистого осуществления процесса восстановления [5].

Одновременно с образованием H_2 и WF_6 в электрохимическом реакторе происходит испарение «свободного» HF (в таблице строка *18*), интенсивность которого, согласно закону Рауля, пропорциональна его содержанию в электролите (строка 2). Это не создает непреодолимых трудностей для промышленной реализации процесса, так как испарившийся НF проходит через аппараты восстановления, смешивается с образующимся HF и поглощается электролитом. Наличие повышенного содержания HF в газовой смеси при восстановлении WF₆ водородом ведет к снижению скорости осаждения вольфрама за счет уменьшения концентрации реагирующих компонентов, но одновременно позволяет повысить температуру процесса (без ухудшения качества осажденного вольфрама), что ведет к увеличению скорости осаждения вольфрама.

В процессе насыщения электролита WF₆ его электрохимический синтез проводился при температуре ~32 °С и содержании «свободного» НF, равном ~1 %. В этом случае скорость испарения НF составляла <0,1 г/ч. Увеличение диаметра анода до 30 мм и высоты расплавленного электролита до 72 мм при полном его насыщении и анодной плотности тока ~0,3 A/см² позволяет получать ~17 г/ч (0,057 моль/ч) $\rm WF_6$ и 0,171 моль/ч $\rm H_2$ при той же скорости испарения HF ~ 0,1 г/ч (0,005 моль/ч). Образующаяся газовая смесь содержит (мол.%): WF₆ (24,5), H₂ (73,5) и HF (2,0), что является желаемым результатом. Это дает основание рекомендовать для практического использования следующий состав электролита (мол.%): КWF₇ (38) + + NaWF₇ (38) + LiHF₂ (22) + HF (2). Плотность такого электролита составляет ~3 г/см³.

Для промышленной реализации описанного процесса целесообразно использовать электролизер с насыпным анодом, показанным на рис. 5 [30], который представляет собой конус из фрагментов металлического вольфрама размерами 3—30 мм, полученных измельчением отходов или специально приготовленных для этого. Такой анод имеет большую поверхность растворения вольфрама и меньшую вероятность пассивации пузырьками выделяющегося газа.

Для синтеза газовой смеси в том количестве, которое требуется согласно рис. 2, насыпной анод должен иметь основание конуса \emptyset 1,2 м, высоту ~0,6 м и массу ~2,2 т. Размеры электролизера должны быть: \emptyset 1,5 м и высота ~0,9 м (без учета устройства для дозагрузки вольфрама), масса электролита в нем равна ~3 т. Подобно показанному на рис. 2, в электролизере между катодом и корпусом необходимо предусмотреть газоход для прохождения газовой смеси после довосстановления WF₆ водородом, чтобы улавливать образовавшийся HF и непрореагировавший WF₆. Аппаратурно-технологическая схема короткого фторидного цикла в технологии вольфрама с такой же производительностью, как на рис. 2, показана на рис. 5. Он состоит из электрохимического синтеза газообразной смеси WF₆ + H₂ стехиометрического состава в результате растворения насыпного вольфрамового анода в расплаве, содержащем (мол.%): KWF₇ (38) + NaWF₇ (38) + LiHF₂ (22) + + НГ (2), и газофазного осаждения из полученной смеси полуфабрикатов и готовых изделий из плотного вольфрама. Образующийся в результате HF возвращается в электролизер для синтеза $WF_6 \mu H_2$, т.е. (так же, как и на рис. 2) происходит кругооборот используемых реагентов, выполняются экологические нормы, и в вентиляцию поступает небольшое количество (<1 г/ч) вредных веществ, что не может привести к превышению ПДК в выходящих газах [31].

При возникновении аварийных ситуаций процесс является практически безопасным для операторов, так как при выключении электропитания электролизера выделение WF₆ прекращается.

Для продувки аппаратов восстановления до и после процессов осаждения вольфрама используется водород из баллонов (дополнительный источник), который затем целесообразно направить в аппарат довосстановления WF₆. Это способствует повышению полноты восстановления WF₆, но одновременно увеличивает поток водорода, выходящий из электролизера и уносящий с собой HF и WF₆. Поэтому газы, выходящие из газохода электролизера, после поглощения HF и WF₆, необходимо направить в конденсатор объемом ~10 л, охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO₂) до температуры -78 °С. Равновесное давление паров HF и WF₆ при этой температуре равно 0,6 и 0,06 кПа соответственно [26, 28], что обеспечивает практически полную их конденсацию. Их выделение в вентиляцию (<1 г/ч) не может привести к превышению ПДК. Сконденсированный при этой температуре продукт необходимо испарить и направить в аппарат довосстановления WF₆ одновременно с водородом после продувки аппаратов целевого осаждения вольфрама.

Улавливание HF и WF₆ из газов, направляемых в вентиляцию, может также осуществляться сорбцией на гранулированном NaF при t = 60÷ ÷70 °C. Полученный продукт можно использовать при плановой замене электролита.



Известия вузов. Цветная металлургия • 5 • 2020

Рис. 5. Аппаратурно-технологическая схема короткого фторидного цикла в технологии вольфрама

с производительностью 6,6 кг/ч

Fig. 5. Process flow and instrumentation diagram of the short fluoride cycle in tungsten technology with a capacity of 6.6 kg/h

 $\alpha = 99.7\%$ $\alpha = 91.0\%$ $\alpha = 88.9\%$ $\alpha = 85.6\%$ $\alpha = 79.4\%$

Заключение

Электрохимическое растворение вольфрамового анода в расплаве комплексных фторидов щелочных металлов и фтористого водорода позволяет синтезировать в промышленных масштабах газообразную смесь WF₆ + H₂ стехиометрического

-

состава, предназначенную для производства полуфабрикатов и готовых изделий из плотного вольфрама, что открывает возможность исключить из ранее описанного фторидного передела в технологии вольфрама (см. рис. 2) [1] получение фтора, аппараты фторирования вольфрама и конденсации полученного WF₆. В результате цепочка техноло-

a = 63,8 %

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 5 • 2020

40

гических аппаратов сокращается почти в 2 раза, что, соответственно, уменьшает капиталовложения при создании производства, а также затраты и амортизационные отчисления в себестоимости продукции.

Учитывая, что описанный технологический цикл базируется на относительно низкотемпературных процессах (≤800 °С), прямые затраты электроэнергии на производство 1 кг осажденного вольфрама составляют 18—20 кВт·ч, что значительно меньше по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии [1—3]. Вовлечение в цикл металлических отходов также снижает себестоимость продукции.

Литература/References

1. *Королев Ю.М.* Фторидный передел в технологии вольфрама. М.: Спутник+, 2018. http://www. fluoridetech.ucoz.ru.

Korolev Yu.M. Fluoride conversion in tungsten technology. Moscow: Sputnik+, 2018 (In Russ.).

 Королев Ю.М. Экологически чистый фторидный цикл в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 6. C. 29—41. http://www.fluoridetech.ucoz.ru.

Korolev Yu.M. Environmentally safe fluoride cycle in tungsten technology. Substantiation of the production cycle with fluorine and hydrogen recycle. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 1. P. 44–54. http://www.fluoridetech.ucoz.ru.

- Korolev Yu.M., Levashov E.A. Ecologically clean fluoride conversion — new technology of tungsten production instead powder metallurgy. Proc. 19 Plansee Seminar 2017, Intern. Conf. on refractory metals and hard materials (Austria, Reutte, 29 May-2 June 2017). RC 10/1 — RC 10/19. http://www.fluoridetech.ucoz.ru.
- Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 4. C. 23—33. http://www.fluoridetech.ucoz.ru.

Korolev Yu.M. Optimization of fluorination of tungsten powder with fluorine in a fixed bed reactor with provision of environmental requirement. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 6. P. 544—554. http://www.fluoridetech. ucoz.ru.

5. *Королев Ю.М.* Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс. *Известия вузов. Цветная металлур-гия.* 2015. No. 1. C. 22—27. http://www.fluoridetech. ucoz.ru.

Korolev Yu.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149–154. http://www.fluoridetech.ucoz.ru.

- Neiberlein V.A., Kenworthy N. Report of investigation. US. Bureau of mines. 1959. No. 5539. P. 1–27.
- Reid W.E., Brenner A. Tungsten for high-temperature coating. U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull. 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32–33.
- Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.Al. Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. Proc. Conf. on chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds (USA, Tennesse, Gatlinburg, 12–14 Sept. 1967). P. 303–311.
- Лазарчук В.В., Ледовских А.К., Матвеев А.А., Галата А.А., Мурлышов А.П., Волчков В.С., Синкин И.М. Комплексная безотходная технология получения изделий из металлического вольфрама методом газофазного восстановления. В сб.: Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 7—8 июня 2010 г.). Томск: Изд. ТПУ, 2010. Секц. 3. С. 102.

Lazarchuk V.V., Ledovskikh A.K., Matveev A.A., Galata A.A., Murlyshov A.P., Volchkov V.S., Sinkin I.M. Complex waste-free technology of producing of tungsten objects by gas-phase deposition. In: *Physical and technical problems* of atomic energy and industry: Abstracts of the V Intern. scientific and practical conf. (Tomsk, 7–8 June 2010). Tomsk: Izd. TPU, 2010. Section 3. P. 102 (In Russ.).

- Гузеева Т.И., Андреев Г.Г., Красильников В.А., Макаров Ф.В. Комплексная переработка солей, концентратов, отходов тугоплавких металлов с использованием элементарного фтора. В сб.: Фторидные технологии: Тез. докл. Всеросс. конф. (Томск, 24—26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 47. Guzeeva T.I., Andreev G.G., Krasil'nikov V.A., Makarov F.V. Complex processing of salts, concentrates, wastes of refractory metals with using fluorine. In: Fluoride technology: Abstracts of the all-Russian conf. (Tomsk, 24—26 June 2009). Tomsk: Izd. TPU, 2009. Р. 47 (In Russ.).
- 11. Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H. Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
- 12. Выбыванец В.И., Косухин В.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С. Фторидная технология получения высоко-

чистых вольфрамовых изделий. В сб.: Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 7—8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секц. 3. С. 129.

Vybyvanets V.I., Kosukhin V.V., Cherenkov A.V., Shilkin G.S. Fluoride technology of producing pure tungsten objects. In: *Physical and technical problems of atomic energy and industry*: Abstracts of the V Intern. scientific and practical conf. (Tomsk, 7–8 June 2010) Tomsk: Izd. TPU, 2010. Section 3. P. 129 (In Russ.).

- Shroff A.M., Deival G. Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum. *High Temp. High Press.* 1971. Vol. 3. P. 695–712.
- Heestand R.L., Leitten C.F. Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process. *Refractory metals and alloys III. Applied aspects*: Proc. 3-rd Intern. techn. conf. (Los-Angeles, Dec. 1966). N.-Y.—London-Paris, 1966. P. 113–125.
- Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G. Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material: *Proc. Intern. conf. on termionic electrical power generation* (London, 20–24 Sept. 1965). London, 1965. P. 542–553.
- Thin wall tungsten tubing prodused by vapor deposition. *Mater. Design Eng.* 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.
- Lewin R.H. Chemical vapor coating. Engineering. 1970. Vol. 209. No. 5429. P. 535–538.
- Martin W.R. Chemical vapor deposition makes dense tungsten part. *Metal. Progress.* 1968. Vol. 97. No. 5. P. 93.
- Spruiell J.E., Shuler B.F., Patterso F.H. Deformation studies of termochemically deposited tungsten sheet. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1763–1767.
- Tuffias R., Gard A., Kuplan R. Large seamless tungsten crucible made by CVD. Int. J. Refract. Hard Met. 1984. Vol. 3. No. 3. P. 175.
- Cuomo J.J., Ziegler J.F., Woodal J.M. Tungsten for solar energy. IAMI. 1975. August. P. 26.
- 22. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургиздат, 1981.

Korolev Yu.M., Stolyarov V.I. Reduction of refractory metals fluorides with hydrogen. Moscow: Metallurgizdat, 1981 (In Russ.).

23. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Госатомиздат, 1968. Galkin N.P., Krutikov A.B. Technology of fluorine. Mos-

cow: Gosatomizdat, 1968 (In Russ.).

24. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Судариков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б. Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961.

Galkin N.P., Maiorov A.A., Veryatin V.U., Sudarikov B.N., Nikolaev N.S., Shishkov Yu.D., Krutikov A.B. Chemistry and technology of uranium fluoride compounds. Moscow: Gosatomizdat, 1961 (In Russ.).

- Barber E.J., Cady G.H. Some physical properties of tungsten hexafluoride. J. Phys. Chem. Soc. 1956. Vol. 60. No. 4. P. 505-506.
- Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
- Properties of fluorides. *Reactor Fuel Proceeding*. 1964– 1965. Vol. 8. No. 1. P. 24–26.
- Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
 Ryss I.G. Chemistry of fluorine and its inorganic compounds. Moscow: Goskhimizdat, 1956 (In Russ.).
- Bergman A.G., Dergunov E.P. General phase diagram for KF-LiF-NaF system. Compt. Rend. Acad. Sci. 1941. Vol. 31. P. 753-755.
- 30. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.

Zelikman A.N., Nikitina L.S. Tungsten. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).

 Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.

Guidance on measuring the concentration of harmful substances in the air of the working area. Issue XXI. Moscow: Ministry of health of the USSR, 1986 (In Russ.).