НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ:

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА

NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES: POWDER METALLURGY, COMPOSITE MATERIALS, PROTECTIVE COATINGS, WELDING

Материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси (Минск, 9–11 сентября 2020 г.)

> Минск «Беларуская навука» 2020

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ФТОРИДНОГО ПЕРЕДЕЛА В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА С КРУГООБОРОТОМ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ РЕАГЕНТОВ

Ю. М. Королев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва, Россия e-mail: stapm @mail.ru

Описана принципиально новая технология производства плотных полуфабрикатов и изделий из вольфрама нелимитированных размеров. Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом на нагретой подложке при полном кругообороте используемых реагентов. Разработано, оптимизировано и испытано в опытно-промышленном масштабе оборудование для создания производственной цепочки производительностью 50 т вольфрамовых изделий в год. Даны рекомендации для получения прутков диаметром до 200 мм, плоских заготовок размерами 48×306×1000 мм, труб диаметром > 200 мм и тиглей диаметром > 300 мм. Представленная технология позволяет снизить себестоимость продукции.

1. Введение. Производство продукции из металлического вольфрама базируется на методах порошковой металлургии и предусматривает прессование порошка вольфрама в прессформах, предварительное спекание полученных полуфабрикатов в водороде или в вакууме при температуре 1200–1300 °C в печах косвенного нагрева и окончательное спекание в водороде при температуре 2900–3000 °C достигаемой пропусканием электрического тока через заготовку. Используемая технология не позволяет получать безпористые и крупногабаритные полуфабрикаты [1].

Гидростатическое прессование крупногабаритных заготовок и их спекание в индукционных печах при косвенном нагреве до температуры 2500–2600 °С, позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции. Но получение безпористых изделий и полуфабрикатов для деформации остается недостижимым.

Получение плотных полуфабрикатов из вольфрама с использованием дуговой гарнисажной плавки или ГИП значительно удорожает производство.

Описанные проблемы решаются при формировании заготовок методом газофазного осаждения вольфрама на поверхности нагретой подложки из смеси его гексафторида с водородом, который позволяет получать плотные слои вольфрама разнообразной формы, неограниченной толщины и любых размеров. Перспективность этого метода показана в работах [2–15], где обосновано создание экологически чистого технологического цикла с оборотом фторсодержащих продуктов и водорода.

2. Фторидный цикл в технологии вольфрама. Фторидный цикл в технологии вольфрама основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении: электрохимическое разложение HF в расплаве KHF₂ + HF при температуре 80–100 °C с раздельным выделением фтора и водорода:

$$2HF_{\mu\nu\mu} = F_{2ras} + H_{2ras}$$
,

фторирование вольфрамового порошка или отходов фтором при температуре 300–400 °C с конденсацией образовавшегося WF₆ при температуре 2,5–3,0 °C:

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

восстановление газообразного WF₆ водородом при стехиометрическом соотношении компонентов и температуре 580–600 °C:

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

Взаимные связи между этими процессами показаны на рис. 1.

Фтор, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, направляется на фторирование металлического вольфрама, после чего образующийся WF₆ конденсируется и передается на восстановление водородом. Получаемый после восстановления HF улавливается и направ-



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

ляется на электрохимическое разложение для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода. Количество водорода, выделяющегося при разложении HF, способно полностью восстановить образовавшийся WF₆. В описанный цикл входят металлический порошок или металлические отходы, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из плотного вольфрама.

Аппаратурно-технологическая схема, необходимая для промышленной реализации фторидного передела в технологии вольфрама, представлена на рис. 2, где показаны конструкции используемых аппаратов, технологические параметры и газовые потоки, обеспечивающие экологическую безопасность процесса.

На практике описанный цикл состоит из двух технологических цепочек:

получение WF₆ фторированием металлического вольфрама фтором, которая включает электролизер для получения фтора, сорбционные колонны с гранулированным NaF для очистки фтора от HF, а также описываемый ниже комплекс фтораторов и конденсаторов. Попутно получаемый в этой цепочке водород после очистки от HF направляется на восстановление WF₆.

восстановление WF₆ водородом до металла, которая включает реакционные камеры целевого осаждения вольфрама на подложку заданной формы для получения изделий, аппарата довосстановления непрореагировавшего WF₆ и конденсатора для улавливания образовавшегося HF, который направляется в электролизер для получения фтора и водорода.



Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплоотдачи Ø 360 мм с 5 ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 4,5 кг/ч

3. Фторирование металлического вольфрама фтором.

3.1. Получение фтора. В электрохимическом реакторе (ЭХР), представляющем собой модернизированный промышленный электролизер для получения фтора, под действием постоянного электрического тока, пропускаемого через расплав, содержащий ~ 60 мас.% КF и ~ 40 мас.% HF, при температуре 80–100 °C и напряжении 10–12 вольт происходит разложение фтористого водорода на водород, выделяющийся на стальном катоде, и фтор, выделяющийся на угольном аноде [16, 17].

На положительно заряженном аноде происходят реакции:

$$F^{-} - e = F^{0}$$
 μ $HF_{2}^{-} - e = F^{0} + HF.$

Фтор в виде газовых пузырьков поднимается вверх в специальный колокол и затем выводится из ЭХР по фторному газопроводу.

На отрицательно заряженном катоде происходит реакция:

$$H^+ + e = H^0$$
.

Пузырьки водорода поднимаются, попадают в пространство за пределами колокола для сбора фтора и выводятся по водородному газопроводу.

Для предотвращения попадания пузырьков фтора в катодное пространство, а пузырьков водорода в анодное пространство в межэлектродном промежутке помещается диафрагма, которая разделяет эти пространства. Наличие диафрагмы позволяет сократить расстояние между электродами до 35–40 мм и, как следствие, уменьшить напряжение и мощность потребляемого тока. В результате при рекомендуемой плотности тока на аноде 0,08–0,14 А/см² выход по току достигает ~ 92 %. Количество получаемых газов определяется силой тока и рассчитывается по формулам:

$$M_{\text{F}_2}$$
 (г/ч) = 19 $\frac{3600/}{96500}$ 0,92 и M_{H_2} (г/ч) = 1 $\frac{3600/}{96500}$ 0,92,

где *I* – сила тока, потребляемого ЭХР, А; 3600 – число секунд в 1 ч; 96 500 – количество кулонов электричества, требуемое для выделения 1 грамм-эквивалента газа; 0,92 – выход по току; 19 и 1 – грамм-эквиваленты фтора и водорода.

Расход HF равен сумме $M_{F_2} + M_{H_2}$ (г/ч).

Разложение фтористого водорода в процессе электролиза приводит к изменению состава и объема электролита. Допускается изменение содержания НF в расплаве от 39 до 41 мас.%. Такой электролит плавится при температуре ~ 70 °C. Его плотность при рабочих температурах равна ~ 1,9 г/см³. Для восполнения израсходованного HF производится регламентированная подпитка электролита.

Электролит охлаждается водой с температурой 55-75 °С.

3.2. Очистка фтора и водорода от фтористого водорода. Фтор, выходящий из электролизера, содержит 8–10 об.% НГ. В промышленности его очищают от НГ сорбцией на гранулированном (пористом) NaF при температуре ~ 100 °C [15, 16] по реакции:

Гранулы сорбента диаметром 30–50 мм засыпаются в вертикальные стальные колонны диаметром 200–500 мм и высотой 2–3 м, обогреваемые снаружи. Содержание HF в очищенном газе теоретически должно уменьшиться до равновесного значения 0,054 об.% [22]. Сорбция проходит эффективно до увеличения веса сорбента на ~ 12 % [16]. Поэтому целесообразно проводить сорбцию HF в двух последовательно соединенных колоннах. В первой колонне сорбцию проводят до увеличения массы сорбента на 15–17 %, а оставшийся HF поглощают во второй колонне. После насыщения первой колонны ее переводят в режим десорбции, а ее роль исполняет вторая колонна. В качестве второй колонны используют третью колонну, возвращенную после десорбции. Так обеспечивается непрерывная работа сорбционной очистки фтора. Водород очищается также.

После насыщения сорбента проводится десорбция НF при температуре 300-350 °C по реакции:

$$NaHF_{2TB} = NaF_{TB} + HF_{ras}$$

Сорбент (NaF) возвращается в процесс, а HF направляется в ЭХР [16].



Рис. 3. Схемы оптимального размещения лодок в реакторах Ø 200 мм (а), Ø 300 мм (б) и Ø 360 мм (а): 1.1, 1.2 – первая и вторая лодки первого яруса; 2.1, 2.2 – первая и вторая лодки второго яруса; 3.1, 3.2 – первая и вторая лодки третьего яруса; 4 – лодка четвертого яруса; 5 – лодка пятого яруса

3.3. Синтез гексафторида вольфрама. Фтор, очищенный от HF, по короткому трубопроводу поступает в реактор фторирования металлического вольфрама, что исключает выход существенных объемов фтора в атмосферу при аварийных ситуациях.

Расход фтора регулируется силой электрического тока, потребляемого ЭХР.

Для достижения высокой эффективности процесс фторирования целесообразно проводить в две стадии с промежуточной конденсацией WF₆ между ними.

Реактор первой стадии фторирования (Ф1) делится на две секции, каждая из которых представляет собой никелевый цилиндр с внутренним диаметром 200–360 мм и длиной 1,0–1,4 м (табл. 1), в которых размещаются никелевые лодки с порошком вольфрама. При взаимодействии фтора с вольфрамом выделяется 9,3 кДж на 1 г прореагировавшего вольфрама [9, 18]. Интенсивное выделение тепла при фторировании вольфрама способно поддерживать требуемую температуру (~ 300 °C) в первой секции без внешнего подогрева, но может приводить к перегреву реактора в области ввода фтора. Поэтому лодки с вольфрамом в первой секции нужно располагать согласно рис. 3.

Вблизи входа фтора в реактор располагают 1–2 лодки. При удалении от входа фтора его концентрация в газе уменьшается, что приводит к снижению скорости фторирования вольфрама и температуры. Для компенсации этого в реактор помещают дополнительно лодки с вольфрамом, где происходит фторирование вольфрама и выделяется тепловая энергия. В результате температура по длине первой секции реактора первой стадии выравнива-

ются, т. е. достигается близкая к максимальной скорость процесса при данной температуре.

В конце первой секции реактора первой стадии фторирования содержание фтора в газовой смеси снижается до < 50 % об. Это позволяет поддерживать во второй секции реактора температуру ~ 350 °C, что способствует повышению скорости фторирования вольфрама. Однако количество вольфрама, реагирующего в этой секции, недостаточно для поддержания требуемой температуры за счет тепла реакции. Необходимо использование внешнего подогрева. Для достижения максимальной полноты использования фтора во второй секции реактора размещают максимально возможное число лодок с вольфрамом по всей длине. В результате полнота использования фтора на первой стадии фторирования вольфрама достигает 89–96 % (табл. 1).

Смесь непрореагировавшего фтора и образовавшегося WF₆ из фторатора (Ф1) направляется в конденсатор (К1), выполненный из нержавеющей стали в виде теплообменника с 7 трубами диаметром 80 мм и длиной 800 мм. При прохождении газа по трубам, охлаждаемым до температуры 2,5–3 °С, происходит частичная конденсация WF₆, который стекает в накопитель. В результате уменьшается объем газа и растет содержание фтора в нем, что повышает эффективность фторирования на второй стадии.

Газ из конденсатора, содержащий ~ 43 мол.% фтора и ~ 57 мол.% WF₆, направляется на вторую стадию фторирования, где используется аналогичный фторатор (Ф2), в котором размещается максимальное число лодок с вольфрамом по всей длине. Температура фторатора поддерживается ~ 350 °C, что позволяет достигать полноты использования фтора на второй стадии фторирования > 99,9 %.

Газообразная смесь, содержащая 99,9 % мольн WF₆ и 0,1 мол.% F₂, после второй стадии фторирования поступает во второй конденсатор (К2), где при 2,5–3 °C происходит, практически, полная конденсация полученного WF₆. Процесс сопровождается многократным уменьшением объема газа (в > 1000 раз), что способствует достижению равновесной концентрации WF₆.

Количество фтора (*m*_{F2}, г/ч), выходящего из второго конденсатора равно:

$$m_{\text{F}_2} = 0.43 q^{0s} (1 - \infty_{\text{F}_2}^s)$$
38 или $m_{\text{F}_2} = q^0 (1 - \infty_{\text{F}_2}^{1+2})$ 38

где 38 – вес грамм-моля фтора; $\propto_{F_2}^{1+2}$ – суммарная полнота использования фтора, которая определяется [10, 11]: $x_{F_2}^{1+2} = 1 - (1 - x_{F_2})(1 - x_{F_2}^s)$, где x_{F_2} и $x_{F_2}^s$ – полнота использования фтора на первой и второй стадиях фторирования, соответственно.

3.4. Моделирование процессов фторирования вольфрама. Первая стадия. Газообразный фтор, проходя вдоль реактора (Ф1) над слоем порошка, реагирует с вольфрамом, образуя WF₆. В результате уменьшается объем газового потока, концентрация фтора в нем и скорость фторирования. Для математического описания взаимосвязи между параметрами процесса и его основными показателями выделяем по длине реактора бесконечно-малую зону (∂l). Уменьшение концентрации фтора (∂N_{F_2} , мольн. дол.) в газе на длине (∂l) равно:

$$-\partial N_{\mathsf{F}_2} = \frac{3\partial m}{q\mathsf{A}_w},\tag{1.1}$$

где ∂*m* – уменьшение массы вольфрама, г/ч; А_w = 184 – атомный вес вольфрама; *q* – скорость газового потока, моль/ч; 3 – коэффициент, учитывающий, что один атом вольфрама реагирует с тремя молекулами фтора [9-11].

Уменьшение массы вольфрама (*дm*) равно:

$$\partial m = \gamma_{w} V S \partial \ell, \tag{1.2}$$

где γ_w = 0,0192 г/мм³ – плотность вольфрама; S – ширина слоя вольфрама, мм; V – скорость процесса фторирования, выраженная в уменьшении толщины слоя вольфрама в мм/ч, пересчитанная на 100 % плотность;

Скорость процесса фторирования:

$$V = K_{\mathsf{F}_2} N_{\mathsf{F}_2},\tag{1.3}$$

где *K*_{F2} – константа скорости процесса фторирования при данных условиях.

В реактор поступает $q_{F_2}^0$, моль/ч газовой смеси, содержащей $N_{F_2}^0$, мольн. дол. фтора. До зоны (∂l) реагирует ($q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - qN_{F_2}$), моль/ч F₂. Образуется WF₆ $\frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - qN_{F_2}}{3}$, моль/ч. Остается

фтора *qN*_{F2}, моль/ч.

Доля фтора в потоке

$$N_{F_2} = \frac{q N_{F_2}}{\frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{3} + q N_{F_2}} = \frac{3q - q_{F_2}^0 N_{F_2}^0}{2q}$$
(1.4)

откуда следует

$$q = \frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0}{3 - 2N_{F_2}}.$$
 (1.5)

Подставляя выражения (1.2), (1.3) и (1.5) в уравнение (1.1), получаем:

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\gamma_w K_{F_2} N_{F_2} (3 - 2N_{F_2})S}{A_w q_{F_2}^0 N_{F_2}^0} \partial \ell.$$
(1.6)

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при l = 0 $N_{F_2} = N_{F_2}^0 = 1$) получаем:

$$\frac{3-2N_{F_2}}{N_{F_2}} = e^{0,000939 \, \kappa_{F_2} \frac{S\ell}{q_{F_2}^0}}, \quad \text{или} \quad N_{F_2} = \frac{3}{0,000939 \, \kappa_{F_2} \frac{S\ell}{q_{F_2}^0}}.$$
(1.7)

39

Полнота использования фтора (\propto_{F_2} , доли)

$$\infty_{\rm F_2} = \frac{q_{\rm F_2}^0 N_{\rm F_2}^0 - q N_{\rm F_2}}{q_{\rm F_2}^0 N_{\rm F_2}^0} = 1 - \frac{q N_{\rm F_2}}{q_{\rm F_2}^0 N_{\rm F_2}^0} \,. \tag{1.8}$$

С учетом уравнений (1.5) и (1.7):

В результате анализа данных работ [7, 8], с учетом уравнения (1.9) вычислены константы скорости процесса фторирования (*K*_{F2}) для различных условий [10, 11].

Температура, ⁰С	W-порошок, (< 5 µм)	W-порошок, (< 80 µм)	W-отходы, (~ 2 мм)
300	0,155	(0,134)	(0,103)
350	(0,249)	-	-
380	(0,30)	0,277	0,213

Таблица 1. Скорости процесса фторирования для различных условий

Примечание. В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Уравнение (1.9) и полученные значения константы скорости процесса фторирования (*K*_{F2}) позволяют рассчитать полноту использования фтора в зависимости от размеров реакционной поверхности (*St*) и скорости газового потока (q_{F2}^0). Полученные значения хорошо совпадают с экспериментальными данными в широком интервале условий [15], что позволяет применять описанный метод для оптимизации оборудования и параметров процесса фторирования.

Жидкофазная конденсация. Газовую смесь после первой стадии фторирования направляют в конденсатор (К1), где WF₆ конденсируется на внутренней поверхности труб при температуре 2,5–3,0 °C и стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации чистой (без гарнисажа). Содержание WF₆ в газе уменьшается, а содержание фтора возрастает. Как следствие, уменьшается объем газа и скорость конденсации. Так происходит до достижения равновесного давления паров WF₆ 57 кПа [19], т. е. до содержания WF₆ в газовой смеси 57 мол.%.

При полноте использования фтора на первой стадии фторирования < 80 % образуется газовая смесь с содержанием WF₆ менее 57 мол.%, т. е. ниже равновесного давления. В этом случае конденсация WF₆ при указанной температуре невозможна.

Выделяем по длине конденсатора бесконечно малую зону (∂l_{k}). Уменьшение концентрации WF₆ в газовой смеси:

$$-\partial N_{\mathsf{WF}_6}^k = \frac{\partial m_{\mathsf{WF}_6}}{M_{\mathsf{WF}_6} q^k},\tag{2.1}$$

где ∂m_{WF_6} – масса сконденсированного WF₆, г/ч; M_{WF_6} = 298 – грамм/моль WF₆; q^k – скорость газового потока, моль/ч [9].

Масса сконденсированного WF₆ равна:

$$\partial m_{\rm WF_6} = V k \, \Pi \partial l k, \tag{2.2}$$

где П – периметр поверхности конденсации, мм; V^k – скорость конденсации WF₆, которая определяется скоростью его диффузии из объема газовой смеси к поверхности конденсации [20, с. 437], т. е.

$$V^{k} = D(N_{WF_{6}}^{k} - N_{WF_{6}}^{d}) \frac{1}{0,5d}, \qquad (2.3)$$

где *D* – коэффициент диффузии WF₆ в газовой смеси; *N*^{*d*}_{WF6} = 0,57 – равновесная концентрация WF₆ при температуре конденсации [19]; *d* – диаметр трубы конденсатора.

В конденсатор поступает ($q^{0k}N_{WF_6}^{0k}$) гексафторид вольфрама и $q^{0k}(1-N_{WF_6}^{0k})$ фтора. До зоны (∂l_k) конденсируется WF₆

$$m_{\rm WF_6} = (q^{0k} N_{\rm WF_6}^{0k} - q^k N_{\rm WF_6}^k).$$
(2.4)

В газовом потоке остается ($q^k N_{WF_6}^{0k}$) WF₆ и $q^k (1 - N_{WF_6}^k)$ фтора. Тогда

$$N_{WF_{6}}^{k} = \frac{q^{k} N_{WF_{6}}^{k}}{q^{k} N_{WF_{6}}^{k} + q^{0k} (1 - N_{WF_{6}}^{0k})} = 1 - \frac{q^{0k}}{q^{k}} = (1 - N_{WF_{6}}^{0k}).$$
(2.5)

Откуда

$$q^{k} = \frac{q^{0k}(1 - N_{WF_{6}}^{0k})}{1 - N_{WF_{6}}^{k}}.$$
(2.6)

Подставляя выражения (2.2), (2.3) и (2.6) в уравнение (2.1), получаем:

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{D(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p)(1 - N_{WF_6}^k)\Pi}{M_{WF_6} q^{0k} (1 - N_{WF_6}^{0k})0.5d} \partial \ell_k.$$
(2.7)

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при $l_k = 0 N_{WF_6}^k = N_{WF_6}^{0k}$) получаем:

$$\frac{(1-N_{WF_6}^k)(N_{WF_6}^{0k}-N_{WF_6}^d)}{(1-N_{WF_6}^{0k})(N_{WF_6}^k-N_{WF_6}^d)} = e^{\frac{DI\ell_k(1-N_{WF_6}^{0k})}{M_{WF_6}q^{0k}(1-N_{WF_6}^{0k})^{0.5d}}}.$$
(2.8)

По уравнению (2.8) рассчитывают изменение концентрации WF₆ ($N_{WF_6}^k$) по длине конденсатора. Затем по уравнениям (2.6) и (2.4) находят количество сконденсированного WF₆. Совпадение расчетного значения (2,38 кг/ч) и экспериментальных данных (2,3–2,5 кг/ч) для тех же условий наблюдается при $D \ge 0.6$ [10, 11].

Вторая стадия фторирования. Газовая смесь после конденсации, содержащая 43 мол.% фтора, направляется на вторую стадию фторирования. Для расчета полноты использования фтора на второй стадии фторирования проводим рассуждения, аналогичные описанным выше при выводе уравнений (1.4) и (1.5). На вторую стадию фторирования поступает газовый поток q^{0s} , моль/ч, в том числе $0.43q^{0s}$ фтора и $0.57q^{0s}$ WF₆. До бесконечно малой зоны (∂l_s), выделенной в реакторе второй стадии, реагирует фтора ($0.43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s$), моль/ч, из которых образуется $0.43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s$

Концентрация фтора ($N_{F_2}^s$) в газовом потоке (q^s) в зоне ($\partial \ell_s$) равна [9–11]:

$$N_{F_{2}}^{s} = \frac{q^{s} N_{F_{2}}^{s}}{0.57q^{0s} + \frac{0.43q^{0s} - q^{s} N_{F_{2}}^{s}}{3} + q^{s} N_{F_{2}}^{s}} = \frac{3q^{s} N_{F_{2}}^{s}}{2.14q^{0s} + 2q^{s} N_{F_{2}}^{s}}.$$
(3.1)

Откуда

$$q^{s} = \frac{2.14 \, q^{0s}}{3 - 2N_{F_{2}}^{s}} \tag{3.2}$$

Подставляя уравнения (3.2), (1.2) и (1.3) в уравнение (1.1) получаем:

$$-\partial N_{F_{2}}^{s} = \frac{3\gamma_{w}K_{F_{2}}N_{F_{2}}^{s}S_{s}}{A_{w}\frac{2,14q^{0s}}{3-2N_{F_{2}}^{s}}}\partial \ell_{s} = \frac{3\gamma_{w}K_{F_{2}}N_{F_{2}}^{s}(3-2N_{F_{2}}^{s})S_{s}}{A_{w}2,14q^{0s}}\partial \ell_{s}.$$
(3.3)

41

После разделения переменных, интегрирования и определения постоянной интегрирования (из условия: при $l_s = 0$, $N_{F_2}^s = 0,43$) получаем:

$$N_{F_2}^s = \frac{3}{2+4.98e},$$
(3.4)

а для расчета полноты использования фтора ($\propto_{F_2}^s$):

$$\infty_{F_2}^{s} = 1 - e^{-0,0004388 \, K_{F_2} \, \frac{S_s \ell_s}{q^{0s}}},$$
(3.5)

где S_s и l_s – ширина и длина реакционной поверхности на второй стадии фторирования, мм. Соответствие описанной модели реальному процессу иллюстрируется совпадением расчетного значения убыли веса вольфрама в реакторах второй стадии фторирования 0,35 кг/ч с экспериментальными значениями 0,34–0,37 кг/ч для тех же условий [15].

3.5. Оптимизация процессов фторирования вольфрама. Наличие расчетных моделей для всех стадий процесса позволило проанализировать влияние конструктивных особенностей используемых аппаратов и параметров процесса на его эффективность, а также найти оптимальные аппаратурно-технологические решения, обеспечивающие максимальную производительность процесса фторирования вольфрамового порошка при соблюдении экологических норм для реакторов Ø200, 300 и 360 мм. Основные параметры и показатели оптимизированных решений для двухстадийного фторирования порошка (размер частиц < 5 мкм), приведенные в табл. 2, позволяют проследить образование соответствующих продуктов по технологической цепочке.

Наиболее важным является достижение суммарной полноты использования фтора > 99,99 % при разумной длине фтораторов. В каждом случае определена длина фтораторов, обеспечивающая выделение из технологической цепочки 0,14 г/ч фтора и 1,46 г/ч WF₆. При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрация F₂ и WF₆ в них равна > 0,03 и < 0,3мг/м³, что ниже допустимых значений (ПДК) 0,15 и 0,5 мг/м³ [21], соответственно.

Производительность оптимизированных цепочек составляет 5,23; 6,53 и 7,83 кг/ч WF₆ для реакторов Ø 200, 300 и 360 мм (с 3, 4 и 5 ярусами лодок) при расходах фтора 2,0; 2,5 и 3,0 кг/ч, соответственно.

Интенсификация процесса за счет увеличения наружной поверхности стенок первой секции реактора первой стадии фторирования описана в работе [14]. Эта цель достигается нарезанием на наружной поверхности стенки реактора трубной резьбы, что повышает теплоотдачу от стенки реактора в окружающую среду в ~ 1,5 раза и, соответственно, позволяет увеличить расход фтора. Результаты оптимизации процесса приведены в табл. 3. При достижении тех же экологических показателей производительность процесса возрастает до 7,83; 9,80 и 11,74 кг/ч WF₆ для реакторов Ø 200, 300 и 360 мм, соответственно.

Дальнейшее повышение производительности процесса требует принудительного охлаждения стенок первой секции реактора первой стадии фторирования.

3.5. Рекомендации по организации производства WF₆. Производственно-технологические характеристики оптимизированных процессов фторирования приведены в табл. 4. Опыт получения WF₆ показал, что для сохранения реакционной поверхности в течении всего процесса нужно третью часть от загрузки порошка оставлять неиспользованной. Исходя из этого продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 ч, соответственно, для реакторов Ø 200, 300 и 360 мм с гладкой наружной поверхностью [9] и 27, 28 и 29 ч для реакторов с развитой поверхностью теплоотдачи [14]. Затем необходима дозагрузка реакторов, нагрев и возобновление процесса. Дозагрузка второй секции реактора первой стадии фторирования необходима в 2,5–3 раза реже, чем первой. Дозагрузку реакторов второй стадии фторирования производят в 9–15 раз реже.

За цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 116–235, а во втором 40–160 кг WF₆. Разгрузка конденсаторов после окончания цикла требует необходимого объема накопителя в них. Удобнее периодически сливать из накопителя 50–60 кг WF₆ в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования.

Таблица 2. Оптимизация аппаратурно-технологических параметров и показателей процесса фторирования

	TEJEHOCTE / WF ₆ , Kr/ч /	длина реак- торов, мм	5,23 2830	6,53 2750	7,83 2490
сация	Выход газов	F ₂ / WF ₆ , r/ч	0,14 1,46	0,14 1,46	0,14 1,46
2 конден	Объем исх. смеси, моль/ч	(N ^{02 k}) / Мас- ca WF ₆ , кг/ч	3,4(0,999) 1,03	<u>12,3(0,999)</u> 3,65	10,2(0,999) 3,03
	Убыль.	W, KГ/Ч	0,13	0,45	0,38
вания	Темпе-	°C	350	350	350
стадия фториро	Объем вход. моль/ч	смеси, <u>N_{F2}</u>	4,8 0,43	17,2 0,43	14, 3 0, 43
Вторая	Ø реактора, мм (Число ярусов) / Длина лодок, мм		$\frac{200(3)}{630}$	$\frac{300(4)}{1350}$	$\frac{300(4)}{1090}$
1 конденсация	Объем исх. смеси,	Macca WF ₆ , kr/ч	18,9(0,89) 4,20	26,9(0,72) 2,88	<u>30,4(0,80)</u> 4,80
	Полнота использ.	фтора, доли	0,960	0,888	0,922
	Убыль W, кг/ч	<u>1 секция</u> 2 секция	2,31 0,79	3,58	4,46
ования	Темпера- тура, °С	1 секция 2 секция	<u>300</u> 350	300	300
Первая стадия фторирс	ра, мм лина лодок, мм	2 секция	$\frac{200(3)}{1000}$	I	I
	Ø реакт (Число ярусов) / J	1 секция	$\frac{200(3)}{1200^*}$	$\frac{300(4)}{1400^{**}}$	<u>360(5)</u> 1400***
	Расход F ₂ , кг/ч	н/шом	2,0 52,63	2,5 65,79	3,0 78,95
	٥		~	2	n

Примечания:

- 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм. 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее 180 мм. 3 ярус: лодка начинается на расстоянии 500 мм от входа F₂. Ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее 150 мм. *
- 1 ярус: 2 лодки шириной 220 мм и длиной 700 мм. 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее 260 мм. 3 ярус: начало лодки 500 мм от входа F₂. Ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее 260 мм. **4 ярус**: начало лодки 800 мм от входа F₂. Ее ширина 220 мм и длина 600 мм. *
 - **1 ярус**: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 700 мм. **2 ярус**: Ширина лодки увеличивается от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее 320 мм. **3 ярус**: на-чало лодки 500 мм от входа F₂. Ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее 350 мм. **4 ярус**: начало лодки 800 мм от входа F₂. Ее ширина 320 мм и длина 600 мм. **5 ярус**: начало лодки 900 мм от входа F₂. Ее ширина 260 и длина 500 мм. ***

Таблица 3. Аппаратурно-технологические параметры и показатели процессов фторирования при использовании реакторов с развитой наружной поверхностью

	Производи- тельность WF ₆ , кг/ч / Длина реакторов,		7,83 4465	9,80 2720	11,74 2253
енсация	Выход газов	(WF ₆)	0,14 1,46	0,14 1,46	0,14 1,46
2 конде	Объем вход. смеси, моль/ч	<i>т</i> w _{F2} , кг/ч	8,05 2,39	7,92 2,36	9, 7 2,86
	ss, Έ	доли	0,9992	0,9992	0,9994
адия фторирования	Объем вход. смеси, моль/ч /	Температура, °C	11,3 350	11,1 350	13,5 350
Вторая ста,	Ø реактора, мм (Число ярусов) /	Длина лодок, мм	<u>200(3)</u> 1665	<u>300(4)</u> 820	<u>360(5)</u> 653
1 конденсация	Объем вход. смеси, моль/ч (N ^{01k}) <i>т</i> wF ₅ , кr/ч		29,6(0,84) 5,44	36,1(0,87) 7,44	<u>43,4(0,87)</u> 8,88
н	Расход <u>F₂, кг/ч</u> , доли	$^{\infty}F_{2}$	3,0 0,939	3,75 0,952	4,5 0,951
фторировани	Темпера- тура, °С 1 секция	2 секция	<u>300</u> 350	<u>300</u> 350	<u>300</u> 350
Первая стадия	ора, мм трусов) / эдок, мм	2 секция	$\frac{200(3)}{1400}$	$\frac{300(4)}{800}$	<u>360(5)</u> 600
	Ø реакт (Число ۶ Длина лс	1 секция	$\frac{200(3)}{1400^*}$	$\frac{300(4)}{1100^{**}}$	360(5) 1000***
	ō			7	с

Примечания:

- 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм. 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 70 до 180 мм на длине 600 мм, далее 180 мм. 3 ярус: начало лодки 650 мм от входа F₂, ее ширина увеличивается от 20 до 150 мм на длине 350 мм, далее 150 мм.
- 1 ярус: 2 лодки шириной 220 мм и длиной 550 мм. 2 ярус: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 550 мм. 3 ярус: Ширина лодки увеличивается от 60 до 260 мм на длине 300 мм, далее 260 мм. **4 ярус**: начало лодки 400 мм от ввода F₂, ее ширина увеличивается от 80 до 220 мм на длине 200 мм, далее 220 мм. **
- 1 ярус: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 500 мм. 2 ярус: 2 лодки шириной 320 мм и длиной 500 мм. 3 ярус: Ширина лодки увеличивается от 70 до 350 мм на длине 400 мм, далее 350 мм. **4 ярус**: начало лодки 400 мм от ввода F₂, ее ширина увеличивается от 50 до 320 мм на длине 200 мм, далее 320 мм. **5 ярус**: начало лодки 600 мм от ввода F₂, ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее 260 мм. ***

Произво- дительность, т/год		42	52	63	63	78	94		
Конденсация	рая	рая Время между сливами, ч		30	14	17	22	22	18
	Bro	Накопление	WF ₆ , кг/л	40 12	<u>160</u> 46	<u>148</u> 42	<u>65</u> 19	<u>95</u> 27	85 24
	Первая		сливами, ч	13	17	10	10	7	9
		Накопление	WF ₆ , кг/л	<u>116</u> 33	126 36	<u>235</u> 67	<u>145</u> 41	<u>210</u> 60	<u>260</u> 74
	дия		ремя цикла, ч	360	454	441	425	330	275
	Вторая ста	Jornian W write /	загрузка w, клч / Расход W, кг/ч	70 0,13	<u>305</u> 0,45	250 0,38	<u>190</u> 0,3	<u>150</u> 0,3	145 0,35
	Первая стадия	ВИ	Время цикла, ч	95	I	I	71	78	62
Фторирование		Вторая секц	Загрузка W, кг/ч / Расход W, кг/ч	<u>115</u> 0,8	I	I	<u>160</u> 1,5	<u>145</u> 1, 25	<u>140</u> 1,5
		ня	Время цикла, ч	30	44	49	27	28	29
		Первая секц	Загрузка W, кг/ч / Расход W, кг/ч	<u>105</u> 2,3	<u>235</u> 3,6	$\frac{330}{4,5}$	<u>120</u> 3,0	$\frac{185}{4,5}$	<u>235</u> 5,4
		Ø реактора, мм /	Расход фтора, кг/ч	200*	300* 2,5	360* 3,0	200**	300** 3,75	360** 4,5
	-	^o Z		-	5	ო	4	5	9

Таблица 4. Производственно-технологические характеристики оптимизированных процессов фторирования

П р и м е ч а н и я: * – без развития наружной поверхности;

^{** –} с развитием наружной поверхности.

Если после завершения цикла фторирования подключить уже подготовленный реактор и систематически сливать WF₆ из конденсаторов в транспортные емкости, то процесс становится непрерывным и при использовании 8000 ч в год его производительность составит 63, 78 и 94 т в год для фтораторов Ø 200, 300 и 360 мм с увеличенной поверхностью теплоотдачи [14].

Полученный WF₆ передается на восстановление во вторую технологическую цепочку. Сюда же направляется попутно полученный водород.

4. Восстановление гексафторида вольфрама водородом. Гексафторид вольфрама испаряется, смешивается с водородом при атмосферном давлении и восстанавливается до металла на поверхности подложки, нагретой до температуры 580–600 °C, образуя слой плотного вольфрама неограниченной толщины. Процесс основан на химической реакции [2]:

$$VF_{6(ra3)} + 3H_{2(ra3)} = W_{(TB)} + 6WF_{6(ra3)}$$
 (4.1)

и обладает рядом преимуществ перед другими аналогами.

V

4.1. Физико-химические основы процесса. Скорость осаждения вольфрама (*V*, мм/ч) из газообразной смеси WF₆ и H₂ представлена на рис. 4 в зависимости от состава смеси для различных температур [2].

Ее можно рассчитать по уравнению [2, с. 23]:

$$V = \frac{3,6 \cdot 10^{19} N_{\text{H}_2} N_{\text{WF}_6} e^{-\frac{58\,500}{RT}}}{\left(\frac{1}{P} + \frac{21\,500}{\sqrt{T}} N_{\text{H}_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{25\,600}{\sqrt{T}} N_{\text{WF}_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{20\,000}{\sqrt{T}} N_{\text{NF}} e^{\frac{4180}{RT}}\right)^2 T^3},\tag{4.2}$$

где *R* = 8,3 Дж/моль · К – универсальная газовая постоянная; *P* – давление, МПа; *T* – температура, °К; , N_{WF6} , N_{HF} – мольные доли H₂, WF₆, HF в газовой смеси.

При низких температурах и высоких концентрациях WF₆ в газовой смеси (область I на рис. 5) образуются компактные осадки с кристаллической огранкой на поверхности, структура которых представлена на рис. 6, *а*. Уменьшение содержания WF₆ в газовой смеси и повышение температуры с переходом в область II на рис. 5, создает условия для роста зародышей, получивших преимущественное развитие, которые, увеличиваясь в размерах, затрудняют рост соседних кристаллов. Образующийся осадок вольфрама представляет собой совокупность слабо связанных дендритов. Структура такого осадка показана на рис. 6, *б* [2].

Компактные безпористые слои вольфрама следует формировать в условиях, соответствующих области I на рис. 5. Эффективный технологический процесс с соблюдением экологических



Рис. 4. Зависимость скорости осаждения вольфрама (*V*, мм/ч) при атмосферном давлении от содержания WF₆ в газовой смеси (остальное H₂) при температуре: *1* – 400 °C; *2* – 450 °C; *3* – 500 °C; *4* – 600 °C; *5* – 700 °C; *6* – 800 °C



Рис. 5. Условия формирования различных типов осадков вольфрама при его осаждении из смеси гексафторида вольфрама с водородом: *I* – с огранкой на поверхности; *II* – с дендритами на поверхности

норм возможен при использовании стехиометрического соотношения компонентов в исходной газовой смеси (25 мольн.% WF₆). Согласно рис. 5, для такого состава газа при атмосферном давлении оптимальной является температура 580–600 °C [4, 5, 15].

4.2. Моделирование процесса восстановления WF₆. Реализация процесса предусматривает движение газообразной смеси WF₆ и H₂ вдоль нагретой поверхности, на которой осаждается вольфрам. По длине реакционной камеры содержание исходных компонентов в газе уменьшается, а содержание продукта реакции HF увеличивается, что приводит к снижению скорости осаждения вольфрама. Выделяем по длине реакционной поверхности бесконечномалую зону (∂ℓ, мм).

Уменьшение доли WF₆ в газе (∂N_{WF_6}) в зоне прямо пропорционально количеству осажденного вольфрама (∂m , г/ч), и обратно пропорционально расходу газа (q, моль/ч):

$$-\partial N_{\rm WF_6} = \frac{\partial m}{184\,q},\tag{4.3}$$

где 184 – грамм-атом вольфрама.

При осаждении на поверхность с периметром (П, мм):

$$\partial m = 0,0192\Pi V \partial \ell$$
 (4.4)

где *V* – скорость осаждения, мм/ч; 0,0192 – плотность вольфрама, г/мм³.

Скорость осаждения вольфрама описывается уравнением (4.2), которое при заданных давлении (*P* = 0,1 МПа) и температуре записывается в форме:

$$V = K_t N_{\rm H_2} N_{\rm WF_6} \tag{4.5}$$

где

$$K_{t} = \frac{3.6 \cdot 10^{17} N_{H_{2}} N_{WF_{6}} e^{-\frac{58500}{RT}}}{\left(\frac{1}{P} + \frac{2150}{\sqrt{T}} N_{H_{2}} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{2560}{\sqrt{T}} N_{WF_{6}} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{2000}{\sqrt{T}} N_{NF} e^{\frac{4180}{RT}}\right)^{2} T^{3}}.$$
(4.5, a)

В рассматриваемом случае $N_{H_2} = 3N_{WF_6}$. Поэтому:

$$V = 3K_t N_{WF_6}^2 . \tag{4.6}$$

В начале реактора $q = q^0$. При достижении полноты восстановления WF₆ около 80 % $q = 1,4 q^0$. Средний расход газовой смеси:

$$q_{\rm cp} = \frac{q^0 + 1.4 q^0}{2} = 1.2 q^0 = 1.2 q^0.$$
 (4.7)

Подставляя уравнения (4.4), (4.6) и (4.7) в уравнение (4.3), получаем:

$$-\partial N_{WF_6} = \frac{0.0192K_t \cdot 3 N_{WF_6}^2}{184 \cdot 1.2q^0} \Pi \partial \ell = 0.00026K_t N_{WF_6}^2 \frac{\Pi}{q^0} \partial \ell.$$
(4.8)

После разделения переменных, интегрирования и определения констаты интегрирования из условия: при $\ell = 0$, $N_{WF_6} = N_{WF_6}^0 = 0,25$, где $N_{WF_6}^0 -$ мольная доля WF_6 в исходной газовой смеси, получаем

 6
 Рис. 6. Профиль поверхности и структура осадков вольфрама, полученных осаждением его из смеси гексафторида вольфрама и водорода: a – с огранкой (область I на рис. 5);
 6 – с дендритами (область II на рис. 5)

47



$$N_{WF_6} = \frac{1}{4 + 0,00026 \kappa_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}.$$
(4.9)

Полнота восстановления WF_6 (μ , в долях), выраженная как отношение количества прореагировавшего WF_6 к исходному количеству ($q^0 N_{WF}^0$):

0

$$c = \frac{q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}}{q^0 N_{WF_6}^0}.$$
(4.10)

Когда в газовой смеси содержание WF_6 стало $N_{WF_6}^0$, прореагировало $(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}) WF_6$ и $3(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}) H_2$. Одновременно образовалось $6(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}) HF$. В газовой смеси осталось $(q N_{WF_6}) WF_6$ и $3(q N_{WF_6}) H_2$. Тогда:

$$N_{WF_6} = \frac{q N_{WF_6}}{q N_{WF_6} + 3q N_{WF_6} + 6(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6})} = \frac{q N_{WF_6}}{6q^0 N_{WF_6}^0 - 2q N_{WF_6}}$$
(4.11)

откуда

$$q = \frac{6q^0 N_{WF_6}^0}{1 + 2N_{WF_6}}.$$
 (4.11, a)

Подставляя в уравнение (4.10) уравнение (4.11а), а затем уравнение (4.9) получаем:

$$\infty = \frac{0,0000433 \ \kappa_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}{1+0,0000433 \ \kappa_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}.$$
(4.12)

Значения \overline{K}_t для наиболее применяемых температур [4, 5] будут иметь следующие значения при: 500 °С \overline{K}_t = 4,6; 520 °С \overline{K}_t = 5,7; 540 °С \overline{K}_t = 7,0; 550 °С \overline{K}_t = 7,7; 560 °С \overline{K}_t = 8,4; 570 °С \overline{K}_t = 9,2; 580 °С \overline{K}_t = 10,0; 590 °С \overline{K}_t = 10,9; 600 °С \overline{K}_t = 11,9.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений полноты восстановления WF₆ продемонстрировано в работе [4, 5].

4.3. Целевое осаждение вольфрама. Цепочка аппаратов для массового производства продукции из вольфрама представлена на рис. 2 [15]. Газообразная смесь WF₆ и H₂ подается в первую реакционную камеру (1), где на нагретой поверхности подложки заданной формы происходит осаждение основной массы вольфрама в виде изделия или полуфабриката (целевое осаждение). Для повышения полноты использования реагентов газовая смесь из первой камеры направляется во вторую (2), а затем – третью (3), четвертую (4) и пятую (5) реакционные камеры, где также происходит целевое осаждение вольфрама. Полнота восстановления WF₆($\propto_{WF_6}^5$) для пяти камер рассчитывается по уравнению [14]:

$$\propto_{\mathsf{WF}_{6}}^{5} = \frac{0,000043 \left(K_{t}^{1}\Pi^{1}\ell^{1} + K_{t}^{2}\Pi^{2}\ell^{2} + K_{t}^{3}\Pi^{3}\ell^{3} + K_{t}^{4}\Pi^{4}\ell^{4} + K_{t}^{5}\Pi^{5}\ell^{5}\right)}{q^{0} + 0,000043 \left(K_{t}^{1}\Pi^{1}\ell^{1} + K_{t}^{2}\Pi^{2}\ell^{2} + K_{t}^{3}\Pi^{3}\ell^{3} + K_{t}^{4}\Pi^{4}\ell^{4} + K_{t}^{5}\Pi^{5}\ell^{5}\right)},$$

$$(4.13)$$

где ($K_t^1\Pi^1\ell^1$), ($K_t^2\Pi^2\ell^2$), ($K_t^3\Pi^3\ell^3$), ($K_t^4\Pi^4\ell^4$), ($K_t^5\Pi^5\ell^5$) – константа скорости процесса, периметр и длина реакционной поверхности для 1, 2, 3, 4 и 5 камер. q^0 – расход исходной газовой смеси, моль/ч.

По формуле (4.2.3) определяется полнота восстановления WF₆ для одной ($\propto^1_{WF_6}$), двух ($\propto^2_{WF_6}$), трех ($\propto^3_{WF_6}$), четырех ($\propto^4_{WF_6}$) и пяти ($\propto^5_{WF_6}$) камер. Из полученных данных определяется доля WF₆, восстановленного в каждой камере. Производительность процесса (*M*, кг/ч) рассчитывается по уравнению:

$$M = 0,046 \ q^0 \ \infty_{\rm WF_6}^1 \ . \tag{4.14}$$

Для обеспечения кругооборота используемых в цикле реагентов расход WF₆ и H₂ на восстановлении должен соответствовать их количеству, получаемому при фторировании. В табл. 5 приведены параметры и показатели процессов восстановления WF₆ водородом, синхронизированных с процессами фторирования вольфрама, описанными в табл. 3. Температура в первой реакционной камере поддерживается 580 °C, а в остальных – 600 °C. В каждой камере размещается реакционная поверхность с размерами Пℓ = 615240 мм², что соответствует поверхности осаждения на тигельной подложке Ø 312 мм и высотой 550 мм. Наиболее эффективным является процесс согласно строке 3.

Полнота восстановления WF₆ в первой реакционной камере составляет 63,8 %, а после пяти камер – 91 % (см. рис. 2). Такой процесс рекомендуется для массового производства продукции из фторидного вольфрама. При периодической замене аппарата, в котором процесс закончен, производительность целевого осаждения вольфрама составляет – 6,6 кг/ч (52,8 т/год). При меньшей поверхности осаждения показатели процесса снижаются и необходимо увеличивать количество аппаратов целевого осаждения, а при ее увеличении можно уменьшить их число. Реакционная поверхность (Пℓ) может быть увеличена при расположении в камере подложки большего размера или нескольких подложек.

4.4. Процесс довосстановления WF₆. Для достижения более полного взаимодействия WF₆ и H₂ газовая смесь после целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат довосстановления WF₆ (6 на рис. 2), выполненный в виде стального цилиндра с Ø 300 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Для увеличения реакционной поверхности в нем размещается 6 кг отходов путаной вольфрамовой проволоки Ø 0,05 мм с поверхностью 25·10⁶ мм². Рабочая зона аппарата нагревается до температуры 800 °C [14].

Расчет (x^{sum}_{WF6}) для всей системы производится с использованием выражения:

$$(\propto_{\mathsf{WF}_{6}}^{sum}) = \frac{0,0000433 \left(K_{t}^{1}\Pi^{1}\ell^{1} + K_{t}^{2}\Pi^{2}\ell^{2} + K_{t}^{3}\Pi^{3}\ell^{3} + K_{t}^{4}\Pi^{4}\ell^{4} + K_{t}^{5}\Pi^{5}\ell^{5} + K_{t}^{x}\Pi^{x}\ell^{x}\right)}{q^{0} + 0,0000433 \left(K_{t}^{1}\Pi^{1}\ell^{1} + K_{t}^{2}\Pi^{2}\ell^{2} + K_{t}^{3}\Pi^{3}\ell^{3} + K_{t}^{4}\Pi^{4}\ell^{4} + K_{t}^{5}\Pi^{5}\ell^{5} + K_{t}^{x}\Pi^{x}\ell^{x}\right)}, \quad (4.15)$$

где $K_t^x = 42$ – среднее значение, рассчитанное для температуры 800 °С и интервала изменения (\propto_{WF_6}) от 0,8 до 0,99. $\Pi^x \ell^x$ – площадь реакционной поверхности в аппарате довосстановления, которая складывается из поверхности внутренней стенки аппарата и поверхности помещенной в него проволоки.

Параметры и показатели процесса довосстановления WF₆ водородом для различных аппаратурно-технологических решений приведены в табл. 5, где показано, что суммарная полнота восстановления WF₆ достигает 99,6–99,8 %. При использовании на довосстановлении вольфрамовой проволоки получается 6,0–8,7 % чистых вольфрамовых отходов, возвращаемых на фторирование.

4.5. Улавливание НF и возвращение его в цикл. Газовая смесь после довосстановления, содержащая, в основном HF с небольшой примесью 0,5–0,7 мас.% WF₆, направляется на конденсацию при температуре +1 °C с использованием трубчатого теплообменника (рис. 2) из нержавеющей стали. Для практически полной конденсации HF и WF₆ теплообменник должен иметь 19 или 37 труб ø 18–20 мм с зоной охлаждения ~ 1 м, в которой хладоагент проходит через межтрубное пространство, а газ двигается по трубам. Эффективную конденсацию (табл. 5) обеспечивают два фактора:

жидкий конденсат стекает в накопитель, сохраняя чистой поверхность конденсации в течении всего процесса;

конденсация WF₆ уменьшает объем газа в ~ 100 раз, что вызывает его эффективное охлаждение и достижение равновесных давлений паров HF (WF₆) [15].

Полученный продукт нужно периодически сливать в мобильные емкости.

Учитывая, что равновесное давление пара HF при температуре +1 °C равно 49 кПа [22], с неконденсирующимся водородом уходит 3,2–7,3 г/ч HF (см. табл. 5). Для более полного улавливания HF газовую смесь после конденсации при +1 °C пропускают через сосуд объемом 4–8 л, охлаждаемый твердым CO₂ до температуры –78 °C где дополнительно конденсируется HF и его равновесное давление в газовой смеси снижается до 0,6 кПа [22]. В результате объем несконденсированного газа уменьшается до 3,8–8,5 л/ч и он уносит из системы 20–50 мг/ч HF. При выделении 8,5 л/ч отходящих газов в вентиляцию производительностью 5000 м³/ч концентрация HF в воздухе будет ~ 0,02 мг/м³, что значительно ниже предельно допустимой концентрации 0,5 мг/м³[21]. *Таблица 5.* Параметры и показатели процесса восстановления WF₆ водородом при различных аппаратурно-технологических решениях

Выход газов Объем л/ч / Вес НF, г/ч		3,79 0,022	5,94 0,036	8,53 0,051	
Содержание WF ₆ в конденсате, мас.%			0,5	0,6	0,7
Масса конденси - (юванного НF (r/ч) при +1 °C / -78 °C		3146,1 3,25	<u>3932, 4</u> 5,08	4707,6 7,31	
Зуммарная полнота спользования WF ₆ . доли / Производи- тельность по W, т/год			0, 9979 36, 29	0,9973 44,72	0,9968 52,78
Довосстанов- ление / Масса W, г/ч / Доля осажденного W, %		288,5 5,98	<u>444,3</u> 7,36	<u>627,8</u> 8,69	
	5 камер	<u>Macca W, г/ч</u> ∞ ⁵ _{WF6} , доли	<u>4535,8</u> 0,9382	<u>5590,6</u> 0,9239	<u>6597,9</u> 0,9102
ьфрама	4 камеры	<u>масса W, г/ч</u> ∞ ⁴ _{WF6} , доли	4464,3 0,9234	5482,2 0,9060	<u>6447,1</u> 0,8894
е осаждение вол	3 камеры	$\frac{Macca W, г/ч}{\infty_{WF_6}^3, доли}$	4347,3 0,8992	5306,7 0,8770	6205,6 0,8561
Целевое	2 камеры	<u>Масса W, г/ч</u> ∞ ² _{WF6} , доли	4122,0 0,8526	4974,9 0,8222	5756,3 0,7941
1 камера Масса W, г/ч ^{∞1} _{F6} , доли		<u>3510,0</u> 0,7260	4109,8 0,6792	4628,6 0,6385	
Расход WF ₆ , кг/ч / Расходной смеси, моль/ч		7,83 105,1	9,80 131,5	<u>11,74</u> 157,6	
	Ž r		-	5	ю

Таблица 6. Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения вольфрамовых прутков при использовании 5 реакционных камер и размещении в каждой из них подложек с поверхностью осаждения П*е* = 615 240 мм² (см. табл. 5, строка 3)

Полученные заготовки: Диаметр × длина, мм / Масса, кг	<u>13x1000</u> 18x2,55	<u>20×1000</u> 12×6,03	<u>45x1000</u> 6x30,52	85 <i>x</i> 1000 3 <i>x</i> 108,89	<u>200 x1000</u> 602,9
Толщина осажденного слоя вольфрама, мм	2,0	3,5	12,5	20,0	57,5
Полнота использо- вания WF ₆ , доли	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Время, ч	3,6	6,3	22,3	35,7	105
Скорость осаждения. W, мм/ч / кг/ч	0, 55 6, 6	0,55 6,6	0, 56 6, 6	0, 56 6, 6	0, 56 4, 7
Параметры процесса: Расход WF ₆ , кг/ч / Температура, °C	11,74 580 - 600	$\frac{11,74}{580-600}$	11,74 580 - 600	11,74 580 - 600	8,29 580-600
Подложки: Диаметр × длина, мм / Масса, кг	<u>9x1000</u> 18x1,22	13 <i>x</i> 1000 12 <i>x</i> 2,55	20 x1 000 6 x6, 03	45 <i>x</i> 1000 3 <i>x</i> 30,52	85 <i>x</i> 1000 108,89
Диаметр камеры, мм / Число подложек	~ 300 18	~ 300 12	~ 400 6	~ 400 3	~ 600
ş		2	3	4	2×

П р и м е ч а н и е. *х* – средняя величина поверхности осаждения составляет, П*l* = 447 450 мм².

Сконденсированный HF очищается от WF₆ методом регламентированного гидролиза (см. рис. 2) [15], и поступает в электролизер, где барботируется в электролит, используемый для получения фтора и водорода.

Более рациональным является направление газовой смеси после аппарата довосстановления непосредственно в электролизер, по периферии которого предусмотрен дополнительный газоход, отделенный от катодного пространства перегородкой. Расплавленный электролит, контактируя с поступившей газовой смесью, активно поглощает HF, что быстро уменьшает поток газа и создает благоприятные условия для достижения равновесия. Выходящие из газохода 8,5 л/ч водорода уносят ~ 0,8 г/ч HF, которые после разбавления вентилляционным потоком не могут создать концентрацию HF более ПДК. В этом варианте скорость подпитки электролита равна скорости расхода HF на получение фтора и водорода, что облегчает автоматизацию работы цикла. Непрореагировавший WF₆ тоже поглощается электролитом, образуя комплексное соединение K_2WF_8 . При содержании во фтористом водороде 0,7 мас.% WF₆ за год эксплуатации электролита будет связано менее 6 % KF, что вполне допустимо.

5. Получение полуфабрикатов и изделий из вольфрама. Описанный процесс восстановления WF₆ водородом при температуре 580–600 °C и стехиометрическом соотношении компонентов позволяет, соблюдая экологические нормы, получать изделия из вольфрама с достаточно высокой производительностью и приемлемой полнотой использования WF₆.

При осаждении вольфрама на полосу или пруток получаются плоская или цилиндрическая заготовка для последующей деформации. Осаждение слоя вольфрама необходимой толщины на поверхность медной подложки с последующим ее растворением позволяет получать разнообразные изделия из вольфрама. Реакционные камеры для получения перечисленных выше заготовок и изделий представлены на рис. 7.

5.1. Цилиндрические заготовки. Пруток – наиболее восстребованный вид полуфабрикатов из вольфрама. Для формирования цилиндрических заготовок осаждение вольфрама производят на вольфрамовый пруток, нагреваемый пропусканием электрического тока через него, в реакционной камере, показанной на рис. 7, *а.* Особенности получения прутковых заготовок из фторидного вольфрама, включая их деформацию, описаны в монографии [15]. Рекомендованные выше (табл. 5, стр. 3) параметры и показатели процесса восстановления WF₆ водородом реализуются при получении вольфрамовых прутков различного диаметра в условиях, приведенных в табл. 6.

Осаждение вольфрама на подложки небольшого диаметра необходимо производить в многопозиционных реакционных камерах. При увеличении диаметра подложки для получения тех же показателей процесса их число в реакционной камере уменьшается (табл. 6). Уникальными



Рис. 7. Реакционные камеры для получения из вольфрама полосы и прутка (а), трубы (б) и тигеля (в): 1 – корпус; 2 – газораспределительное устройство; 3 – нагреватель; 4 – подложка; 5 – уплотнение



Рис. 8. Фрагмент исходной пластины из фторидного вольфрама и заготовка вращающегося анода рентгеновской трубки, сформованная из прокатанной заготовки

являются рекомендованные условия формирования плотного вольфрамового прутка Ø 200 и длиной 1000 мм. Часть полученных прутков подвергается деформации и используется в качестве подложки для следующих процессов, а большая их часть идет на изготовление готовой продукции.

5.2. Заготовки плоской формы. Для формирования заготовок плоской формы осаждение вольфрама производят на вольфрамовую полосу, нагреваемую пропусканием электрического тока через нее, в реакционной камере, представленной на рис. 7, а. При получении одновременно нескольких пластин используют реакционную камеру в форме параллепипеда. Подложки включаются в электрическую цепь последовательно, что обеспечивает равномерное осаждение вольфрама на каждую из них. Особенности изготовления вольфрамовых заготовок

плоской формы, включая их деформацию, описаны в монографии [15]. На рис. 8 представлен фрагмент пластины из вольфрама после осаждения и заготовка вращающегося анода рентгеновской трубки, сформованная штамповкой из прокатанной заготовки [15].

Рекомендованные выше (табл. 4, стр. 3) параметры и показатели процесса восстановления WF₆ водородом реализуются при получении вольфрамовых пластин в условиях, приведенных в табл. 7. Из заготовок, полученных в п. 1 и 2 табл. 6, возможно изготовление крупногабаритных мишеней для оснащения высокопроизводительных установок магнетронного распыления вольфрама. Задача может решаться с использованием дополнительной пластической деформации заготовки или без нее. Заготовки, полученные по п. 3 и 4 табл. 7, предназначены для ковки и прокатки с целью получения вольфрамовых листов, в том числе и широкоформатных.

Nº	Число подложек в камере	Подложки: Размеры, мм / Масса, кг	Параметры процесса: Расход WF ₆ , кг/ч / Температура, °C	Скорость осаждения W, мм/ч / кг/ч	Вре- мя, ч	Полнота ис- пользования WF ₆ , доли	Толщина осажденно- го W, мм	Полученные заго- товки: Размеры, мм / Масса, кг
1	1	2 <i>x</i> 260 <i>x</i> 1000 10,0	<u>11,74</u> 580 - 600	<u>0,56</u> 6,6	41,2	0,91	23	48 <i>x</i> 306 <i>x</i> 1000 282
2	1	2x285x1000 10,9	<u>11,74</u> 580 600	0,56 6,6	19,8	0,91	11	24 <i>x</i> 307 <i>x</i> 1000 141,4
3	4	2 <i>x</i> 50 <i>x</i> 1000 4 <i>x</i> 1,9	<u>11,74</u> 580 – 600	0,56 6,6	22,4	0,91	12,5	27 <i>x</i> 75 <i>x</i> 1000 4 <i>x</i> 38,9
4	10	2x40x500 10x0,77	<u>11,74</u> 580 – 600	0,56 6,6	17,4	0,91	9,75	21,5 <i>x</i> 59 <i>x</i> 500 10 <i>x</i> 12,3

Таблица 7. Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения заготовок плоской формы из вольфрама при использовании 5 реакционных камер и размещении в них подложек со средней поверхностью осаждения Пℓ = 615240 мм² (см. табл. 5, строка 3)

5.3. Трубы и трубчатые изделия. Наиболее перспективным техническим решением для получения вакуумноплотных труб из фторидного вольфрама является осаждение вольфрама требуемой толщины на наружной поверхности медной трубчатой подложки. После удаления подложки получается вольфрамовая труба с качеством внутренней поверхности, эквивалентным наружной поверхности подложки, т. е. требуемое качество внутренней поверхности формируемой вольфрамовой трубы достигается без дополнительной обработки за счет подготовки наружной поверхности медной подложки. Наружная поверхность труднообрабатываемой вольфрамовой трубы при необходимости может быть доведена до требуемого качества обработкой известными методами (шлифование, осторожное точение, электрохимическая обработка и т. д.).

Для осаждения вольфрама на наружной поверхности медной трубки (подложки) используют вертикально расположенную реакционную камеру, схематически показанную на рис. 7, *б*. Нагреватель располагается внутри подложки, а газовая смесь проходит снаружи. Оптимальный расход газовой смеси определяется из уравнения [12]:

$$q_{\text{опт.}} = 1,05d(1-\frac{d}{D})$$

где *q*_{опт.} – оптимальный расход газовой смеси, моль/ч; *d* – диаметр подложки, мм; *D* – диаметр реакционной камеры, мм.

При оптимальном расходе газовой смеси полнота использования WF₆ 80–90 % достигается на длине реакционной поверхности 1 м. Равномерность осаждения вольфрама по диаметру подложки обеспечивается равномерным распределением газового потока по сечению реакционной камеры. Достижение равномерности осаждения вольфрама по длине подложки обеспечивается за счет реверсирования движения газовой смеси через камеру. На рис. 9 представлено распределение осажденного вольфрама по длине подложки при различных направлениях движения газовой смеси в камере, откуда следует, что при изменении движения газа через камеру, когда 60–80 % газа пропускается сверху вниз, а затем направление движения газа изменяется и оставшиеся 40–20 % газа подаются снизу вверх, достигается удовлетворительная равномерность осаждения вольфрама по длине подложки (кривые 3). Особенности получения вольфрамовых заготовок трубной формы, включая их деформацию, описаны в монографии [15]. Фотографии вольфрамовых труб и трубных изделий представлены на рис. 10 и 11.

Рекомендованные выше (табл. 5, стр. 3) параметры и показатели процесса восстановления WF₆ водородом реализуются при получении вольфрамовых труб и трубных заготовок в условиях, приведенных в табл. 8.

Приведенные примеры показывают возможность получения вольфрамовых труб диаметром более 200 мм и длиной ~ 1 м.

5.4. Тигли. Для получения тиглей используют реакционную камеру, схематически показанную на рис. 7, *с*. Вольфрам осаждается на наружной поверхности медной подложки соответствующей формы, внутри которой размещается нагреватель. После осаждения заданного слоя вольфрама подложка растворяется. Качество наружной поверхности подложки определяет качество внутренней поверхности получаемого тигля из вольфрама. Особенности получения вольфрамовых тиглей описаны в монографии [15].



Рис. 9. Распределение осажденного вольфрама по длине подложки диаметром 10 мм (а), 20 мм (б), 40 мм (в) в реакционной камере Ø 110 мм при движении газа: 1 – сверху вниз; 2 – снизу вверх; 3 – изменении направления



Рис. 10. Трубы нешлифованные



Рис. 11. Профильные трубы и труба переменного сечения по длине

Таблица 8. Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения труб и трубных заготовок из вольфрама при использовании 5 реакционных камер и размещении в них подложек со средней поверхностью осаждения Пℓ= 615240 мм² (см. табл. 5, строка 3)

Nº	Диаметр камеры, мм / Число подложек	Подложки: Диаметр, мм / Длина, мм	Параметры процесса: Расход WF ₆ , кг/ч / Температура, °C	Скорость осаждения W, мм/ч / кг/ч	Вре- мя, ч	Полнота использования WF ₆ , доли	Толщина осажденного W мм	Полученные заготовки: Диаметр × длина, мм / Масса, кг
1	<u>600</u> 1	<u>190</u> 1000	<u>11,74</u> 580 - 600	<u>0,56</u> 6,6	10,8	0,91	6	202 <i>x</i> 1000 71
2	<u>400</u> 5	<u>35</u> 1000	<u>11,74</u> 580 - 600	<u>0,56</u> 6,6	7,5	0,91	4,2	43,4 <i>x</i> 1000 5 <i>x</i> 10
3	<u>300</u> 18	<u>10</u> 1000	<u>11,74</u> 580 - 600	<u>0,56</u> 6,6	1,6	0,91	0,9	<u>11,8<i>x</i>1000</u> 18 <i>x</i> 0,6

Описанные в табл. 5, строка 3 параметры и показатели процесса реализуются при осаждении вольфрама толщиной 12 мм на подложку тигельной формы Ø 300 мм и длиной 550 мм.



Рис. 12. Тигельная сборка после осаждения вольфрама

Из описанной выше технологической цепочки (см. рис. 2) через каждые 22 ч извлекается тигельная заготовка массой 145 кг. Тигельная сборка после осаждения вольфрама представлена на рис. 12.

В верхней части находится подложка с вольфрамовым осадком. Внизу расположен вспомогательный экран, предотвращающий осаждение вольфрама на внутренней поверхности подложки и пьедестале, на котором она размещена.

5.5 Изделия сложной формы. Используя медные подложки разнообразной формы и размеров, можно получать уникальные изделия из плотного вольфрама практически неограниченных размеров, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами [6, 15]. В качестве примера на рис. 13 представлена камера сгорания из фторидного вольфрама, которая имеет два критических сечения.

5.6. Растворение медной подложки. Изготовление вольфрамовых изделий обычно проводят осаждением вольфрама на поверхности медной подложки, которую затем растворяют. Наиболее рациональным методом удаления медной подложки является растворение меди на аноде электрохимической ячейки и одновременное выделение ее на катоде. В качестве электролита рекомендуется использовать раствор CuSO₄. В этом варианте нет выделяющихся газов, а раствор CuSO₄ применяется в следующем аналогичном процессе. Металлическая медь, полученная на катоде электрохимической ячейки, может быть отправлена на переплавку.

6. Организации производства. Для массового производства продукции из фторидного вольфрама целесообразно использовать цепочку, аппаратурно-технологическая схема которой приведена на рис. 2. В описанном технологическом цикле фторируется ~ 58 т металлического вольфрама в год, в том числе ~ 48,8 т/год порошка и ~ 9,2 т/год возвращаемых металлических отходов. При фторировании расходуется ~ 37, 8 т/год фтористого водорода. После восстановления WF₆ водородом, полученным попутно с фтором, на целевом осаждении образуется ~ 52,8 т/год металлического вольфрама и при довосстановлении еще 5 т/год металла. Учитывая, что ~ 8 % вольфрама, изготовленного на целевом осаждении, отрезается и совместно с



Рис. 13. Камера сгорания из фторидного вольфрама

вольфрамом, полученным на довосстановлении (~ 9,2 т/год) возвращается на фторирование, в качестве готовой продукции выходит ~ 48,5 т/год металла. После довосстановления образуется ~ 37,7 т/год HF, который возвращается в электролизер для получения фтора и водорода. Дефицит возвращаемого HF (~ 100 кг/год) вызван небольшой потерей WF₆, содержащегося в HF (~ 0,7 мас.%) после довосстановления, который выводится из цикла и перерабатывается отдельно.

Из описанного технологического цикла в вентилляцию выделяются **без превышения ПДК равномерно в течении года** < 1,2 кг фтора, < 12 кг WF₆ (которые после гидролиза влагой воздуха образуют < 4,8 кг HF) и < 7 кг HF.

Для обеспечения непрерывной работы технологической цепочки необходимы периодическая замена аппаратов, в которых процесс закончен, и систематический слив WF₆ и HF из конденсаторов в транспортные емкости. Бригада операторов может одновременно обслуживать три описанные цепочки аппаратов. В рассматриваемом технологическом процессе контролируются температуры и расходы газов, что легко поддается автоматизации.

Представленная технология производства продукции из вольфрама основана на использовании относительно низкотемпературных прцессов, что обуславливает сниже-ние затрат электроэнергии на производство 1 кг вольфрама в 2–2,5 раза по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии [15].

Отсутствие специальных требований к вольфрамовому порошку позволяет интенсифицировать его производство и снизить удельные затраты. В качестве сырья возможно использование крупной фракции вольфрамового порошка («высевки»), которая образуется при производстве вольфрамового порошка для твердых сплавов. Вовлечение в цикл других металлических отходов также снижает себестоимость продукции.

Следует отметить, что не существует принципиальных ограничений для получения изделий и полуфабрикатов любых размеров.

7. Заключение. Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама с кругооборотом применяемых реагентов открывает безграничные возможности для расширения номенклатуры и повышения качества выпускаемых изделий из плотного вольфрама. Разработаны, оптимизированы и пооперационно испытаны в опытно-промышленном масштабе все виды оборудования, необходимые для формирования производственной цепочки с производительностью ~ 50 т изделий в год, которую можно тиражировать и модифицировать под выпуск необходимой продукции.

Новая технология является наиболее эффективным техническим решением, позволяющим модернизировать производство вольфрамовой продукции, в том числе для решения задач, выдвигаемых техническим прогрессом.

Литература

1. Зеликман, А. Н. Вольфрам / А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина // Вольфрам. – М. : Металлургия, 1978. 2. *Королев, Ю. М.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом [Электронный ресурс] / Ю. М. Королев, В. И. Столяров. – М. : Металлургия, 1981. – Режим доступа: http://www.fluoridetech.ucoz.ru.

3. *Фторидная* схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена / Ю. М. Королев [и др.] // Химия и технология молибдена и вольфрама : сб. тр. – Нальчик : КБГУ, 1983. – С. 26–34.

4. *Королев, Ю. М.* Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов – экологически чистый процесс / Ю. М. Королев // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 1. – С. 22–27. 5. *Korolev, Yu. M.* Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process / Yu. M. Korolev // Russian Journal of Non– Ferrous Metals, 2015. – Vol. 56, № 2. – P. 149–154.

6. *Korolev, Yu. M.* Production and application of CVD tungsten. // High temperature and wear resistant materials in a world of changing technology // Yu. M. Korolev, V. A. Sorkin // Proceeding of 12th international Plansee seminar, may 8–12, 1989, Reutte, Tirol, Austria. – 1989. – Vol. 1. – P. 247–256.

7. *Фторирование* металлических отходов молибдена и вольфрама / Т. Ш. Агноков [и др.] // Химия и технология молибдена и вольфрама : сб. тр. – Нальчик : КБГУ, 1978. – Вып. 4. – С. 22–31.

8. *Некоторые* принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама / Т. Ш. Агноков [и др.] // Химия и технология молибдена и вольфрама : сб. тр. – Нальчик: КБГУ, 1979. – С. 18–24.

9. *Korolev, Yu. M.* Synthesis of WF₆ by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor / Yu. M. Korolev // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 11. – P. 73–77.

10. *Королев, Ю. М.* Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований / Ю. М. Королев // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 4. – С. 23–33.

11. *Korolev, Yu. M.* Optimization of fluorination of tungsten powder with fluorine in a fixed bed reactor with provision of environmental requirement / Yu. M. Korolev // Russian Journal of Non–Ferrous Metals. – 2016. – Vol. 57, № 6. – P. 544–554.

12. *Королев, Ю. М.* Экологически чистый фторидный цикл в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода / Ю. М. Королев // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 6. – С. 29–41.

13. *Korolev, Yu. M.* Environmentally safe fluoride cycle in tungsten technology. Substantiation of the production cycle with fluorine and hydrogen recycle / Yu. M. Korolev // Russian Journal of Non–Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58, № 1. – P. 44–54.

14. *Korolev, Yu. M.* Ecologically clean fluoride conversion–new technology of tungsten production instead powder metallurgy // International conference on refractory metals and hard materials / Yu. M. Korolev, E. A. Levashov // Proceeding of 19 Plansee seminar may 29 – june 2, 2017, Reutte. – Austria, 2017. – RC 10. – P. 1–10.

15. *Королев, Ю. М.* Фторидный передел в технологии вольфрама [Электронный доступ] / Ю. М. Королев. – М. : Спутник+, 2018. – Режим доступа: http://www.fluoridetech.ucoz.ru

16. *Галкин, Н. П.* Технология фтора / Н. П. Галкин, А. Б. Крутиков. – М. : Госатомиздат, 1968.

17. Химия и технология фтористых соединений урана / Н. П. Галкин [и др.]. – М. : Госатомиздат, 1961.

18. *Галкин, Н. П.* Основные свойства неорганических фторидов : справ. / под ред. Н. П. Галкина. – М. : Атомиздат, 1976.

19. *Cady, G. H.* Vapor Pressure of Some Heavy Transition Metal Hexafluorides / G. H. Cady, G. B. Hargreaves. – J. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 58. – P. 1563–1574.

20. *Касаткин, А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М. : Госхимиздат, 1950.

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

22. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рысс. – М. : Госхимиздат, 1956.

MODERNIZATION OF PRODUCTION BASED ON FLUORIDE CONVERSION IN TUNGSTEN TECHNOLOGY WITH A CIRCUIT OF REAGENTS USED

Yu. M. Korolev

Scientific-technical association «Powder metallurgy», Moscow, Russia, Moscow, Russia, e-mail: stapm@mail.ru

It describes a essentially new technology for the production of dense semi-finished products and items of tungsten with unlimited sizes. Environmentally friendly fluoride conversion in tungsten technology is based on obtaining of tungsten hexafluoride and its gas-phase reduction by hydrogen on a heated substrate with the complete circuit of reagents used. Equipment for the production chain with a capacity of ~ 50 tons of tungsten products per year has been developed, optimized and tested on a pilot scale. Recommendations are given for obtaining bars with a diameter of up to 200 mm, flat blanks with dimensions of 48×306×1000 mm, tubes with a diameter of > 200 mm and crucibles with a diameter of > 300 mm. The presented technology allows to reduce the cost of production.