

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 $(K,Na)H_2F_3$ и фтористого водорода при температуре $t \sim 37^\circ C$ выделяющийся атомарный фтор полностью реагирует с вольфрамом с образованием гексафторида вольфрама (WF_6). Последний растворяется в расплаве, образуя комплексные соединения $(K,Na)_2WF_8$ и $(K,Na)WF_7$, что сопровождается повышением температуры плавления электролита. Добавка до 23 мол.% LiF и насыщение электролита WF_6 снижают температуру его плавления ниже $18^\circ C$, что позволяет в электрохимическом процессе при $t = 35\div 40^\circ C$ и анодной плотности тока $0,3\text{--}0,5\text{ А/см}^2$ получить одновременно газообразные WF_6 на аноде и H_2 на катоде. При газофазном осаждении вольфрама из полученной газообразной смеси со стехиометрическим соотношением компонентов формируются плотные слои при $t = 550\div 600^\circ C$, а полученный HF улавливается электролитом и используется для получения смеси $WF_6 + H_2$, обеспечивая кругооборот реагентов и отсутствие складываемых отходов. На основе полученных результатов представлен короткий фторидный цикл в технологии вольфрама, основанный на двух операциях: электрохимическом синтезе газообразной смеси $WF_6 + H_2$ в электролизере с насыпным анодом из фрагментов металлического вольфрама и восстановлении WF_6 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 аппаратно-технологическая схема производственной цепочки для экологически чистого получения вольфрамовой продукции производительностью $\sim 48,5$ 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: starm@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. С. 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 $(K,Na)H_2F_3$ and hydrogen fluoride at $t \sim 37^\circ C$, the resulting atomic fluorine reacts completely with tungsten to form tungsten hexafluoride (WF_6). The latter dissolves in the melt to form complex compounds $(K,Na)_2WF_8$ and $(K,Na)WF_7$, which is accompanied by an increase in the melting electrolyte point. Adding up to 23 mol.% LiF and WF_6 electrolyte saturation lower the electrolyte melting point below $18^\circ C$ making it possible to obtain simultaneously gaseous WF_6 at the anode and H_2 at the cathode in an electrochemical process at $t = 35\div 40^\circ C$ and an anode current density of $0.3\text{--}0.5\text{ А/см}^2$. During gas-phase deposition of tungsten, dense layers are formed from the resulting gas-containing mixture with a stoichiometric ratio of components at $t = 550\div 600^\circ C$, and the resulting HF is captured by an electrolyte and used to produce a mixture of $WF_6 + H_2$, 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 $WF_6 + H_2$ gaseous mixture in an electrolyzer with a bulk anode made of metal tungsten fragments, and WF_6 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 ~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.

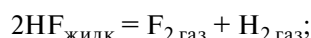
Timofeev A.N. — Dr. Sci. (Eng.), first deputy of general director of JSC «Kompozite» (141079, Russia, Moscow region, Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: a_timofeev@mail.ru.

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.

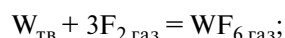
Введение

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

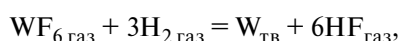
— электрохимическое разложение HF в расплаве $(K,Na)HF_2 + HF$ при температуре $t = 40 \div 50^\circ C$ с раздельным выделением фтора и водорода:



— фторирование вольфрамового порошка или отходов фтором при $t = 300 \div 400^\circ C$ с конденсацией образовавшегося гексафторида вольфрама (WF_6) при $t = 2,5 \div 3,0^\circ C$:



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



обеспечивающее получение плотных изделий из вольфрама заданной формы.

Взаимные связи между этими процессами показаны 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 $(K,Na)HF_2 + HF$. Фтористый водород под действием постоянного электрического тока при $t = 40 \div 50^\circ C$ 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 $\varnothing 360$ мм и длиной 1 м. Образующийся гексафторид вольфрама (WF_6) конденсируется в жидком виде при $t = 2,5 \div 3,0^\circ C$ в теплообменнике из нержавеющей стали с 7 трубами $\varnothing 80$ мм и длиной 800 мм. Для достижения высокой эффективности процесс фторирования проводится в две стадии с проме-

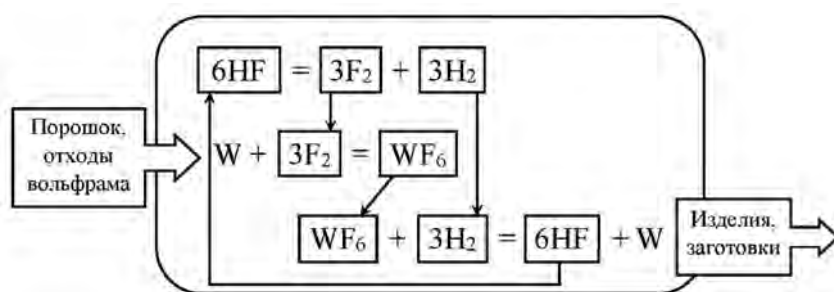


Рис. 1. Экологически чистая фторидная схема получения плотных вольфрамовых изделий из порошка и металлических отходов [1]

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

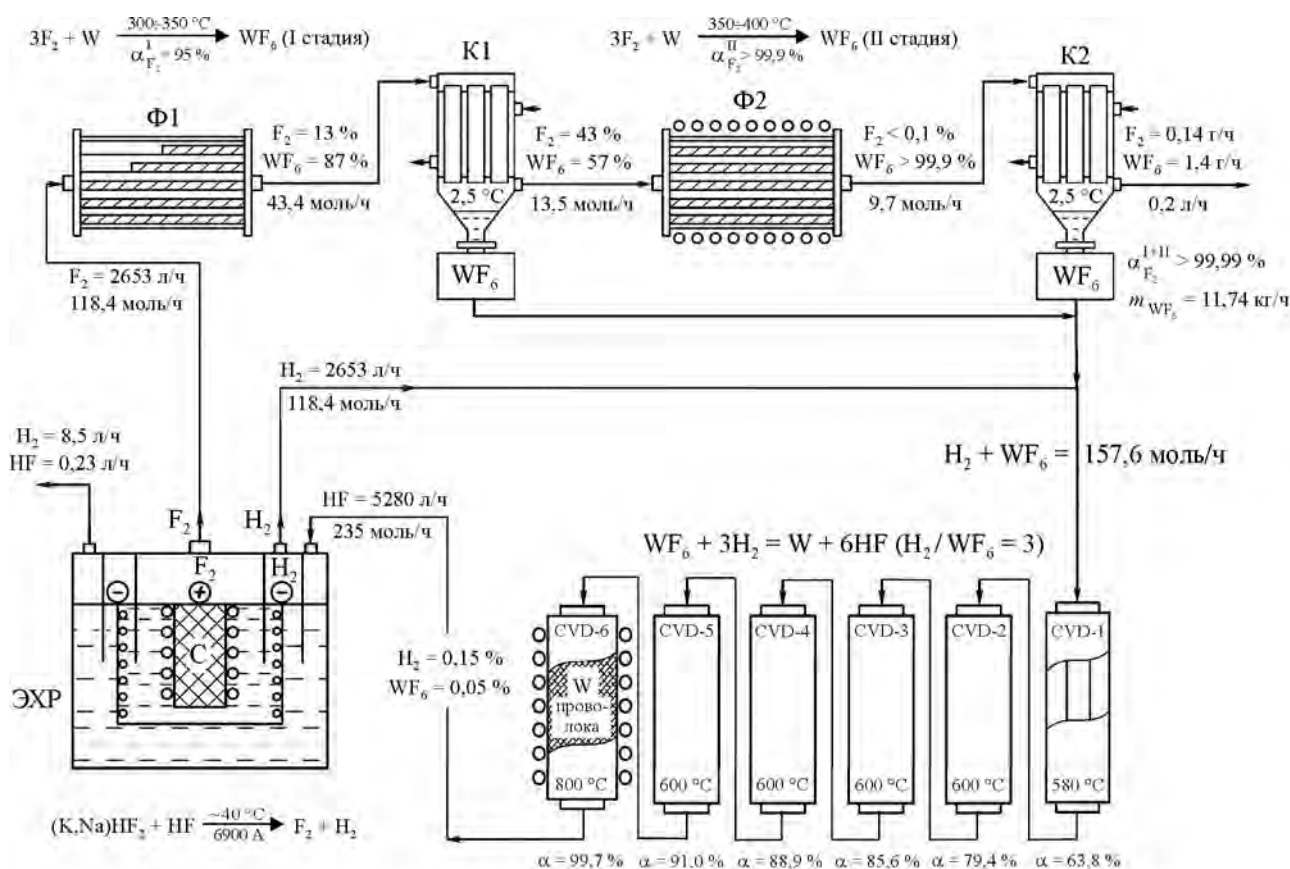


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплодачи $\varnothing 360$ мм с 5 ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 4,5 кг/ч

Fig. 2. Process flow and instrumentation diagram of the fluoride process stage in the tungsten technology for the fluorator with a developed heat transfer surface of $\varnothing 360$ mm with 5 tiers of boats with tungsten at fluorine flow rate 4.5 kg/h

жучоной 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 WF_6 водородом на нагретой поверхности осуществляется при стехиометрическом соотношении компонентов [1, 5]. Сначала происходит целевое осаждение плотного слоя вольфрама на подложках заданной формы при $t = 580-600^\circ C$ для получения требуемых изделий, при этом газовая смесь проходит через несколько последовательно соединенных аппаратов до достижения полноты использования реагентов $\sim 90\%$. С целью достижения более полного реагирования компонентов газовая смесь после целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат с температурой реакционной поверхности $\sim 800^\circ C$, где полнота реагирования компонентов достигает $>99\%$. Полученный при восстановлении фтористый водород (HF) направляется в ЭХР для погло-

щения 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 складированных отходов [1].

Непрерывная работа описанного технологического цикла при потреблении в ЭХР электрического тока силой 6900 А позволяет фторировать ~ 58 т/год вольфрама и выпускать $\sim 48,5$ 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 $\varnothing 100$ мм и высотой 100 мм, являлся катодом электрохимической ячейки. В качестве анода 6 применялись вольфрамовые прутки $\varnothing 3,5$ 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 электролизера размещалась прокладка 2 из фторопласта. Электролит состоял из расплава солей KHF_2 , $NaHF_2$ 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 WF_6 непрореагировавшего газообразного

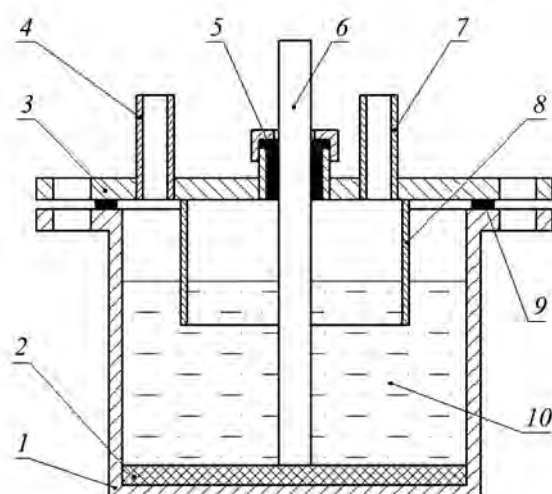


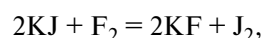
Рис. 3. Электролизер для синтеза газовой смеси $WF_6 + H_2$

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

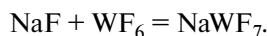
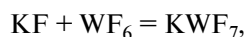
1 – body; 2 – bottom electrically-insulating gasket; 3 – cover; 4 – hydrogen outlet pipe; 5 – electrically-insulating seal; 6 – tungsten anode; 7 – fluorine outlet pipe; 8 – partition separating cathode and anode spaces; 9 – gasket; 10 – electrolyte

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 КЖ. При контакте фтора с КЖ происходит реакция



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 WF_6 .

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]:



Очевидно, что выделение газообразного WF_6 возможно только после превращения основной массы фторидов калия и натрия в комплексное соединение $(K,Na)WF_7$, 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 WF_6 , а затем комплексных соединений KWF_7 и $NaWF_7$. 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 WF_6 [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 ($\varnothing 6 \times 1$ мм, длина 700 мм), обогреваемой снаружи электрической печью 4 с длиной зоны нагрева 250 мм. Температура измерялась термопарой, привязанной к трубке снаружи. Восстановление WF_6 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.

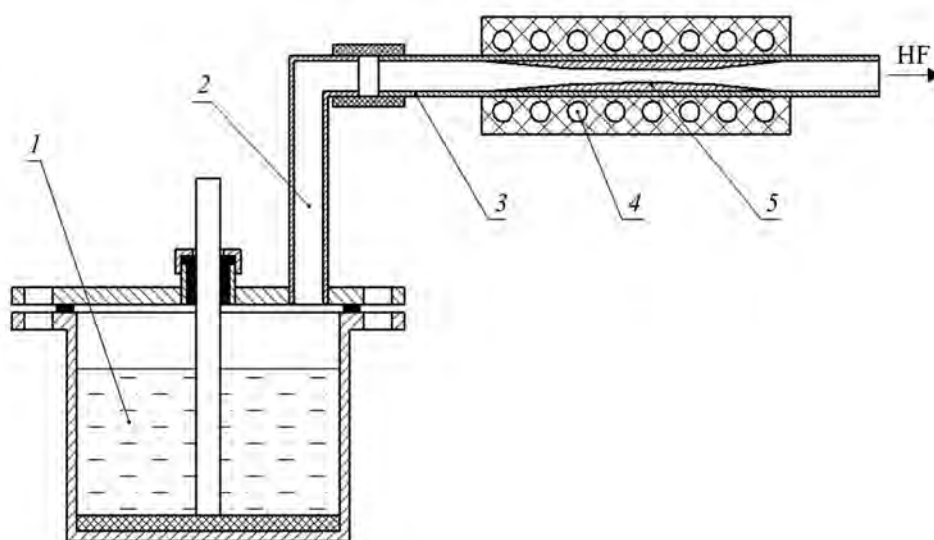


Рис. 4. Установка для электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 водородом до металла

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

1 – electrolyzer; 2 – pipeline; 3 – copper pipe-substrate; 4 – electric furnace; 5 – deposited tungsten layer

Параметры и результаты электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла

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 HF, мол. %	18	45
3	Насыщение электролита WF_6 , %	89	95,5
4	Температура электролиза, °C	38 ± 4	37 ± 1
5	Напряжение, В	7,2 ± 0,5	7,8
6	Сила электрического тока, А	1,2 ± 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 WF_6 и H_2 , 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 WF_6 переходит в газовую фазу, а при повышении степени насыщения электролита до 95,5 % доля WF_6 , переходящего в газовую фазу, увеличивается до 46 %. Из этого следует, что при полном насыщении электролита весь образующийся WF_6 вместе с водородом будет выходить из расплава. В газовой фазе будет постоянное соотношение компонентов $H_2/WF_6 = 3$, 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 HF проходит через аппараты восстановления, смешивается с образующимся HF и поглощается электролитом. Наличие повышенного содержания HF в газовой смеси при восстановлении WF_6 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 WF_6 его электрохимический синтез проводился при температуре $\sim 32^\circ C$ и содержании «свободного» HF, равном $\sim 1\%$. В этом случае скорость испарения HF 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 $\sim 0,3$ А/см² позволяет получать ~ 17 г/ч (0,057 моль/ч) WF_6 и 0,171 моль/ч H_2 при той же скорости испарения HF $\sim 0,1$ г/ч (0,005 моль/ч). Образующаяся газовая смесь содержит (мол.%): WF_6 (24,5), H_2 (73,5) и HF (2,0), что является желаемым результатом. Это дает основание рекомендовать для практического использования следующий состав электролита (мол.%): KWF_7 (38) + $NaWF_7$ (38) + $LiHF_2$ (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 $\varnothing 1,2$ м, высоту $\sim 0,6$ м и массу $\sim 2,2$ т. Размеры электролизера должны быть: $\varnothing 1,5$ м и высота $\sim 0,9$ 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 газопровод для прохождения газовой смеси после довосстановления WF_6

водородом, чтобы улавливать образовавшийся HF и непрореагировавший WF_6 . 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 газобразной смеси $WF_6 + H_2$ стехиометрического состава в результате растворения насыпного вольфрамового анода в расплаве, содержащем (мол.%): KWF_7 (38) + $NaWF_7$ (38) + $LiHF_2$ (22) + HF (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 и 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 WF_6 прекращается.

Для продувки аппаратов восстановления до и после процессов осаждения вольфрама используется водород из баллонов (дополнительный источник), который затем целесообразно направить в аппарат довосстановления WF_6 . Это способствует повышению полноты восстановления WF_6 , но одновременно увеличивает поток водорода, выходящий из электролизера и уносящий с собой HF и WF_6 . Поэтому газы, выходящие из газопровода электролизера, после поглощения HF и WF_6 , необходимо направить в конденсатор объемом ~ 10 л, охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO_2) до температуры $-78^\circ C$. Равновесное давление паров HF и WF_6 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 WF_6 одновременно с водородом после продувки аппаратов целевого осаждения вольфрама.

Улавливание HF и WF_6 из газов, направляемых в вентиляцию, может также осуществляться сорбцией на гранулированном NaF при $t = 60 \div 70^\circ C$. Полученный продукт можно использовать при плановой замене электролита.

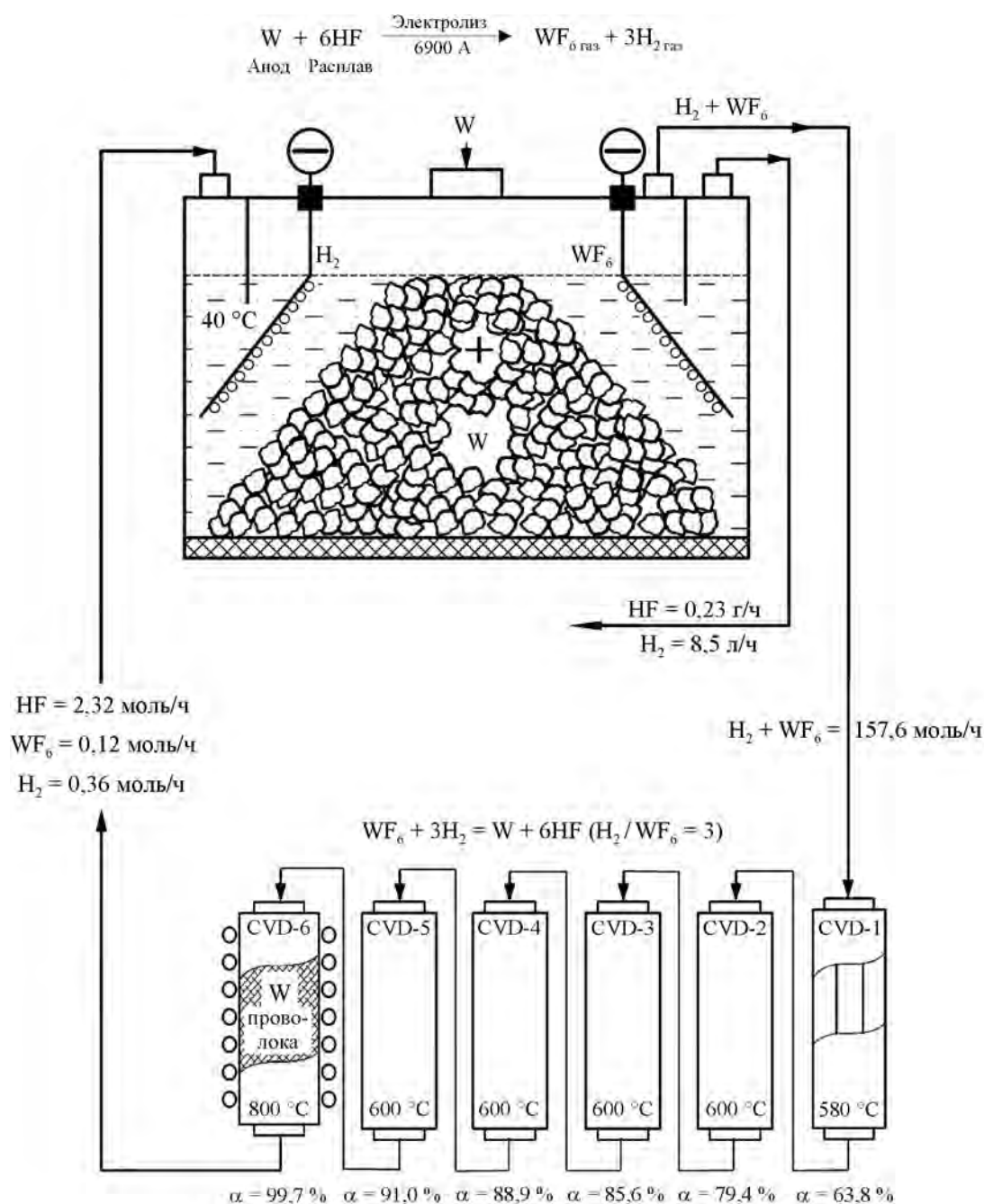


Рис. 5. Аппаратурно-технологическая схема короткого фторидного цикла в технологии вольфрама с производительностью 6,6 кг/ч

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

Заключение

Электрохимическое растворение вольфрамового анода в расплаве комплексных фторидов щелочных металлов и фтористого водорода позволяет синтезировать в промышленных масштабах газообразную смесь $\text{WF}_6 + \text{H}_2$ 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 WF_6 . В результате цепочка техноло-

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.fluoridtech.ucoz.ru>.
Korolev Yu.M. Fluoride conversion in tungsten technology. Moscow: Sputnik+, 2018 (In Russ.).
2. 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. С. 29–41. <http://www.fluoridtech.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.fluoridtech.ucoz.ru>.
3. 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.fluoridtech.ucoz.ru>.
4. Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 4. С. 23–33. <http://www.fluoridtech.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.fluoridtech.ucoz.ru>.
5. Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 1. С. 22–27. <http://www.fluoridtech.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.fluoridtech.ucoz.ru>.
6. Neiberlein V.A., Kenworthy N. Report of investigation. *US. Bureau of mines*. 1959. No. 5539. P. 1–27.
7. 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.
8. Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A. Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. *Proc. Conf. on chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds* (USA, Tennessee, Gatlinburg, 12–14 Sept. 1967). P. 303–311.
9. 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.).
10. 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. P. 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.* (Toms, 7—8 June 2010) Toms: Izd. TPU, 2010. Section 3. P. 129 (In Russ.).
13. *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.
 14. *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.
 15. *Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G.* Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material: *Proc. Intern. conf. on thermionic electrical power generation* (London, 20—24 Sept. 1965). London, 1965. P. 542—553.
 16. Thin wall tungsten tubing produced by vapor deposition. *Mater. Design Eng.* 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.
 17. *Lewin R.H.* Chemical vapor coating. *Engineering.* 1970. Vol. 209. No. 5429. P. 535—538.
 18. *Martin W.R.* Chemical vapor deposition makes dense tungsten part. *Metal. Progress.* 1968. Vol. 97. No. 5. P. 93.
 19. *Spruiell J.E., Shuler B.F., Patterso F.H.* Deformation studies of thermochemically deposited tungsten sheet. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1763—1767.
 20. *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.
 21. *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. Moscow: Gosatomizdat, 1968 (In Russ.).
 24. *Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Судари-ков 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.).
 25. *Barber E.J., Cady G.H.* Some physical properties of tungsten hexafluoride. *J. Phys. Chem. Soc.* 1956. Vol. 60. No. 4. P. 505—506.
 26. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563—1574.
 27. Properties of fluorides. *Reactor Fuel Proceeding.* 1964—1965. Vol. 8. No. 1. P. 24—26.
 28. *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.).
 29. *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.).
 31. 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.).