

ОПТИМИЗАЦИЯ ФТОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ФТОРОМ В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ПРИ ОБЕСПЕЧЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ

© 2016 г. Ю.М. Королев

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

Статья поступила в редакцию 07.09.15 г., подписана в печать 20.11.15 г.

С использованием физико-химических основ процессов разработаны расчетные методики для моделирования фторирования порошка вольфрама фтором и конденсации полученного WF_6 , которые удовлетворительно описывают имеющиеся экспериментальные данные. С их помощью проведена оптимизация размеров оборудования и параметров процесса двухстадийного фторирования порошка вольфрама фтором с конденсацией жидкого WF_6 после каждой стадии при температуре 2,5–3,0 °С. Показана возможность получения WF_6 с производительностью 5,23, 6,53 и 7,83 кг/ч в реакторах диаметром 200, 300 и 360 мм соответственно при температуре 300–350 °С без принудительного охлаждения наиболее теплонапряженного первого фторатора. При этом достигается полнота использования фтора более 99,99 %, а количество выходящих из технологической цепочки вредных газов (F_2 , WF_6) не приводит к превышению их предельно-допустимых концентраций уже в объеме вентиляционных газов. Даны рекомендации по организации производственного процесса фторирования порошка вольфрама.

Ключевые слова: вольфрам, фтор, гексафторид вольфрама, фторирование, конденсация, полнота использования фтора, производительность, оптимизация, организация производства, предельно-допустимые концентрации, экология.

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

Для цитирования: Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 23–33.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.

Korolev Yu.M.

Optimization of tungsten powder fluorination with fluorine in a fixed bed reactor, while ensuring environmental requirements

In order to simulate tungsten powder fluorination with fluorine and condensation of WF_6 produced, computational methods based on the physical and chemical process principles were developed which satisfactorily describe experimental data available. They were used to optimize the equipment size and parameters of two-stage tungsten powder fluorination process with the condensation of liquid WF_6 after each stage at 2,5–3,0 °C. The possibility of WF_6 production at an output rate of 5,23, 6,53 and 7,83 kg/h in reactors with a diameter of 200, 300 and 360 mm respectively, at a temperature of 300–350 °C without forced cooling of the most heat-stressed first fluorinator was demonstrated. Besides, the total fluorine utilization over 99,99 % was achieved with the amount of hazardous gases escaping the process (F_2 , WF_6) below their maximum permissible concentrations even in the ventilation gas volume. Some recommendations were given on the organization of tungsten powder fluorination flow process.

Keywords: tungsten, fluorine, tungsten hexafluoride, fluoridation, condensation, total fluorine utilization, output rate, optimization, organization of production, maximum permissible concentrations, ecology.

Korolev Yu.M. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., President Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Citation: Korolev Yu.M. Optimizatsiya ftorirovaniya poroshka vol'frama ftorom v reaktore s nepodvizhnym sloem pri obespechenii ekologicheskikh trebovaniy. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 23–33.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.

Введение

Производство уникальных изделий и покрытий из вольфрама в ряде случаев возможно только при использовании процесса восстановления гекса-

фторида вольфрама водородом [1, 2]. Необходимый для этого WF_6 готовят фторированием вольфрама фтором с последующей конденсацией полученно-

го продукта [3–8]. Однако при этом достигается относительно низкая полнота использования фтора, что удорожает продукцию и требует обезвреживания выходящих газов.

Создание замкнутой системы с принудительной циркуляцией смеси $F_2 + WF_6$, которая подпитывается фтором пропорционально количеству конденсируемого WF_6 [9, 10], позволяет повысить полноту использования фтора, но снижает производительность процесса. Кроме того, наличие движущихся узлов во F-содержащей среде создает опасность разгерметизации оборудования, а также снижает его надежность и ресурс. Двухстадийное фторирование с конденсацией WF_6 после каждой стадии процесса [11] позволяет при достаточной производительности повысить полноту использования фтора до $>99,99\%$. При разбавлении выделяющихся F_2 и WF_6 вентиляционными газами предельно-допустимые концентрации не достигаются.

Целью настоящей работы является оптимизация аппаратных решений и параметров процесса для уменьшения размеров оборудования и по-

вышения производительности при сохранении его экологической безопасности.

Описание аппаратурно-технологической схемы

Получение WF_6 осуществлялось с использованием цепи технологических аппаратов, показанной на рис. 1. Первый фторатор (Ф1) состоит из двух секций, каждая из которых представляет собой никелевый цилиндр длиной 1500 мм с внутренним диаметром 200 мм, в котором размещаются никелевые лодки с порошком вольфрама (размер частиц <5 мкм). Для предотвращения перегрева аппарата в начале первой секции находится 1 лодка шириной 150 мм и длиной 700 мм, а во второй половине этой секции — 2 лодки такой же длины, расположенные в 2 яруса. Верхняя лодка имеет ширину 180 мм, нижняя — 150 мм. Во второй секции размещаются аналогично 4 лодки в 2 яруса. Температура стенок реактора поддерживается на уровне $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Смесь непрореагировавшего фтора и образо-

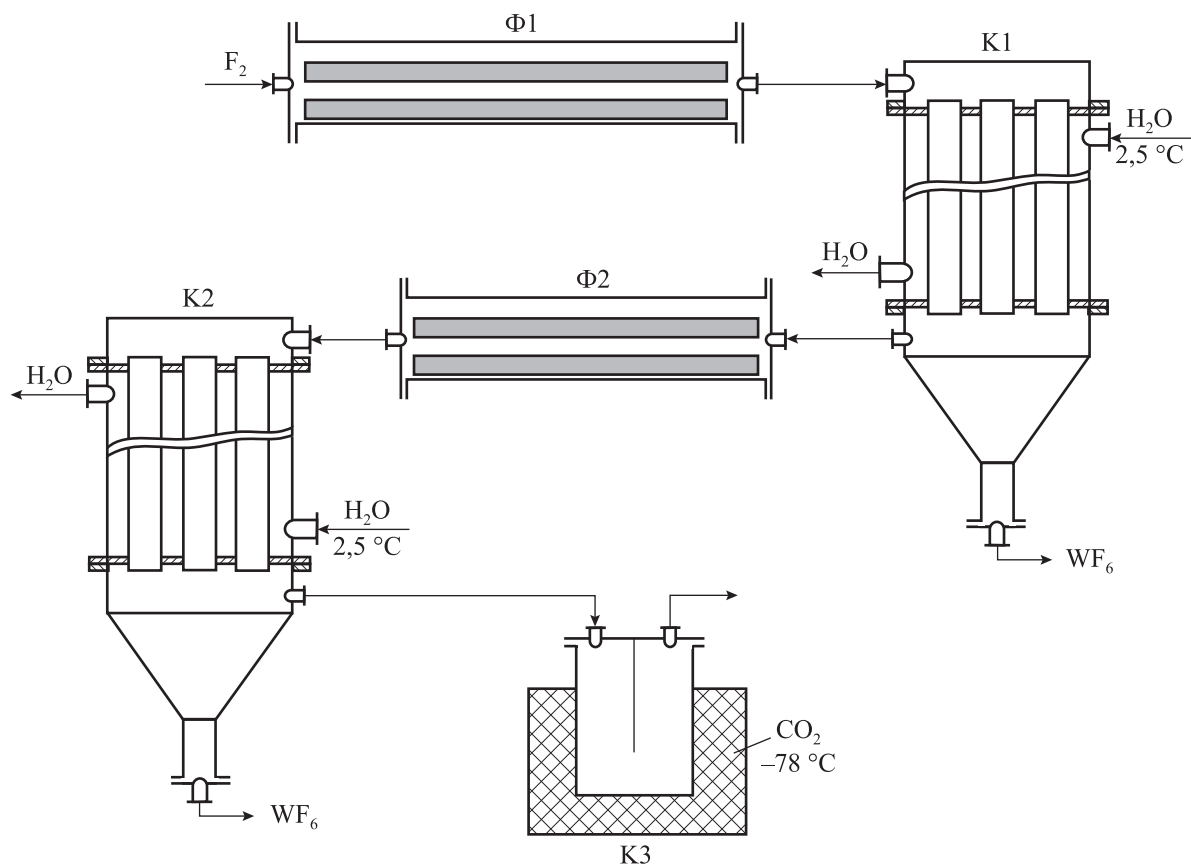


Рис. 1. Схема установки фторирования

Ф1 и Ф2 — фтораторы; К1 и К2 — конденсаторы, охлаждаемые до $t = 2,5 \pm 3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; К3 — конденсатор, охлаждаемый до $t = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$

вавшегося WF_6 из реактора $\Phi 1$ направляется в конденсатор $K1$, выполненный из нержавеющей стали в виде теплообменника с 7 трубами диаметром 80 мм и длиной 800 мм. При прохождении газовой смеси внутри труб, охлаждаемых до температуры 2,5–3,0 °С, происходит частичная конденсация WF_6 , который стекает в накопитель. В результате уменьшается объем газовой смеси и увеличивается содержание в ней фтора, что повышает эффективность фторирования на второй стадии.

Далее газовая смесь, содержащая ~43 мол.% F_2 и ~57 мол.% WF_6 , направляется на вторую стадию фторирования, где используется аналогичный двухсекционный реактор $\Phi 2$, в котором размещаются 8 лодок в 2 яруса. Температура стенок фторатора поддерживается на уровне 350 °С. Газообразная смесь, содержащая в основном WF_6 , из фторатора $\Phi 2$ поступает во второй конденсатор $K2$, охлаждаемый до температуры 2,5–3,0 °С, где происходит практически полная конденсация полученного WF_6 .

Описанная технологическая схема была выбрана для достижения высокой эффективности процесса и отличается отсутствием движущихся элементов в агрессивной среде и принудительного охлаждения фтораторов. Каждый аппарат, входящий в ее состав, взвешивался в ходе и после процесса, что позволяло определять его показатели (состав газовой смеси, расход порошка, полноту использования фтора и т.д.).

Моделирование процессов

1. Первая стадия фторирования

Газообразный фтор, проходя над слоем порошка вдоль реактора $\Phi 1$, реагирует с вольфрамом, образуя WF_6 . В результате уменьшаются объем газового потока, концентрация в нем фтора и скорость фторирования.

Для математического описания взаимосвязи между параметрами процесса и его основными показателями выделим по длине реактора бесконечно малую зону ∂l , в пределах которой параметры процесса можно считать постоянными. Уменьшение концентрации фтора в газовом потоке на длине ∂l можно описать следующим образом:

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\partial m_W}{A_W q}, \quad (1.1)$$

где ∂m_W — уменьшение массы вольфрама, г/ч; $A_W = 184$ — атомный вес W ; q — скорость газового

потока, моль/ч; 3 — коэффициент, учитывающий, что 1 атом W реагирует с 3 молекулами F_2 .

Уменьшение массы вольфрама представляется как

$$\partial m_W = \gamma_W V S \partial l, \quad (1.2)$$

где $\gamma_W = 0,0192$ г/мм³ — плотность вольфрама; S — ширина реакционной поверхности, мм; V — скорость процесса фторирования, выраженная в уменьшении толщины слоя вольфрама, пересчитанная на 100 %-ную плотность, мм/ч.

Скорость процесса фторирования описывается уравнением

$$V = K N_{F_2}, \quad (1.3)$$

где K — константа скорости процесса при заданных условиях.

До зоны ∂l реагирует $(q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2})$ моль/ч фтора, образуется $(q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2})/3$ моль/ч WF_6 и остается $q N_{F_2}$ моль/ч фтора, а его концентрация в потоке равна

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

откуда следует

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

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

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\gamma_W K N_{F_2} (3 - 2N_{F_2}) S}{A_W q^0 N_{F_2}^0} \partial l. \quad (1.6)$$

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

$$\frac{3 - 2N_{F_2}}{N_{F_2}} = e^{\frac{0,000939K Sl}{q^0}}, \text{ или } N_{F_2} = \frac{3}{2 + e^{\frac{0,000939K Sl}{q^0}}}. \quad (1.7)$$

Полнота использования фтора (α_{F_2} , доли ед.) равна

$$\alpha_{F_2} = \frac{q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{q^0 N_{F_2}^0} = 1 - \frac{q N_{F_2}}{q^0 N_{F_2}^0}, \quad (1.8)$$

а с учетом уравнений (1.5) и (1.7)

$$\alpha_{F_2} = 1 - e^{-\frac{0,000939K Sl}{q^0}}. \quad (1.9)$$

В результате анализа экспериментальных дан-

ных, приведенных в работах [6, 7], с учетом уравнения (1.9) вычислены константы скорости реакции фторирования (K) для различных условий проведения процесса и видов вольфрама (табл. 1).

Уравнение (1.9) и приведенные в табл. 1 значения K позволяют рассчитать полноту использования фтора (α_{F_2}) в зависимости от размеров реакционной поверхности (Sl) и скорости газового потока (q^0). Установлено, что константа K зависит в основном от температуры реакционной поверхности и ее активности, а критерий эффективности процесса фторирования (Sl/q^0) пропорционален времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью.

На рис. 2 показано изменение α_{F_2} в зависимости от Sl/q^0 . Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений в широком интервале условий позволяет использовать описанную методику для оптимизации оборудования и параметров процесса фторирования.

Таблица 1
Константы скорости реакции
процесса фторирования

$t, ^\circ\text{C}$	W-порошок		W-отходы
	<5 мкм	<80 мкм	~2 мм
300	0,155	(0,134)	(0,103)
380	(0,30)	0,277	0,213

Примечание. В скобках приведены значения K , полученные экстраполяцией.

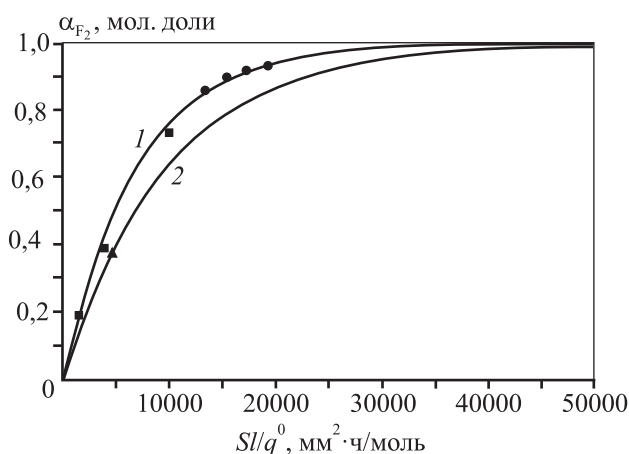


Рис. 2. Зависимость полноты использования фтора от критерия эффективности процесса фторирования для первой его стадии при $t = 300 ^\circ\text{C}$

1 — для W-порошка (крупность <5 мкм);
2 — для отходов (частицы ~2 мм)

Кривые рассчитаны по уравнению (1.9)

■, ▲ — данные [6, 7]; ● — [11]

2. Жидкофазная конденсация

Газовая смесь после первой стадии фторирования поступает в конденсатор К1 сверху, где WF_6 конденсируется на стенках труб и стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации чистой (без гарнисажа). Содержание WF_6 в газе уменьшается, а фтора возрастает. Как следствие, снижается объем газового потока и скорость конденсации. Так происходит до достижения равновесного давления паров WF_6 (57 кПа [12]), т.е. до содержания WF_6 в газовой смеси 57 мол. %.

При полноте использования фтора менее 80 % получается газовая смесь, содержащая менее 57 мол. % WF_6 , т.е. ниже равновесного давления, и конденсация WF_6 из нее при указанной температуре невозможна.

Для математического описания процесса конденсации выделим по длине конденсатора бесконечно малую зону ∂l_k , в которой параметры процесса можно считать постоянными. Тогда уменьшение концентрации гексафторида вольфрама в газовом потоке на длине ∂l_k можно описать уравнением

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{\partial m_{WF_6}}{M_{WF_6} q^k}, \quad (2.1)$$

где $M_{WF_6} = 298$ — г-моль WF_6 ; q^k — скорость газового потока, моль/ч; ∂m_{WF_6} — масса сконденсированного WF_6 , г/ч, которая находится по формуле

$$\partial m_{WF_6} = V^k \Pi \partial l_k, \quad (2.2)$$

где Π — периметр поверхности конденсации, мм; V^k — скорость конденсации WF_6 , г/ч, которая определяется скоростью его диффузии из объема газовой смеси к поверхности конденсации [13, с. 437], т.е.

$$V = D(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p) \frac{1}{0,5d}, \quad (2.3)$$

где $N_{WF_6}^p = 0,57$ — равновесная концентрация WF_6 при температуре конденсации $+2,9 ^\circ\text{C}$ [12]; d — внутренний диаметр трубы конденсатора, мм.

Соотношение между $N_{WF_6}^k$ и q^k определяется из следующих рассуждений. В конденсатор поступает $q^{0k} N_{WF_6}^{0k}$ моль/ч гексафторида вольфрама и $q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})$ моль/ч фтора. До зоны ∂l_k конденсируется WF_6 :

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

В газовом потоке остается $q^k N_{WF_6}^k$ моль/ч WF_6 и $q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})$ моль/ч F_2 , тогда

$$N_{WF_6}^k = \frac{q^k N_{WF_6}^k}{q^k N_{WF_6}^k + q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})} = 1 - \frac{q^{0k}}{q^k} (1 - N_{WF_6}^{0k}), \quad (2.5)$$

откуда

$$q^k = \frac{q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})}{1 - N_{WF_6}^k}. \quad (2.6)$$

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

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{D(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p)(1 - N_{WF_6}^k)\Pi}{M_{WF_6} q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})0,5d} \partial l_k. \quad (2.7)$$

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

$$\frac{(1 - N_{WF_6}^k)(N_{WF_6}^{0k} - N_{WF_6}^p)}{(1 - N_{WF_6}^{0k})(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p)} = e^{\frac{D\Pi l_k(1 - N_{WF_6}^p)}{M_{WF_6} q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})0,5d}}. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) позволяет рассчитать изменение концентрации гексафторида вольфрама ($N_{WF_6}^k$) по длине конденсатора. Затем по уравнениям (2.6) и (2.4) определяется количество сконденсированного продукта. Совпадение расчетного значения массы сконденсированного WF_6 (2,38 кг/ч) и экспериментальных данных (2,3—2,5 кг/ч) для условий, приведенных в 1-й строке табл. 2, наблюдается при $D \geq 0,6$.

3. Вторая стадия фторирования

Газовая смесь после конденсации, содержащая 43 мол.% F_2 , направляется на вторую стадию фторирования. При расчете полноты использования фтора на этом этапе рассуждаем так же, как при выводе уравнений (1.4) и (1.5). На вторую стадию фторирования поступает газовый поток q^{0s} моль/ч, в том числе $0,43q^{0s}$ моль/ч F_2 и $0,57q^{0s}$ моль/ч WF_6 . До бесконечно малой зоны ∂l_s , выделенной в реакторе $\Phi 2$, реагирует $0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s$ моль/ч фтора и образуется $(0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s)/3$ моль/ч WF_6 . Концентрация фтора в газовом потоке q^s на участке ∂l_s равна

$$\begin{aligned} N_{F_2}^s &= \frac{q^s N_{F_2}^s}{0,57q^{0s} + \frac{0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s}{3} + q^s N_{F_2}^s} = \\ &= \frac{3q^s N_{F_2}^s}{2,14q^{0s} + 2q^s N_{F_2}^s}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

откуда следует

$$q^s = \frac{2,14q^{0s}}{3 - 2N_{F_2}^s}. \quad (3.2)$$

После подстановки (3.2) в уравнение (1.1) получим

$$\begin{aligned} -\partial N_{F_2}^s &= \frac{3\gamma_W K N_{F_2}^s S_s}{A_W \frac{2,14q^{0s}}{3 - 2N_{F_2}^s}} \partial l_s = \\ &= \frac{3\gamma_W K N_{F_2}^s (3 - 2N_{F_2}^s) S_s}{A_W 2,14q^{0s}} \partial l_s. \end{aligned} \quad (3.3)$$

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

$$N_{F_2}^s = \frac{3}{2 + 4,98e^{\frac{0,0004388K S_s l_s}{q^{0s}}}}. \quad (3.4)$$

и выражение для расчета полноты использования фтора:

$$\alpha_{F_2}^s = 1 - e^{-\frac{0,0004388K S_s l_s}{q^{0s}}}, \quad (3.5)$$

где S_s и l_s — ширина и длина реакционной поверхности на этой стадии, мм.

Соответствие описанной модели реальному процессу иллюстрируется совпадением расчетного значения убыли массы вольфрама в реакторах второй стадии фторирования $-\Delta m_W^s = 0,35$ кг/ч (см. табл. 2, стр. 1) с экспериментально наблюдаемым 0,34—0,37 кг/ч. В результате получается газовая смесь, содержащая более 99,9 мол.% WF_6 и менее 0,1 мол.% F_2 .

Конденсация WF_6 при температуре 2,5—3,0 °C из смеси, содержащей малое количество неконденсируемого фтора, сопровождается многократным уменьшением газового потока (более чем в 1000 раз), что способствует достижению равновесной концентрации WF_6 .

Количество фтора, выходящего из второго конденсатора, составит

$$m_{F_2} = 0,43q^{0s}(1 - \alpha_{F_2}^s) \cdot 38,$$

или

$$m_{F_2} = q^0(1 - \alpha_{F_2}^{1+2}) \cdot 38, \quad (3.6)$$

где 38 — г-моль фтора; $\alpha_{F_2}^{1+2}$ — суммарная полнота использования фтора, которая определяется по формуле

$$\alpha_{F_2}^{1+2} = 1 - (1 - \alpha_{F_2}^s)(1 - \alpha_{F_2}^s). \quad (3.7)$$

Результаты и их анализ

Наличие расчетных моделей для всех стадий процесса позволяет проанализировать влияние конструктивных особенностей используемых аппаратов и параметров процесса на его эффективность. Наиболее важным является достижение такого выброса газов, чтобы после разбавления вентиляционными газами их концентрация не превышала ПДК.

Фторирование проводили при естественном охлаждении реактора $\varnothing 200$ мм первой стадии и расходе фтора 2 кг/ч ($q_{F_2}^0 = 52,6 \text{ моль/ч}$). При превышении этого показателя перегревалась 1-я секция фторатора. Представленные в табл. 2 основные параметры и показатели двухстадийного фторирования позволяют проследить образование и выделение соответствующих продуктов по технологической цепочке. Там же приведена общая длина фтораторов, необходимая для достижения экологически допустимых выбросов.

Результаты, приведенные в 1-й строке табл. 2, получены расчетным путем и многократно подтверждены экспериментальными данными, полученными исходя из изменения массы аппаратов в ходе процессов получения WF_6 при использовании описанной технологической цепочки (см. рис. 1) [11]. Изменения концентрации фтора, объема газовой смеси и удельной массы прореагировавшего вольфрама ($-\Delta m_W$) на 100-миллиметровом участке реактора для первой стадии фторирования в зависимости от длины аппарата показаны на рис. 3, кр. 1.

Максимального значения (220 г/ч) удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает в центре 1-й секции, что сопровождается выделением 2050 кДж/ч тепла [15]. Эта величина является предельной для реактора $\varnothing 200$ мм. В начале ($l < 700 \text{ мм}$) и в конце ($l = 1200\div 1400 \text{ мм}$) этой секции интенсивность фторирования значительно меньше. При размещении в ее начале 2 лодок удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает $>280 \text{ г/ч}$, что ведет к перегреву стенок реактора.

Как показали расчеты, компромиссным решением является размещение в начале 2-го яруса трапецевидной лодки, у которой начальная ширина составляет 75 мм , на длине 350 мм она увеличивается до 180 мм и сохраняется такой до конца реактора. Изменение параметров процесса фторирования для этого случая приведено на рис. 3,

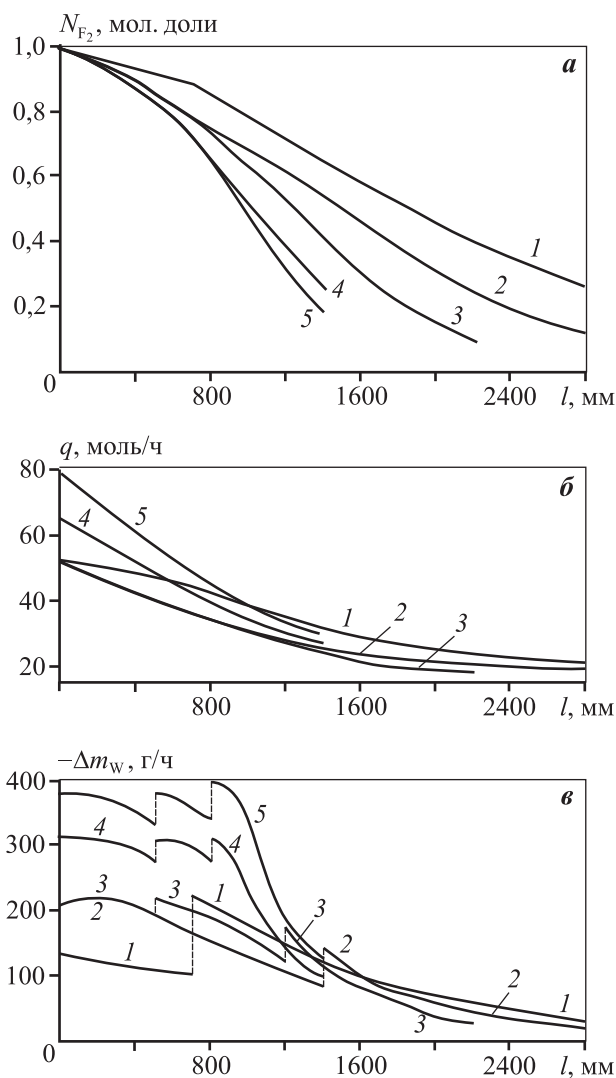


Рис. 3. Изменения содержания фтора в газовом потоке (а), объема газовой смеси (б) и удельного расхода вольфрама на 100 мм длины фторатора (в) по длине реакторов первой стадии фторирования

Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

кр. 2. Предложенный способ увеличивает количество прореагировавшего вольфрама в 1-й секции за счет повышения интенсивности фторирования в первой ее половине, но снижает ее во второй.

Повысить интенсивность фторирования в конце 1-й секции удастся за счет размещения в реакторе третьей лодки, передний край которой находится на расстоянии 500 мм от его начала, и ее ширина изменяется от 40 до 150 мм на длине 450 мм . Изменение исследуемых показателей при таком размещении лодок приведено на рис. 3, кр. 3. Резкое снижение интенсивности фторирования после длины 1200 мм дает основания ограничить этим значением длину 1-й секции.

Таблица 2
Оптимизация аппаратно-технологических параметров процесса фторирования

№	Первая стадия фторирования				Вторая стадия фторирования				2-я конденсация		Производи- тельность WF ₆ , кг/ч		
	Расход F ₂ , кг/ч	Ø реактора, мм (Число ярусов) Длина лодок, мм	t, °C 1-я секция 2-я секция	—Δm _{WF₆} , кг/ч 1-я секция 2-я секция	α _{F₂} , мол. доли	q ^{0k} , моль/ч (N ^{01k} _{WF₆} , мол. доли) m _{WF₆} , кг/ч	Ø реактора, мм (Число ярусов) Длина лодок, мм	q ^{0s} , моль/ч N ^{0s} _{F₂} , мол. доли	t, °C	—Δm _{WF₆} ^s , г/ч α _{F₂} ^s , мол. доли		q ^{0k} , моль/ч (N ^{02k} _{WF₆} , мол. доли) m _{WF₆} ^s , кг/ч	Масса выходящих газов F ₂ WF ₆ , г/ч
	моль, ч	1-я секция	2-я секция									Σ Длина фтораторов, мм	
1	2,0	200(2)	200(3)	300	1,96	0,891	21,4(0,73)	13,4	351,63	9,6(0,999)	0,14	5,23	
	52,63	1400 ¹⁾	1400	300	0,92		2,38	0,43	0,9994	2,85	1,46	5760	
2	2,0	200(2)	200(2)	300	2,28	0,956	19,1(0,88)	5,4	141,81	3,8(0,999)	0,14	5,23	
	52,63	1400 ²⁾	1400	350	0,81		4,08	0,43	0,9984	1,15	1,46	3845	
3	2,0	200(3)	200(2)	300	2,31	0,960	18,9(0,89)	4,8	128,90	3,4(0,999)	0,14	5,23	
	52,63	1200 ³⁾	1000	350	0,79		4,20	0,43	0,9982	1,03	1,46	2830	
4	2,5	300(4)	—	300	3,58	0,888	26,9(0,72)	17,2	451,70	12,3(0,999)	0,14	6,53	
	65,79	1400 ⁴⁾	—	—	—		2,88	0,43	0,9995	3,65	1,46	2750	
5	3,0	360(5)	—	300	4,46	0,922	30,4(0,80)	14,3	377,46	10,2(0,999)	0,14	7,83	
	78,95	1400 ⁵⁾	—	—	—		4,80	0,43	0,9994	3,03	1,46	2490	

1) **1-й ярус:** 2 лодки размером (ширина×длина) $b \times l = 150 \times 700$ мм; **2-й ярус:** 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) **1-й ярус:** 2 лодки 150×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм.

3) **1-й ярус:** 2 лодки 150×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее — 150 мм.

4) **1-й ярус:** 2 лодки 220×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка с увеличивающейся шириной от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂.

5) **1-й ярус:** 2 лодки 260×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка с увеличивающейся шириной от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂; **5-й ярус:** 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F₂.

1) 1-й ярус: 2 лодки размером (ширина×длина) $b \times l = 150 \times 700$ мм; 2-й ярус: 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм.

3) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F_2 ; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее — 150 мм.

4) 1-й ярус: 2 лодки 220×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F_2 ; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; 4-й ярус: 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F_2 .

5) 1-й ярус: 2 лодки 260×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F_2 ; ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; 4-й ярус: 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F_2 ; 5-й ярус: 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F_2 .

В качестве 2-й секции использовали реактор $\varnothing 200$ мм с 3 ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до температуры 350 °C. Как следует из рис. 3, а (кр. 3), при длине этой секции 1000 мм концентрация фтора в газовом потоке снижается до $N_{F_2} \approx 0,11$, а полнота использования фтора на первой стадии фторирования достигает 96 %.

Изменение концентрации WF_6 по длине первого жидкофазного конденсатора, рассчитанное по уравнению (2.8), показано на рис. 4. В условиях, описанных в табл. 2, стр. 1, для достижения равновесной концентрации $N_{WF_6}^p = 0,57$ необходима длина конденсатора ~600 мм. При повышении полноты использования фтора до 96 % и одновременном уменьшении потока неконденсируемого фтора (см. табл. 2, стр. 2 и 3) величина $N_{WF_6}^p$ достигается при длине конденсатора 300—350 мм (см. рис. 4, кр. 2 и 3).

На вторую стадию фторирования поступает газовая смесь, содержащая 57 мол.% WF_6 и 43 мол.% F_2 . Ее объем изменяется от 13,4 до 4,8 моль/ч (см. табл. 2, стр. 1—3). На этом этапе использовался реактор $\varnothing 200$ мм с 2(3) ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до 350 °C. Изменение концентрации фтора вдоль реактора, рассчитанное по уравнению (3.4), приведено на рис. 5.

В условиях, описанных в табл. 2, стр. 1, при относительно невысокой полноте использования фтора на первой стадии фторирования ($\alpha_{F_2} = 89$ %) для полного реагирования поступившего фтора необходим реактор с двумя ярусами лодок длиной 2,96 м. Повышение α_{F_2} до 95,6 % (см. табл. 2, стр. 2) уменьшает объем смеси, поступающей на вторую стадию, в ~2,5 раза,

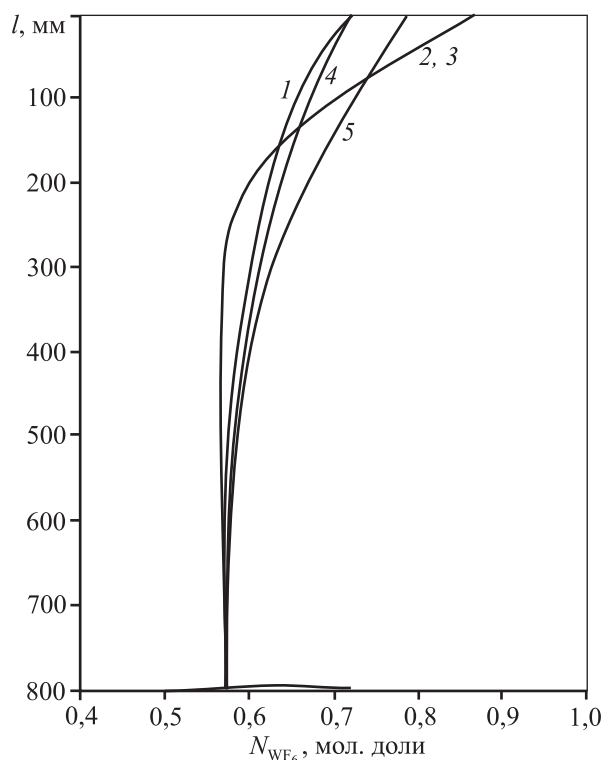


Рис. 4. Изменение концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси по длине первого конденсатора
Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

что ведет к уменьшению требуемой длины реактора с двумя ярусами лодок до 1,045 м. При 3-ярусном размещении лодок (табл. 2, стр. 3) достаточно иметь фторатор длиной 630 мм.

На вторую жидкофазную конденсацию поступает газовая смесь, содержащая в основном WF_6 и незначительное количество фтора ($N_{F_2} \leq 0,001$). Согласно уравнению (2.8) поступивший после 2-й стадии фторирования WF_6 конденсируется в 7-трубном конденсаторе на длине < 5 мм. Поэтому на этапе второй жидкофазной конденсации достаточно иметь 1-трубный конденсатор $\varnothing 40$ –50 мм и длиной 300–400 мм, из которого выходит $\sim 0,2$ л/ч смеси, уносящей 140 мг/ч F_2 и 1460 мг/ч WF_6 . При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрация F_2 и WF_6 в них составит $< 0,03$ и $< 0,3$ мг/м³, что ниже допустимых ПДК 0,15 и 0,5 мг/м³ [14] соответственно.

Представленная выше методика оптимизации цепочки технологических аппаратов для фторирования вольфрамового порошка показывает, что процесс, описываемый в табл. 2, стр. 3, является оптимальным для реакторов $\varnothing 200$ мм. При этом суммарная длина фтораторов не превышает 2,83 м,

а достигаемая производительность равна 5,23 кг/ч WF_6 .

Повышение производительности процесса

Результаты аналогичным образом проведенной оптимизации процесса фторирования для реакторов первой секции $\varnothing 300$ мм с лодками в 4 яруса и $\varnothing 360$ мм с лодками в 5 ярусов приведены в табл. 2 (стр. 4 и 5 соответственно). Учитывая, что поверхность теплоотвода стенок цилиндрического реактора увеличивается пропорционально его диаметру, появилась возможность повысить расход фтора до 2,5 и 3,0 кг/ч при сохранении допустимого выделения тепла реакции на единицу площади стенки реактора. Более того, оказалось возможным на первой стадии фторирования ограничиться одной секцией с длиной реакционной поверхности 1400 мм, которая обеспечивает полноту использования фтора 89 и 92 % соответственно.

Изменения концентрации фтора, объема газового потока и удельной массы прореагировавшего вольфрама по длине реакторов $\varnothing 300$ и 360 мм приведены на рис. 3, кр. 4 и 5.

Из данных, представленных на рис. 4, кр. 4 и 5, следует, что описанный выше конденсатор обеспечивает необходимую полноту конденсации и при повышенных расходах фтора.

На второй стадии фторирования в обоих случаях целесообразно иметь реактор $\varnothing 300$ мм с 4 ярусами лодок по всей длине. Изменение концентрации фтора по длине такого реактора приведено на рис. 5, кр. 4 и 5. Для достижения тех же объемов выброса вредных веществ в первом варианте необходима длина реакционной поверхности 1,35 м, а во втором — 1,09 м. В результате производительность по WF_6 возрастает до 6,53 и 7,83 кг/ч, а суммарная

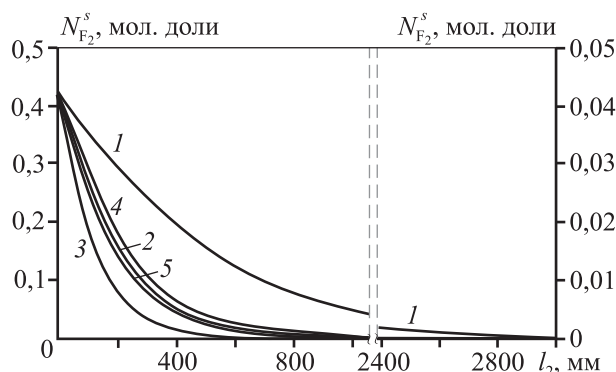


Рис. 5. Изменение содержания фтора в газовом потоке по длине фторатора второй стадии фторирования
Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

Таблица 3
Рекомендуемые условия и характеристики процессов фторирования

№	Фторирование						Конденсация					Производи- тельность, т/год Период. режим Непр. режим
	Первая стадия			Вторая стадия			Первая стадия		Вторая стадия		Третья стадия	
	1-я секция		Период непрерывной работы, ч	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	Период непрерывной работы, ч	Накопле- ние WF ₆ Масса, кг Объем, л	Время между сливами, ч	Накопление WF ₆ Масса, кг Объем, л	Время между сливами, ч	Накопле- ние WF ₆ , кг		
	Ø реактора, мм Расход фтора, кг/ч	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч										
1	200 2	105 2,3	30	115 0,8	95	70 0,13	126 36	12	30 8,6	—	0,6 ¹⁾ ; 1,0 ²⁾ 1,29 ³⁾	26 31
2	300 2,5	235 3,6	44	—	—	305 0,45	126 36	17	160 46	14	1,54 ¹⁾ 2,89 ³⁾	34 39
3	360 3,0	330 4,5	49	—	—	250 0,38	235 67	10	148 42	17	2,27 ¹⁾ 3,36 ³⁾	42 47

1) После дозагрузки 1-й секции реактора первой стадии фторирования.

2) После дозагрузки 1-й и 2-й секций реактора первой стадии фторирования.

3) После дозагрузки реакторов 1-й и 2-й стадий фторирования.

¹⁾ После дозагрузки 1-й секции реактора первой стадии фторирования.

²⁾ После дозагрузки 1-й и 2-й секций реактора первой стадии фторирования.

³⁾ После дозагрузки реакторов 1-й и 2-й стадий фторирования.

длина фтораторов сокращается до 2,75 и 2,49 м соответственно.

Для второй жидкофазной конденсации также рекомендуется использовать однетрубный конденсатор Ø40—50 мм и длиной 300—400 мм.

Таким образом, получение WF₆ взаимодействием элементарного фтора с вольфрамовым порошком (с размером частиц менее 5 мкм) в неподвижном слое в реакторах с естественным охлаждением позволяет достичь производительности процесса до 7,83 кг/ч. Дальнейшее повышение производительности процесса требует увеличения теплоотдачи стенок первого реактора.

Рекомендации по организации производственного процесса

Производство целесообразно создавать на основе оптимизированных процессов (см. табл. 2, стр. 3, 4 и 5), наиболее важные характеристики которых приведены в табл. 3.

Опыт получения WF₆ показал, что для сохранения реакционной поверхности в течение всего процесса нужно 1/3 часть от максимальной загрузки порошка оставлять неиспользованной. Исходя из этого, продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 ч при диаметре реакторов 200, 300 и 360 мм соответственно. Затем необходимы их дозагрузка и возобновление процесса. Продолжительность этих операций составляет ~6 ч.

Дозагрузка второй секции реактора Ø200 мм 1-й стадии фторирования (табл. 2, стр. 3) необходима в 3 раза реже, чем первой. Дозагрузку реакторов 2-й стадии фторирования следует производить в 9—12 раз реже.

За один цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 126, 126 и 235 кг WF₆, а во втором — 30, 160 и 148 кг WF₆. Если разгружать конденсаторы после окончания цикла, то нужно предусмотреть в них необходимый объем накопителя. Возможно также через 10—17 ч работы сливать из накопителя 40—50 кг WF₆ в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования.

Такой периодический график при работе 6000 ч/год обеспечивает производительность 26, 34 и 42 т/год WF₆. Если после завершения одного цикла фторирования подключить уже подготовленный параллельный реактор и систематически сливать полученный WF₆ из конденсаторов в

транспортные емкости, то процесс становится непрерывным и его производительность при работе 8000 ч увеличивается до 42, 52 и 63 т/год.

Подготовка аппаратуры для фторирования предусматривает ее продувку азотом, который потом постепенно вытесняется смесью $F_2 + WF_6$, проходит через всю технологическую цепочку и выходит из второго конденсатора в виде смеси с 57 мол.% WF_6 . Для улавливания выходящего с азотом WF_6 целесообразно газы из второго конденсатора направить в третий (объемом 3–4 л), охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO_2) до температуры $-78^\circ C$, при которой равновесное давление WF_6 снижается до 0,06 кПа [12].

Однако нужно учитывать, что при такой низкой температуре будут конденсироваться фториды примесей SiF_4 , SF_6 , PF_3 и др., имеющие температуру кипения выше $-78^\circ C$. Полученный конденсат не рекомендуется смешивать с более чистым продуктом, сконденсированным при температуре $2,5-3,0^\circ C$. Его можно накапливать, а затем подвергнуть перегонке с конденсацией WF_6 при $t = 2,5 \pm 3,0^\circ C$. Выходящий после такой перегонки газообразный продукт следует подвергнуть гидролизу и направить на химическую переработку.

Заключение

Описанные оптимизированные процессы получения WF_6 двухстадийным фторированием порошка вольфрама элементарным фтором в реакторах с неподвижным слоем металла при температуре $300-350^\circ C$ с промежуточной и финишной конденсациями полученного WF_6 при $t = 2,5 \pm 3,0^\circ C$ позволяют достигать производительности по гексафториду вольфрама от 5,23 до 7,83 кг/ч (42–63 т/год) и полноты использования фтора $>99,99\%$. При этом обеспечиваются объемы выброса F_2 и WF_6 значительно ниже допустимых экологическими требованиями.

Литература

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981. <http://www.fluoridtech.ucos.ru>.
2. Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 1. С. 22–27.

3. Ruff O., Escher A. Tungsten Hexafluoride Producing Method // Anorg. Allgem Chem. 1931. Vol. 196. P. 413–420.
4. Clark H., Emeleus J. Chemical Properties of Tungsten Hexafluoride // Chem. Soc. 1957. P. 4778–4781.
5. Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A. Application of Chemical Vapor Deposition to the Production of Tungsten Tubing // Proceeding of Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys and Compounds (Gatlinburg, Tennessee. Sept. 12–14, 1967). P. 303.
6. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́деский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Фторирование металлических отходов молибдена и вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1978. Вып. 4. С. 22–31.
7. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́деский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Некоторые принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1979. С. 18–24.
8. Мариненко Е.П., Рудников А.И., Крупин А.Г., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Лазарчук В.В., Комиссаров А.А. Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2209771 (РФ). 2003.
9. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of Semiconductor Grade Tungsten Hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
10. Кузьминых С.А., Галата А.А., Хохлов В.А., Лазарчук В.В., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И. Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2310608 (РФ). 2004.
11. Korolev Yu.M. Synthesis of WF_6 by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor // Procedia Chemistry. 2014. Vol. 11. P. 73–77.
12. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor Pressure of Some Heavy Transition — Metal Hexafluorides // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
13. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.- Л.: Госхимиздат, 1950.
14. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
15. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.

References

1. Korolev Yu.M., Stolyarov V.I. Vosstanovleye ftoridov tugo-plavkikh metallov vodorodom [Reduction of fluorides of refractory metals with hydrogen]. Moscow: Metallurgiya, 1981. <http://www.fluoridtech.ucos.ru>.

2. 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.
3. Ruff O., Escher A. Tungsten hexafluoride producing method. *Anorg. Allgem. Chem.* 1931. P. 413—420.
4. Clark H., Emeleus J. Chemical properties of tungsten hexafluoride. *Chem. Soc.* 1957. P. 4778—4781.
5. Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A. Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. In: *Proceeding of Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys and Compounds* (Gatlinburg, Tennessee. 12—14 Sept. 1967). P. 303—311.
6. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskii M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Ftorirovanie metallicheskih otkhodov molibdena i vol'frama [The fluorination of metal waste molybdenum and tungsten]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1978. Is. 4. P. 22—31.
7. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskii M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Nekotorye printsipy modelirovaniya reaktorov dlya ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama [Certain principles of modeling of reactors for fluorination of tungsten metal]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'fram* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1979. P. 18—24.
8. Marinenko E.P., Rudnikov A.I., Krupin A.G., Kuz'minyh S.A., Hohlov V.A., Lazarchuk V.V., Komisarov A.A. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2209771 (RF). 2003.
9. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
10. Kuz'minyh S.A., Galata A.A., Hohlov A.A., Lazarchuk V.V., Krupin A.G., Marinenko E.P., Rudnikov A.I. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2310608 (RF). 2004.
11. Korolev Yu.M. Synthesis of WF_6 by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor. *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 11. P. 73—77.
12. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563—1574.
13. Kasatkin A.G. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow—Leningrad: Goskhimizdat, 1950.
14. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu kontsentratsii vrednykh Veshchestv v vozdukh rabochei zony [Instruction for the measurement of concentration of harmful substances in the air of the working area]. Vol. XXI. Moscow: USSR Ministry of health, 1986.
15. Osnovnye svoystva neorganicheskikh ftoridov [Basic properties of inorganic fluorides: Directory]. Ed. N.P. Gal'kin. Moscow: Atomizdat, 1976.