

УДК 532.5.032;536.22  
DOI 10.17223/19988621/53/11

А.В. Шваб, Р.В. Брендаков, А.Ю. Порохнин

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Представлено математическое моделирование процесса получения газообразного гексафторида вольфрама на основе протекания реакции между порошком вольфрама и фтором в химическом реакторе, рабочей зоной которого является канал прямоугольного сечения. Моделирование этого явления проводится на основе решения трехмерных уравнений переноса импульса, теплоты и вещества в бинарной смеси с учетом гетерогенной реакции, проходящей на дне канала между слоем порошка вольфрама и газовым потоком фтора. В результате численного решения задачи найдены распределения полей вектора скорости, концентрации и температуры, а также интегральная характеристика полноты использования фтора. Достоверность полученных результатов подтверждается тестовыми исследованиями и сравнением результатов расчета с опытными данными.

**Ключевые слова:** *вольфрам, фтор, гексафторид вольфрама, фторирование, математическая модель, численный метод, граничные условия, полнота использования фтора.*

В настоящее время актуальной проблемой является получение износостойких покрытий, изделий из тугоплавких материалов сложной формы или других сложных частей аппаратов, работающих при больших температурах, давлениях и касательных напряжениях. Как известно, на практике имеются большие проблемы при механической обработке тугоплавких металлов. Однако в последнее время наиболее перспективным способом получения износостойких покрытий или непосредственно изделий из тугоплавких материалов является метод, основанный на осаждении их из парогазовой фазы с помощью восстановления их фторидов или хлоридов [1–5]. Для реализации этого способа необходимо предварительное проведение процесса фторирования металлического вольфрама [6–9]. Поэтому первой фазой данного способа является процесс получения газообразного гексафторида вольфрама, который образуется в результате протекания реакции между газовым фтором и порошком вольфрама. Процесс фторирования вольфрама протекает по реакции



которая начинает идти примерно при температуре порядка 300 °С.

В данной работе проведен численный расчет фторирования порошка вольфрама в химическом реакторе, рабочей зоной которого является достаточно протяженный канал прямоугольного сечения.

Этот процесс фторирования порошка вольфрама осуществляется за счет прохождения газообразного фтора над слоем порошкового вольфрама, расположенного на дне канала. Проходя через активную зону реактора, фтор взаимодействует с вольфрамовым порошком, образуя гексафторид вольфрама. Целью данной работы является исследование влияния гидродинамики и тепломассопереноса на процесс получения газообразного гексафторида металла. Для выяснения этого влия-

ния в данной работе проведено численное решение системы трехмерных уравнений Навье – Стокса, переноса теплоты и вещества при наличии гетерогенной реакции на нижней поверхности рабочей зоны химического реактора. Для более полного использования фтора при химической реакции задается очень малая скорость его перемещения по реактору. Вследствие этого компоненты бинарной смеси можно считать несжимаемой средой. Однако плотность смеси существенно изменяется за счет изменения концентраций компонентов смеси вследствие протекания химической реакции (1). Поэтому будем считать плотность переменной, но зависящей только от концентраций компонентов смеси, и, используя принцип аддитивности для газовых смесей, положим плотность смеси равной

$$\rho_{\text{см}} = \rho_f m_f + \rho_g m_g,$$

где  $m_f$  и  $m_g$  – объемные концентрации фтора и гексафторида вольфрама соответственно. Если принять за масштаб плотность фтора и учесть для бинарной смеси, что  $m_f + m_g = 1$ , то в результате получим безразмерную плотность смеси  $\rho$ , равную:

$$\rho = k_p + (1 - k_p) m_f. \quad (2)$$

Введем относительные массовые концентрации фтора  $\varepsilon_f$  и гексафторида вольфрама  $\varepsilon_g$ . Выражая плотность смеси через относительную массовую концентрацию  $\varepsilon_f$  [10], получим

$$m_f = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_f + \frac{M_f}{M_g}(1 - \varepsilon_f)}, \quad (3)$$

где  $M_f$  и  $M_g$  – молекулярные массы фтора и гексафторида вольфрама соответственно. Тогда для плотности смеси получим зависимость

$$\rho = k_p + (1 - k_p) \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_f + \frac{M_f}{M_g}(1 - \varepsilon_f)}. \quad (4)$$

Аналогично, для теплоемкости смеси будем иметь

$$c_p = k_c + (1 - k_c) m_f = k_c + (1 - k_c) \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_f + \frac{M_f}{M_g}(1 - \varepsilon_f)}. \quad (5)$$

Здесь  $k_c = (c_p)_g / (c_p)_f$  – есть отношение удельных теплоемкостей гексафторида вольфрама и фтора. Для безразмерного коэффициента динамической вязкости  $\mu$  смеси используется формула [10]:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{см}}}{\mu_f} = \frac{1}{m_f \frac{M_f}{M_{\text{см}}} + \frac{1}{k_\mu} \frac{M_g}{M_{\text{см}}}(1 - m_f)}.$$

Здесь  $k_\mu = \mu_g / \mu_f$  и молекулярная масса смеси  $M_{\text{см}}$  определяется аддитивной зависимостью:

$$M_{\text{см}} = m_f M_f + m_g M_g.$$

Изменения температуры в рабочей зоне не слишком велики [6], поэтому коэффициенты  $k$  в формулах (3) и (5) представляются линейной зависимостью от тем-

пературы, а также пренебрегается изменением коэффициента теплопроводности и диффузии. Учет небольших значений составляющих вектора скорости  $u_x, u_y, u_z$  позволяет пренебречь в уравнении энергии влиянием субстанциональной производной от давления и диссипацией энергии. На основании сделанных допущений система безразмерных уравнений сохранения массы, переноса импульса, энергии и массообмена примет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} = 0; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_x}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho u_x^2}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_x u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_x u_z}{\partial z} = \\ & = -\frac{\partial p}{\partial x} + \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial \mu}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} (\mu \text{div } \mathbf{V}) \right]; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_y}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho u_x u_y}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y^2}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_y u_z}{\partial z} = \\ & = -\frac{\partial p}{\partial y} + \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial \mu}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial y} (\mu \text{div } \mathbf{V}) \right]; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_z}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho u_x u_z}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y u_z}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z^2}{\partial z} = \\ & = -\frac{\partial p}{\partial z} + \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\mu}{\text{Re}} \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial \mu}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial z} (\mu \text{div } \mathbf{V}) \right] - \frac{\rho - \rho_s}{\text{Fr}}; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho c_p \vartheta}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho c_p u_x \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial \rho c_p u_y \vartheta}{\partial y} + \frac{\partial \rho c_p u_z \vartheta}{\partial z} = \frac{1}{\text{Pr Re}} \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{(1-k_c) \vartheta \rho}{\text{Pr}_d \text{Re}} \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{(1-k_c) \vartheta \rho}{\text{Pr}_d \text{Re}} \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{(1-k_c) \vartheta \rho}{\text{Pr}_d \text{Re}} \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial z} \right]; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \rho \varepsilon_f}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho u_x \varepsilon_f}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y \varepsilon_f}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z \varepsilon_f}{\partial z} \right) = \\ & = \frac{1}{\text{Pr}_d \text{Re}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial z} \right) \right]; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\varepsilon_f + \varepsilon_g = 1. \quad (12)$$

Здесь безразмерная система уравнений (6) – (12) получена с использованием в качестве масштаба скорости  $U_0$  – среднее значение скорости на входе в реактор, в качестве масштаба длины – была выбрана высота камеры  $H$ . В безразмерной системе уравнений появились критерии Рейнольдса  $Re = U_0 \rho_f H / \mu_f$ , Фруда  $Fr = U_0^2 / gH$ , Прандтля  $Pr = c_{p_f} \mu_f / \lambda_f$ , диффузионного Прандтля  $Pr_d = \mu_f / \rho_f d$ , значение вектора скорости  $V$  и интегральное безразмерное значение плотности  $\rho_s(x)$  – текущее среднее значение плотности смеси по сечениям  $x = \text{const}$ . Значение безразмерной температуры вводилось по формуле

$$\vartheta = \frac{(T - T_0)}{T_0}, \quad (13)$$

где  $T_0$  – соответствует температуре на входе в реактор.

Для получения единственного решения использовались следующие граничные условия. На входе в реактор задавались безразмерные значения составляющих вектора скорости, температуры и концентрации фтора в смеси:

$$u_x = 1; \quad \frac{\partial u_y}{\partial x} = \frac{\partial u_z}{\partial x} = 0; \quad \vartheta = 0; \quad \varepsilon_f = 1.$$

На выходе из реактора использовались условия установления искомых функций:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\partial u_y}{\partial x} = \frac{\partial u_z}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x} = 0.$$

На стенках реактора, за исключением нижней стенки, для скоростей принимались условия прилипания, а для температуры и концентрации условия Неймана:

$$u_x = u_y = u_z = 0; \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial n} = \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial n} = 0.$$

На нижней стенке в зоне гетерогенной реакции имеем следующие условия. Для поддержания химической реакции задается необходимый удельный тепловой поток  $Q_w$ . Химическая реакция (1) является экзотермической и поэтому имеет место выделение удельного дополнительного теплового потока  $Q_\varepsilon$ . В результате на стенке получим граничное условие

$$\lambda_f \frac{\partial T}{\partial Z} = Q_w + Q_\varepsilon$$

или в безразмерном виде с использованием формулы (13):

$$\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)_w = q_w + q_\varepsilon, \quad (14)$$

где

$$q_w = \frac{Q_w H}{\lambda_f T_0}; \quad q_\varepsilon = \frac{Q_\varepsilon H}{\lambda_f T_0}.$$

В результате химической реакции (1) в реакционной зоне на нижней стенке возникает направленный диффузионный поток фтора, равный

$$J_f = \rho_f d \left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial Z} \right)_w,$$

безразмерная форма которого имеет вид

$$J = \frac{J_f}{\rho_f U_0} = \frac{d}{HU_0} \left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial z} \right)_w = \frac{1}{\text{Re Pr}_d} \left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial z} \right)_w. \quad (15)$$

Для относительной массовой концентрации  $\varepsilon_f$  в зоне реакции на нижней стенке будем использовать граничное условие третьего рода [11]:

$$\rho_f d \left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial Z} \right)_w = k (\varepsilon_f^m)_w. \quad (16)$$

Здесь индекс  $w$  – соответствует значениям на нижней стенке,  $d$  – коэффициент диффузии,  $k$  – константа, зависящая только от температуры,  $m$  – показатель степени – есть показатель степени реакции. Он может выражать суммарный результат нескольких элементарных реакций, происходящих на поверхности реакции, или, что в нашем случае, аппроксимирует более сложную функциональную зависимость (16) в виде степенного закона [11]. Величина константы  $k$  определяется зависимостью [11, 12]

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right),$$

где  $U$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная. Используя определение безразмерной температуры (13) последнюю формулу можно представить в виде

$$k(\vartheta) = k_0 \exp\left[-\frac{U}{RT_0(1+\vartheta)}\right].$$

В безразмерном виде формула (16) принимает вид:

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial z} \right)_w = \beta(\vartheta) (\varepsilon_f^m)_w,$$

где  $\beta(\vartheta) = k(\vartheta)H/d\rho_f$  и  $z = Z/H$ .

Из соотношения стехиометрических коэффициентов в уравнение химической реакции (1) следует, что скорость смеси в реакционной зоне направлена внутрь стенки и величина ее будет пропорциональна диффузионному потоку  $J_f$ . Отсюда с точностью до постоянной  $k_u$  будем иметь  $(U_z)_w = -2/3 k_u J_f$  или в безразмерном виде

$$u_z = -\frac{2}{3} k_u J. \quad (17)$$

Значение постоянной  $k_u$  для установившегося процесса по времени можно определить из баланса для объемного расхода компоненты фтора в аппарате. Баланс расхода компоненты фтора можно представить в виде:

$$G_{\text{вх}} = G_{\text{вых}} + G_p. \quad (18)$$

Здесь  $G_{\text{вх}}$ ,  $G_{\text{вых}}$  и  $G_p$  – безразмерные объемные расходы фтора на входе в аппарат, на выходе из аппарата и в реакционной зоне на нижней стенке соответственно. Расписывая формулу (18) и учитывая, что во входном сечении площадью  $S$  безразмерное значение  $G_{\text{вх}} = S$  в силу выбора масштаба скорости. В результате получим:

$$k_u = -\frac{S - \iint u_{x,\text{вых}}(m_f)_{\text{вых}} dydz}{\frac{2}{3} \iint J(m_f)_w dydx}.$$

В последней формуле в знаменателе интегрирование проводится по площади реакционной зоны на нижней стенке, а в числителе – в выходном сечении аппарата. Аналогично может быть учтено изменение удельного выделения тепла при прохождении экзотермической реакции (1). В результате получим  $q_e = k_q J$ , где  $k_q$  – постоянная константа.

Одним из эффективных способов решения уравнений движения среды в переменных «скорость – давление» является метод физического расщепления по времени полей скорости и давления [13].

Рассмотрим для сокращения записи систему уравнений неразрывности и переноса импульса (6) – (9) в индексных обозначениях

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} + \frac{(\rho - \rho_s) g_i}{g Fr}; \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0, \quad (20)$$

где 
$$\sigma_{i,j} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{i,j} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right).$$

Здесь  $\delta_{i,j}$  – символ Кронекера.

Для численного решения этой системы уравнений воспользуемся методом физического расщепления полей скорости и давления. Пусть решение системы (19), (20) для временного слоя  $n$  известно и требуется определить решение на временном слое  $n+1$ . Применяя метод физического расщепления полей скорости и давления, получим вместо уравнения (19) два соотношения

$$\frac{(\rho u_i)^+ - (\rho u_i)^n}{\Delta \tau} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i^+ u_j^n) = - \frac{\partial p^n}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{i,j}^+}{\partial x_j} + \frac{(\rho - \rho_s) g_i}{g Fr}; \quad (22)$$

$$\frac{(\rho u_i)^{n+1} - (\rho u_i)^+}{\Delta \tau} = - \frac{\partial (\delta p)}{\partial x_i}, \quad (23)$$

где верхним индексом «+» обозначено промежуточное сеточное значение вектора скорости и введена поправка к давлению между временными слоями  $n$  и  $n+1$ , равная величине  $\delta p = p^{n+1} - p^n$ .

Умножая скалярно соотношение (23) на градиент и учитывая соленоидальность вектора скорости на  $n+1$  временном слое, найдём уравнение Пуассона для поправки давления  $\delta p$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\delta p) = \frac{1}{\Delta \tau} \frac{\partial (\rho u_j)}{\partial x_j}. \quad (24)$$

Таким образом, из решения скалярных уравнений переноса импульса, представляющих проекции на оси координат уравнения (22) находится промежуточный вектор скорости  $u_i^+$ . Затем интегрированием уравнения Пуассона (24) определяется поправка к давлению  $\delta p$  и, следовательно, находится величина давления на  $n+1$  временном слое  $p^{n+1} = p^n + \delta p$ . Далее, в соответствии с зависимостью (23), определяется вектор скорости на  $(n+1)$ -м временном слое:

$$u_i^{n+1} = u_i^+ - \frac{\Delta\tau}{\rho} \frac{\partial(\delta p)}{\partial x_i}.$$

Следует отметить, что проекции векторного уравнения (22) являются параболическими скалярными уравнениями переноса, а тип уравнение (24) – эллиптический. При решении стационарной задачи уравнение (24) удобнее представить в виде параболического нестационарного уравнения

$$\frac{\partial(\delta p)}{\partial \tau_1} - \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}(\delta p) = -\frac{1}{\Delta\tau} \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j}, \quad (25)$$

где  $\tau_1$  – фиктивное время, выполняющее роль итерационного параметра.

В результате получаем параболическую систему уравнений (9), (10), (22), (25) и стационарное решение этой системы удобно искать эволюционным методом установления по времени, причем, выбор шагов по времени  $\Delta\tau$  и  $\Delta\tau_1$  позволяет влиять на быстроту сходимости итерационного процесса. Необходимо отметить, что устойчивость и эффективность численного расчёта существенно повышается, если на одном временном шаге  $\Delta\tau$  нестационарное уравнение для поправки к давлению  $\delta p$  решается дополнительно. В силу нелинейности системы уравнений выбор временных шагов и количества необходимых итераций устанавливается опытным путём. Причем число временных шагов определяется выполнением неравенства для каждой искомой функции:

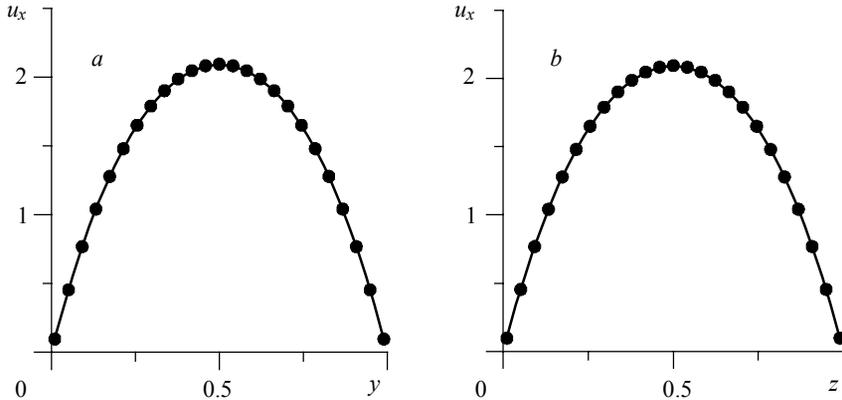
$$\delta\Phi = \max \left| \frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{\Delta\tau} \right| < \varepsilon. \quad (26)$$

При решении нестационарной задачи можно использовать ту же систему уравнений, однако уравнение (25) необходимо интегрировать по фиктивному времени  $\tau_1$  до полного его установления на каждом временном шаге  $\Delta\tau$  нестационарной задачи. Численное решение задачи проводилось на разнесённой разностной сетке, причем каждое уравнение переноса расписывалось с помощью обобщенной неявной двухслойной схемы переменных направлений, предложенной Дугласом и Ганом [14]. Эта схема, записанная в «дельта»-форме для линейного нестационарного уравнения переноса безусловно устойчива и имеет второй порядок точности по времени. Для представления конвективных и диффузионных слагаемых использовалась экспоненциальная схема, которая снимает ограничение по сеточному числу Рейнольдса. Нелинейность системы уравнений переноса сказывается на устойчивости численного решения и, следовательно, приводит к необходимости опытным путем выбора временного шага в соответствии с зависимостью (26).

Достоверность численного решения динамики жидкости для установившегося течения в канале квадратного сечения определялась сопоставлением с аналитическим решением, которое представлено на рис. 1. Аналитическое решение [15] имеет вид

$$u_x = \sum_{i=1,3,5,\dots}^{\infty} \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\pi y i}{b}\right) \sin\left(\frac{\pi z j}{h}\right)}{i j \left(\frac{i^2}{b^2} + \frac{j^2}{h^2}\right)}. \quad (27)$$

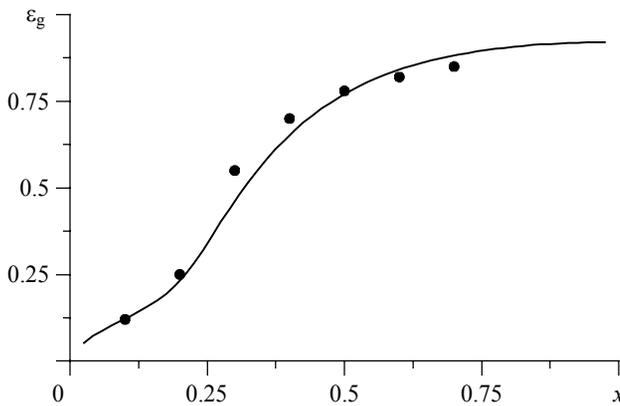
Здесь  $u_x$  – есть отношение размерной скорости к средне-расходной и безразмерные стороны квадрата равны  $b = B/H = 1$  и  $h = H/H = 1$ .



**Рис. 1.** Сравнение расчета (сплошная линия) с аналитической зависимостью (27), показанной точками, для установившегося течения в канале с квадратным поперечным сечением: *a* – на центральной линии по *z*, *b* – на центральной линии по *y*

**Fig. 1.** Comparison of the calculated results (solid line) with an analytical dependence (27) (dotted line) for a steady flow in the channel with a square cross-section: on the centerline along (*a*) *z* axis and (*b*) *y* axis

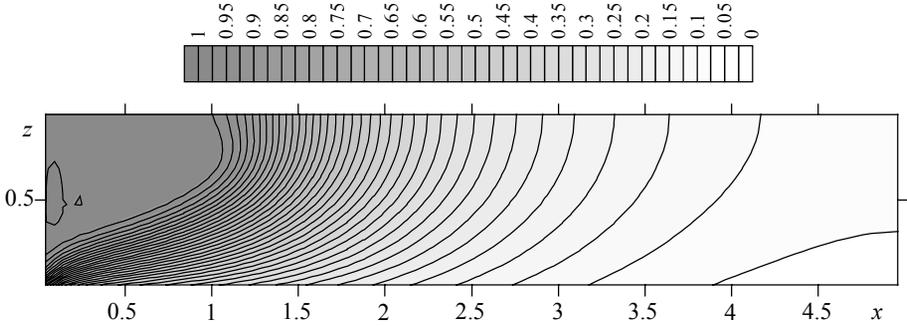
Достоверность предложенной физико-математической модели процесса фторирования вольфрама проверялась сопоставлением с опытными данными [16, 17] по распределению среднего по сечению канала значения массовой концентрации гексафторида вольфрама в зависимости от безразмерной длины канала  $x = X/L$ . Это сопоставление расчетных и опытных данных показано на рис. 2.



**Рис. 2.** Распределение средней по сечению канала массовой концентрации  $\epsilon_g$  гексафторида вольфрама в зависимости от безразмерной длины реакционной зоны  $x$  при параметрах:  $Re = 11$ ;  $k_p = 7.6$ ;  $m = 2$ ;  $Pr = 1$ ;  $Pr_d = 1$ ;  $k_\mu = 0.75$ ;  $U = 32951$  Дж/моль;  $k_0 = 438$ ;  $k_c = 0.45$

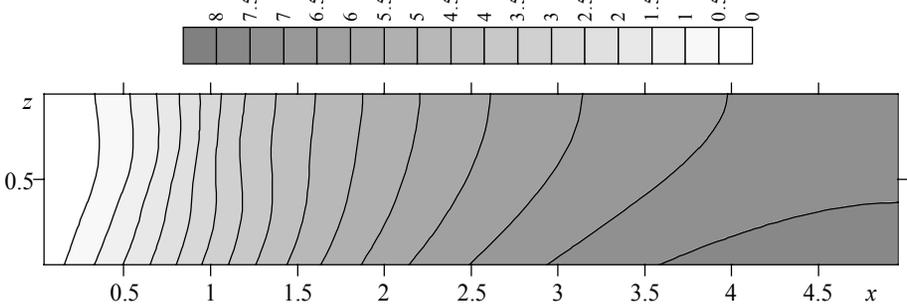
**Fig. 2.** Distribution of the average mass concentration  $\epsilon_g$  of tungsten hexafluoride as a function of the dimensionless length of reaction zone  $x$  at the following parameters:  $Re = 11$ ;  $k_p = 7.6$ ;  $m = 2$ ;  $Pr = 1$ ;  $Pr_d = 1$ ;  $k_\mu = 0.75$ ;  $U = 32951$  J/mole;  $k_0 = 438$ ; and  $k_c = 0.45$

Распределение изолиний относительной массовой концентрации  $\varepsilon_f$ , изолиний температуры  $\vartheta$  и изолиний плотности смеси  $\rho$  в плоскости  $Oxz$  для середины канала, т.е.  $y = 0.5$ , показано соответственно на рис. 3 – 5.



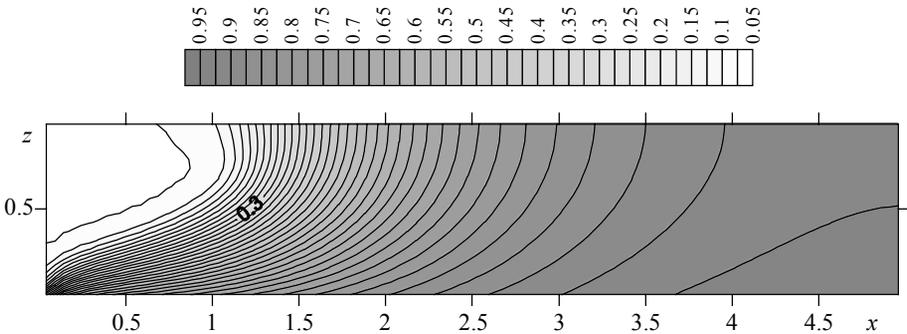
**Рис. 3.** Распределение изолиний относительной массовой концентрации фтора  $\varepsilon_f$  в среднем сечении канала ( $y = 0.5$ )

**Fig. 3.** Distribution of the isolines of fluorine relative mass concentration  $\varepsilon_f$  in the middle section of the channel ( $y = 0.5$ )



**Рис. 4.** Распределение изолиний температуры  $\vartheta$  в среднем сечении канала ( $y = 0.5$ )

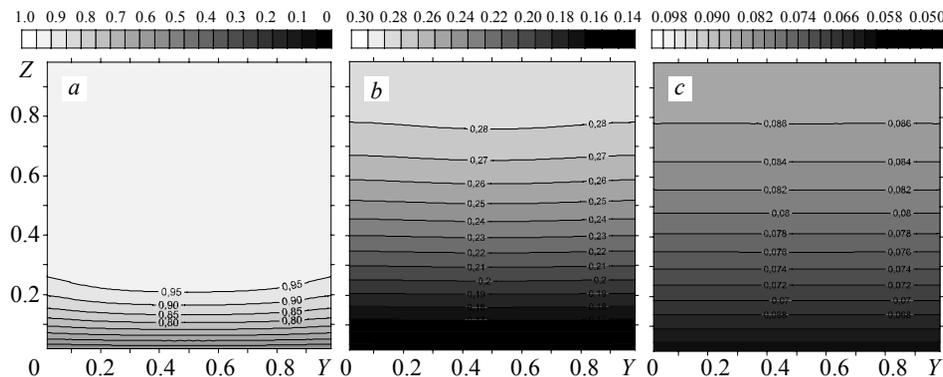
**Fig. 4.** Distribution of the isolines of temperature  $\vartheta$  in the middle section of the channel ( $y = 0.5$ )



**Рис. 5.** Распределение безразмерной плотности гексафторида вольфрама  $m_g \rho_g / \rho_{cm}$  в среднем сечении канала ( $y = 0.5$ )

**Fig. 5.** Distribution of the dimensionless density of tungsten hexafluoride  $m_g \rho_g / \rho_{cm}$  in the middle section of the channel ( $y = 0.5$ )

На рис. 6 показано распределение изолиний относительной массовой концентрации фтора в плоскости  $OYZ$  для трех сечений  $x = 0.02$ ;  $x = 0.5$ ;  $x = 1$ . При движении газовой смеси по химическому реактору содержание в ней  $F_2$  уменьшается, а  $WF_6$  соответственно растет, в результате чего скорость фторирования снижается.



**Рис. 6.** Распределение изолиний относительной массовой концентрации фтора  $\epsilon_f$  в плоскости  $OYZ$  для разных сечений по  $x$ :  $a - x = 0.02$ ,  $b - x = 0.5$ ,  $c - x = 1$   
**Fig. 6.** Distribution of the isolines of fluorine relative mass concentration  $\epsilon_f$  in the  $OYZ$  plane in various cross sections along  $x$  axis:  $x = (a) 0.02$ ,  $(b) 0.5$ , and  $(c) 1$

Адекватность созданной модели подтверждают результаты, представленные на рис. 1 и 2. На рис. 3 – 6 представлено характерное распределение массовой концентрации фтора и температуры в химическом реакторе. Как видно из этих рисунков, процесс фторирования неподвижного слоя порошка вольфрама путем обдувания его газообразным фтором является весьма неоднородным. Это в первую очередь связано с нелинейным характером поля температуры вдоль рабочей зоны химического реактора за счет выделения дополнительного теплого потока, связанного с прохождением экзотермической реакции, а также с существенным увеличением плотности смеси вследствие этого перекрытием доступа компоненты фтора к реакционной области. Существенным фактором, оказывающим влияние на эффективность процесса фторирования, можно считать образование диффузионного пограничного слоя, который является причиной снижения скорости образования гексафторида вольфрама. Сложный нелинейный характер реализации процесса фторирования не позволяет эффективно применять методы планирования эксперимента для получения регрессионных зависимостей, связывающих основные показатели процесса с регулируемыми факторами (расход фтора, температура процесса и т.д.). Отсюда следует вывод, что математическое моделирование остается единственным способом получения достоверной качественной информации о протекании процесса фторирования порошкообразного вольфрама элементарным фтором [18, 19].

Разработанная математическая модель может быть использована для оптимизации процесса фторирования в существующих химических реакторах, а также может стать источником получения новой детальной информации о процессах переноса массы, импульса и энергии, что открывает перспективы для создания новых оригинальных технологических решений, обеспечивая при этом более высокий уровень защиты окружающей среды [20].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981.
2. Jung-Hwan Park. Mathematical modeling for chemical vapor deposition in a single-wafer reactor: Application to low-pressure deposition of tungsten // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. No. 3. P. 391–399.
3. Брендаков В.Н., Демиденко А.А., Шваб А.В., Евсеев Н.С., Брендаков Р.В. Способ получения вольфрамового изделия послойным нанесением вольфрама и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2641596. 2016.
4. Шваб А.В., Гичева Н.И. Моделирование свободной и вынужденной конвекции в вихревой камере химического реактора // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2017. № 5 (49). С.114–123. DOI: 10.17223/19988621/49/11.
5. Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов – экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. № 1. С. 22–27.
6. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свицерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петракин 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.
7. Brendakov R.V., Shvab A.V., Brendakov V.N. Engineering computational method of process of fluorination metal tungsten // MATEC Web of Conferences. Ser. Thermophysical Basis of Energy Technologies, ТВЕТ – 2016. 2016. С. 01066.
8. Brendakov R.V., Shvab A.V., Brendakov V.N. Mathematical modelling of process of fluorination of metal tungsten // MATEC Web of Conferences. Ser. Heat and Mass Transfer in the System of Thermal Modes of Energy – Technical and Technological Equipment, НМТТС 2016. 2016. С. 01018.
9. Шваб А.В., Брендаков Р.В., Королев Ю.М., Брендаков В.Н. Математическая модель процесса фторирования металлического вольфрама газообразным фтором // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий. Проект «Прорыв»: Материалы конференции в рамках научной сессии НИЯУ МИФИ – 2015. Северск: Изд. СТИ МИЯУ МИФИ, 2015. С. 77.
10. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1981. 560 с.
11. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 699 с.
12. Брендаков В.Н., Шваб А.В., Брендаков Р.В. Инженерный метод расчета процесса фторидного передела тугоплавких металлов // Сб. научных трудов Всероссийской конференции. Заседания тематических секций по направлению «Инновационные ядерные технологии». 12 – 13 декабря 2016 г., Снежинск. М.: НИЯУ МИФИ; Снежинск: СФТИ НИЯУ МИФИ, 2016. С. 9–10.
13. Chorin A.J. Numerical solution of Navier – Stokes equations // Math. Comput. 1968. V. 22. P. 745–762.
14. Douglas J., Gunn J.E. A general formulation of alternating direction implicit methods. Part 1: Parabolic and hyperbolic problems // Numerische Math. 1964. B. 6. S. 428–453.
15. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия. 1967. 411 с.
16. Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. № 4. С. 23–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.
17. Брендаков В.Н., Шваб А.В., Брендаков Р.В. Математическое моделирование фторидной технологии передела тугоплавких металлов // Материалы V научного семинара «Моделирование технологий ядерного топливного цикла». 25–29 января 2016 г. РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск. С. 7–8.
18. Шваб А.В., Брендаков Р.В., Завьялов Е.Д., Брендаков В.Н. Взаимодействие естественной и вынужденной конвекции в технологиях ядерно-топливного цикла // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. 2016. Т. 5. № 1. С. 53–58

19. Брендаков Р.В., Завьялов Е.Д. Статистическая оценка параметров процесса фторирования металлического вольфрама // VI Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сб. тез. и докл., 14–16 октября 2015 г. Томск: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2015. С. 79.
20. Королев Ю.М. Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. № 6. С. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.

Статья поступила 23.03.2018 г.

Shvab A.V., Brendakov R.V., Porokhnin A.Yu. (2018) MODELING OF THE PROCESS OF METALLIC TUNGSTEN FLUORINATION. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 53. pp. 116–129

DOI 10.17223/19988621/53/11

The most promising way to obtain wear-resistant coatings or the products made from refractory materials is the method based on the deposition of such materials from the gas-steam phase by reduction of their fluorides or chlorides. The first phase of this method is the obtaining of gaseous tungsten hexafluoride yielded by the reaction between fluorine gas and tungsten powder, which initiates at about 300°C. In this paper, a numerical calculation of the tungsten powder fluorination in a chemical reactor, whose working zone represented as a long channel of rectangular cross-section, is carried out. Passing through the active zone of the reactor, fluorine interacts with tungsten powder, and the process results in a tungsten hexafluoride formation. The aim of this work is to study the influence of the hydrodynamics and heat and mass transfer on the generation of gaseous hexafluoride of the metal. To clarify this effect, a numerical simulation of the system of three-dimensional Navier-Stokes equations and heat and mass transfer equations accounting for the presence of heterogeneous reaction on the lower face of working zone in the chemical reactor is implemented in this paper. In the problem considered, the fluid density is variable and depends only on the concentration of components in the mixture.

Keywords: tungsten, fluorine, tungsten hexafluoride, fluorination, mathematical model, numerical method, boundary conditions, completeness of use of the fluorine.

*SHVAB Aleksandr Veniaminovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: avshvab@inbox.ru

*BRENDAKOV Roman Vladimirovich* (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: brend989@gmail.com

*POROKHNIN Aleksandr Yur'evich* (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

#### REFERENCES

1. Korolev Yu. M., Stolyarov V.I. (1981) *Vosstanovlenie ftoridov tugoplavkikh metallov vodorodom* [Recovery of the fluorides of refractory metals by hydrogen]. Moscow: Metallurgiya.
2. Jung-Hwan Park (2002) Mathematical modeling for chemical vapor deposition in a single-wafer reactor: application to low-pressure deposition of tungsten. *Korean J. Chem. Eng.* 19(3). pp. 391–399. DOI: 10.1007/BF02697145.
3. Brendakov V.N., Demidenko A.A., Shvab A.V., Evseev N.S., Brendakov R.V. (2016) *Sposob polucheniya vol'framovogo izdeliya posloynym naneseniem vol'frama i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method of obtaining tungsten product using layer-by-layer deposition of tungsten and device for its implementation]. RF Patent 2641596.
4. Shvab A.V., Gicheva N.I. (2017) Modelirovanie svobodnoy i vyzhdennoy konveksii v vikhrevoy kamere khimicheskogo reaktora [Modeling of the natural and forced convection in a vortex chamber of the chemical reactor]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*.

- Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics.* 49(5). pp.114–123. DOI: 10.17223/19988621/49/11.
5. Korolev Yu. M. (2015) Osazhdenie vol'frama vosstanovleniem ego geksaftorida vodorodom pri stekhiometricheskom sootnoshenii komponentov – ekologicheskii chistyiy tekhnologicheskiiy protsess [Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio – environmentally pure production process]. *Izvestiya vuzov Tsvetnaya metallurgiya – Proceedings of Higher Schools Nonferrous Metallurgy.* 1. pp. 22–27. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-22-27.
  6. Agnokov T.Sh., Korolev Yu. M., Sviderskiy M.F., et al (1979) Nekotorye printsipy modelirovaniya reaktorov dlya ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama [Some principles of the modeling of reactors for metallic tungsten fluorination]. *Khimiya i tekhnologiya molebdena i vol'frama – Chemistry and technology of molybdenum and tungsten.* 4. pp. 18–24.
  7. Brendakov R.V., Shvab A.V., Brendakov V.N. (2016) Engineering computational method of process of fluorination metal tungsten. *MATEC Web of Conferences: Thermophysical Basis of Energy Technologies.* 92: 01066. DOI: 10.1051/mateconf/20179201066.
  8. Brendakov R.V., Shvab A.V., Brendakov V.N. (2016) Mathematical modelling of process of fluorination of metal tungsten. *MATEC Web of Conferences: Heat and Mass Transfer in the System of Thermal Modes of Energy–Technical and Technological Equipment.* 72: 01018. DOI: 10.1051/mateconf/20167201018.
  9. Shvab A.V., Brendakov R.V., Korolev Yu.M., Brendakov V.N. (2015) Matematicheskaya model' protsesssa ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama gazoobraznym ftorom [Mathematical model of the metallic tungsten fluorination with a gaseous fluorine]. *Aktual'nye problemy innovatsionnogo razvitiya yadernykh tekhnologiy – Advanced problems of innovative development of nuclear technologies.* p. 77.
  10. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. (1981) *Primery i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Examples and problems on the course of processes and devices in the chemical technology]. Leningrad: Khimiya.
  11. Levich V.G. (1959) *Fiziko-khimicheskaya gidrodinamika* [Physicochemical hydrodynamics]. Moscow: Fizmatlit.
  12. Brendakov V.N., Shvab A.V., Brendakov R.V. (2016) Inzhenernyy metod rascheta protsesssa ftoridnogo peredela tugoplavkikh metallov [Engineering method for calculating the process of fluoride redistribution of refractory metals]. *Sbornik nauchnykh trudov vsrossiyskoy konferentsii. Zasedaniya tematicheskikh sektiys po napravleniyu "Innovatsionnye yadernye tekhnologii". Proceedings of the All-Russian Conference. Meetings on the thematic sections of "Innovative nuclear technologies".* pp. 9–10.
  13. Chorin A.J. (1968) Numerical solution of Navier – Stokes equations. *Journal of Math. Comput.* 22. pp. 745–762. DOI: 10.1090/S0025-5718-1968-0242392-2.
  14. Douglas J., Gunn J.E. (1964) A general formulation of alternating direction implicit methods. Part 1: Parabolic and hyperbolic problems. *Journal of Numerische Math.* 6. pp. 428–453. DOI: 10.1007/BF01386093.
  15. Petukhov B.S. (1967) *Teploobmen i soprotivlenie pri laminarnom techenii zhidkosti v trubakh* [Heat transfer and resistance during laminar fluid flow in the pipes]. Moscow: Energiya.
  16. Korolev Yu.M. (2016) Optimizatsiya ftorirovaniya poroshka vol'frama ftorom v reaktore s nepodvizhnym sloem pri obespechenii ekologicheskikh trebovaniy [Optimization of tungsten powder fluorination by fluorine in a fixed-bed reactor while ensuring environmental requirements]. *Izvestiya vuzov Tsvetnaya metallurgiya – Proceedings of Higher Schools Nonferrous Metallurgy.* 4. pp. 23–33. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.
  17. Brendakov V.N., Shvab A.V., Brendakov R.V. (2016) Matematicheskoe modelirovanie ftoridnoy tekhnologii peredela tugoplavkikh metallov [Mathematical modeling of the fluoride technology for redistribution of refractory metals]. *Materialy V nauchnogo seminar "Modelirovanie tekhnologiy yadernogo toplivnogo tsikla" – Proceedings of the V scientific seminar "Modeling of nuclear fuel cycle technologies".* pp. 7–8.
  18. Shvab A.V., Brendakov R.V., Zav'yalov E.D., Brendakov V.N. (2016) Vzaimodeystvie estestvennoy i vynuzhdennoy konveksii v tekhnologiyakh yaderno-toplivnogo tsikla [Interaction

- tion of the natural and forced convection in the nuclear fuel cycle technologies]. *Vestnik Nacional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta MIFI*. 5(1). pp. 53–58. DOI: 10.1134/S2304487X16010132.
19. Brendakov R.V., Zavyalov E.D. (2015) Statisticheskaya otsenka parametrov protsessa ftorirovaniya metallichesкого vol'frama [Statistical estimation of the parameters of metallic tungsten fluorination]. *VI Shkola-konferentsiya molodykh atomshchikov Sibiri: sbornik tezisov i dokladov – VI School-conference for young nuclear scientists in Siberia: theses and reports*. p. 79.
  20. Korolev Yu. M. (2016) Ekologicheskii chistyiy ftoridnyyperedel v tekhnologii vol'frama. Obosnovanie tekhnologicheskogo tsikla s krugoborotom ftora i vodoroda [Ecologically innocuous fluoride cycle in tungsten technology. Justification of technological process with the circulation of fluorine and hydrogen]. *Izvestiya vuzov Tsvetnaya metallurgiya – Proceedings of Higher Schools Nonferrous Metallurgy*. 6. pp. 29–41. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.