РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА ГАЗООБРАЗНЫМ ВОДОРОДОМ

А.К. Шубин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В работе рассмотрена математическая модель, описывающая движение течения стационарной, ламинарной, вязкой, несжимаемой смеси газа в трехмерном осесимметричном канале. Математическая модель, описывающая этот процесс, состоит из уравнений Навье – Стокса, уравнения неразрывности и массообмена, которые записаны в безразмерной форме с учетом осесимметричности в цилиндрической системе координат. Решение уравнений осуществляется в физических переменных «скорость – давление» на разнесенной разностной сетке. Показано влияние характерных параметров на распределение концентрации смеси газа гексафторида вольфрама и водорода в канале. Полученная математическая модель позволяет проводить численные исследования по выбору оптимальных условий осуществления процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом.

Ключевые слова: течения стационарной ламинарной вязкой несжимаемой смеси газа, численная модель, массообмен, метод установления, разнесенная разностная сетка, метод прогонки.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из существующих на данный момент экологически чистых технологических процессов осаждения вольфрама является восстановление гексафторида вольфрама газообразным водородом. В 1959 г. Горным бюро и Бюро стандартов США смогли осуществить восстановление гексафторида вольфрама газообразным водородом, что привлекло внимание ученых, по той причине, что уже в то время выпускаемые металлы и их различные и многочисленные сплавы уже не удовлетворяли по многочисленным критериям, основными из которых являются удельная плотность, химическая стойкость либо же физико-механические свойства. Благодаря своим свойствам, вольфрам способен решить сформировавшиеся проблемы. По этим причинам началось изучение способов получения изделий из данного металла. В настоящее время осаждение вольфрама из газообразной смеси гексафторида вольфрама и водорода является новым технологическим процессом, позволяющий решать широкий круг задач при создании современной техники, а так же нанесения покрытий различного назначения и получение разнообразных изделий из вольфрама, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами [1].

В данной работе проводилось исследование влияния характерных параметров и критериев смеси газа на распределение концентрации, а так же выбор оптимальных параметров, при которых процесс покрытия разнообразных изделий из вольфрама протекал максимально эффективно.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Одна из технологий, существующих в настоящий момент, способная получить изделия из вольфрама называется технология фторидного переделывания вольфрама. Данная технология состоит из двух процессов. Первым этапом является получение гексафторида вольфрама. А вторым и основным этапом, который рассматривается в данной работе, является процесс восстановления гексафторида вольфрама газообразным водородом. Актуальность и перспективность использования такого процесса подтверждена опубликованным патентом [2].

Схема устройства, в котором реализуется процесс восстановления гексафторида вольфрама водородом, показан на рис. 1.

В работе рассматривается круглый, цилиндрический, осесимметричный канал, в котором в приосевой зоне расположена круглая, цилиндрическая, осесимметричная подложка, которая нагрета до температуры 500-600 °С. Данная подложка представляет собой реакционную зону, на которой происходит основной химический процесс осаждения вольфрама. Весь представленный аппарат имеет ось симметрии, так же, для получения большей равномерности получаемого слоя вольфрама, данная подложка вместе с поддерживающими ее стержнями вращается вокруг этой оси симметрии.

В процессе восстановления гексафторида вольфрама водородом на входе в аппарат подается несжимаемое, ламинарное, стационарное, вязкое, течение смеси газа гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2). При дальнейшем движении в канале

данная смесь газа сталкивается с реакционной поверхностью подложки, на которой происходит процесс осаждения вольфрама. Для оптимального протекания химической реакции данную подложку нагревают до температуры 500-600 °С. При дальнейшем движении смеси газа гексафторида вольфрама и водорода содержание исходных компонентов в ней уменьшается, но в свою очередь происходит увеличения содержания продукта реакции фтористого водорода (HF). В результате наблюдается снижение скорости процесса по длине реакционной поверхности, которая зависит от ее размеров, температуры осаждения, состава и расхода газовой смеси. На выходе же имеем смесь газа гексафторида вольфрама и водорода, которые не смогли прореагировать на реакционной поверхности подложки, а так же полученный после реакции газ фтористого водорода (HF). Так как фтористый водород является тяжелым и очень токсичным, для устранения загрязнения в окружающую среду данный газ поступает в последующий аппарат, в котором происходит разложение фтористого водорода на два компонента: водород(H) и фтор(F). Водород в свою очередь поступает назад в аппарат восстановления гексафторида вольфрама водородом, когда же фтор идет в аппарат фторирования вольфрама, который является первым этапом технологии фторидного переделывания вольфрама. Картина протекания газообразной смеси газа гексафторида вольфрама и водорода представлена на рис. 1.

Рис. 1. Схема реактора процесса восстановления гексафторида вольфрама. На входе подается холодный поток, а сама подложка нагрета до определенной температуры

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА

Технологический процесс восстановления гексафторида вольфрама газообразным водородом представляет собой течение трехкомпонентной смеси в круглом, цилиндрическом, осесимметричном канале в котором в приосевой зоне расположена круглая, цилиндрическая, осесимметричная подложка. Данный процесс математически описывается системой уравнений Навье – Стокса, уравнением неразрывности, а также уравнением массообмена записанные в цилиндрических координатах, которые представлены ниже:

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} + \frac{V_r}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} - \frac{V_r V_r}{r} = \frac{-1}{r \cdot \rho} \frac{\partial p}{\partial \varphi} + \nu \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{V_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} \right);$$

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} + \frac{V_r}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} - \frac{V_r^2}{r} = \frac{-1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{V_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \varphi^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} \right);$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{V_r}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \varphi} = \frac{-1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_z}{\partial \varphi^2} \right);$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_r \frac{\partial C}{\partial r} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right);$$

$$\frac{\partial^2 V_r}{\partial r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{V_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} = 0.$$

где V_r , V_φ , V_z – скорости по цилиндрическим координатам, p – давление; C – концентрация смеси; ρ – плотность смеси; D – коэффициент диффузии

В представленной задаче рассматривается стационарное, ламинарное, вязкое, несжимаемое течение смеси газа гексафторида вольфрама и водорода. Так же исследуется влияние различных характерных критериев на характер протекания процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом. Для выполнения выше сказанных пунктов, берется безразмерная система дифференциальных уравнений, полученная из выше приведённой системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_r}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} - \frac{V_r}{r^2} \right) \\ \frac{\partial V_z}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) \\ \frac{\partial C}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial C}{\partial r} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} &= \frac{1}{\text{Re} \cdot \text{Pr}_d} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \\ \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{V_r}{r} &= 0 \end{aligned}$$

где Re – это число Рейнольдса; Pr_d – диффузионное число Прандтля.

Полученная безразмерная система дифференциальных уравнений представляет собой математическую модель процесса восстановления гексафторида вольфрама газообразным водородом. Решение полученной безразмерной системы уравнений проводилось с помощью метода установления, в переменных «скорость-давление» на разнесенной разностной сетки. Далее система

уравнений записывалась в дельта- форме для получения второго порядка точности по времени и расщеплялась по координатам для получения второго порядка точности по координате. В конечном счете, мы получили трехточечную систему алгебраических уравнений, которая впоследствии решалась с помощью метода прогонки.

Для подтверждения полученной численной модели была проведена проверка (Рис.2) со значениями, полученными из аналитического решения (1).

Рис. 2. Течение в коаксиальном канале в сечении $Z=1.5$ и числе $Re=10$

Для того, чтобы сравнить созданную математическую модель с аналитическим решением, брался участок коаксиального канала. Это связано с тем, что формула, с помощью которой мы можем получить аналитическое решение, имеет место для коаксиального канала.

$$U_z = 2U_{cp} \left(\frac{(r_1^2 - r^2) \log(r_0 / r_1) - (r_1^2 - r_0^2) \log(r / r_1)}{r_1^2 - r_0^2 + (r_1^2 + r_0^2) \log(r_0 / r_1)} \right) \quad (1)$$

Где r_1 — радиус внешней трубы, r_0 — радиус внутренней трубы, U_{cp} — средняя скорость. В своей расчетной модели брался верхний участок коаксиального канала. Радиус внутренней трубы брался равный 0.66 ($r_0 = 0.66$), радиус внешней трубы брался равный 1 ($r_1 = 1$), средняя скорость бралась равной скорости на входе в канал.

Как видно и рисунка (Рис. 2), совпадение имеет место, что говорит о правильности созданной математической модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе проводилось исследование влияния критериев подобия (Re , Pr_d), а так же константы скорости химической реакции (A), которая бралась как некоторое число, чтобы посмотреть, как она влияет на картину течения смеси газа в трубе. В первую очередь, проводилось исследование влияние чисел Рейнольдса и Прандтля диффузионного на распределение концентрации смеси газа. В полученных результатах нам необходимо было получить максимальную эффективность протекания процесса гексафторида вольфрама водорода, чтобы подающаяся на входе в канал смесь газа пролетала через всю рабочую зону аппарата (внутренний стержень), на которой и происходит процесс осаждения вольфрама. Сначала исследовали влияние

числа Рейнольдса ($Re = 1, 10$) на распределение концентрации смеси газа в трубе, при фиксированном числе Прандтля диффузионном ($Pr_d = 5$) и константе скорости химической реакции ($A = 10$):

Рис. 3а. Распределение концентрации при числах $Re=1$; $Pr_d=5$ и значении $A=10$.

Рис. 3б. Распределение концентрации при числах $Re=10$; $Pr_d=5$ и значении $A=10$.

На рисунке 3а. можно увидеть, что почти вся подающаяся на входе смесь газа гексафторида вольфрама и водорода прореагировала. Это говорит о том, что взятые критерии подобия и значения константы скорости химической реакции хорошо подходят для данного процесса. Что нельзя сказать про рисунок 3б. Здесь можно увидеть, что половина входящего смеси газа пролетает рабочую зону аппарата, при этом не прореагировав. Отсюда можно сделать вывод, что для увеличения эффективности процесса восстановления гексафторида вольфрама газообразным водородом не стоит брать большие числа Рейнольдса. По этой причине в реальном аппарате на вход подается смесь газа со скоростью порядка см/с, что так же подтверждает правильность созданной математической модели.

Далее проводилось исследование влияние числа Прандтля диффузионного ($Pr_d = 0.5, 5$) на распределение концентрации смеси газа в трубе, при фиксированном числе Рейнольдса ($Re = 10$) и константе скорости химической реакции ($A = 10$):

Рис. 4а. Распределение концентрации при числах $Re=10$; $Pr_d=0.5$ и значении $A=10$.

Рис. 46. Распределение концентрации при числах $Re=10$; $Pr_d=5$ и значении $A=10$.

На рисунке 4а. можно увидеть, что почти вся входящая смесь газа гексафторида вольфрама и водорода прореагировала. Это говорит о том, что взятые критерии подобия и значения константы скорости химической реакции подходят для данного процесса.

На рисунке 4б. можно увидеть, что только половина входящей смеси газа в рабочую зону аппарата прореагировала.

В заключении исследования влияние числа Прандтля на распределение концентрации в рабочей зоне аппарата можно сказать, что с увеличением числа Прандтля диффузионный процесс осаждения вольфрама начинает протекать хуже. Что согласуется с физическим смыслом числа Прандтля диффузионного.

Рис. 5а. Распределение концентрации при числах $Re=10$; $Pr_d=5$ и значении $A=10$.

Рис. 5б. Распределение концентрации при числах $Re=10$; $Pr_d=5$ и значении $A=100$.

В конце же было проведено исследование по влиянию константы скорости химической реакции (A) на распределение концентрации в рабочей зоне аппарата при фиксированных числах Рейнольдса и Прандтля диффузионного (Рис. 5а, 5б).

Из рисунка 5а. можно увидеть, что лишь половина входящей в рабочую зону аппарата смеси газа гексафторида вольфрама и водорода прореагировала.

На рисунке 5б. можно увидеть, что куда большая часть входящей в рабочую зону аппарата смеси газа гексафторида вольфрама и водорода прореагировала.

В заключении исследования влияние константы скорости химической реакции на распределение концентрации в рабочей зоне аппарата можно сказать, что увеличение значения константы скорости химической реакции положительно сказывается на эффективности процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была разработана математическая модель для исследования процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом, которая показала хорошее совпадение с известным аналитическим решением для данного случая. Так же были получены численные результаты распределения концентрации при различных критериях подобия и константы химической реакции, из которых было получено следующее: При высоких числах Рейнольдса, подающаяся на входе смесь газа гексафторида вольфрама и водорода пролетает рабочую зону аппарата, из-за чего процесс осаждения вольфрама не происходит. При очень малых числах Рейнольдса, подающаяся на входе смесь газа просто не дойдет до рабочей зоны аппарата. Так же при небольших изменениях числа Рейнольдса с 1 до 10 происходит заметное ухудшение протекания процесса осаждения вольфрама, почти в 2 раза. То же самое можно сказать про влияние числа Прандтля диффузионного. При грамотном выборе этих двух критериев подобия можно добиться высокой эффективности протекания процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом. Так же было получено, что с увеличением константы скорости химической реакции, процесс восстановления протекает более эффективно, что согласуется с физическим смыслом.

Работа выполнена в рамках базового бюджетного проекта «Энергонасыщенные материалы: разработка, создание и применение», при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Королев Ю.М. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом / Королев Ю.М., Столяров В.И. – М.: Металлургия, 1981. – 184 с.
2. Патент РФ № 2641596, МПК C23C 16/14 (2006.01); C23C 16/4502 (2006.01); B33Y 10/00 (2006.01); B33Y 30/00 (2006.01); B33Y 70/00 (2006.01), Способ получения вольфрамового изделия послойным нанесением вольфрама и устройство для его осуществления / В.Н. Брендаков, А.А. Демиденко, А.В. Шваб, Н.С. Евсеев, Р.В. Брендаков // опубл., Бюл. № 2, 18.01.2018.
3. Шубин А.К. Разработка математической модели для исследования процесса восстановления гексафторида вольфрама газообразным водородом / А.К. Шубин // Южно-сибирский научный вестник. – 2020. - №6. – с. 234-238

Шубин Андрей Константинович - аспирант. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 8(996)500-30-92, e-mail: shubin_andrey_1996@mail.ru.

DEVELOPMENT OF A MATHEMATICAL MODEL FOR RESEARCHING THE PROCESS OF REDUCTION OF TUNGSTEN HEXAFLUORIDE BY GASEOUS HYDROGEN

A.K. Shubin

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk

The paper considers a mathematical model describing the flow motion of a stationary, laminar, viscous, incompressible gas mixture in a three-dimensional axisymmetric channel. The mathematical model describing this process consists of the Navier-Stokes equations, the continuity and mass transfer equations, which are written in dimensionless form taking into account axisymmetry in a cylindrical coordinate system. The equations are solved in the physical variables "velocity - pressure" on a spaced difference grid. The influence of characteristic parameters on the concentration distribution of a mixture of tungsten hexafluoride gas and hydrogen in the channel is shown. The obtained mathematical model makes it possible to conduct numerical studies on the choice of optimal conditions for the process of reduction of tungsten hexafluoride with hydrogen.

Keywords: flows of stationary laminar viscous incompressible gas mixture, numerical model, mass transfer, establishment method, spaced difference grid, run-through method.

REFERENCES

1. Korolev Y.M. Recovery of fluorides of refractory metals with hydrogen / Korolev Y.M., Stolyarov V.I. - M.: Metallurgy, 1981. -- 184 p.
2. RF patent No. 2641596, IPC C23C 16/14 (2006.01); C23C 16/45502 (2006.01); B33Y 10/00 (2006.01); B33Y 30/00 (2006.01); B33Y 70/00 (2006.01), A method for producing a tungsten product by layer-by-layer tungsten deposition and a device for its implementation / V.N. Brendakov, A.A. Demidenko, A.V. Schwab, N.S. Evseev, R.V. Brandakov // publ., Bul. No. 2, 01/18/2018.
3. Shubin A.K. Development of a mathematical model for the study of the process of reduction of tungsten hexafluoride by hydrogen gas / A.K. Shubin // South Siberian Scientific Bulletin. - 2020. - № 6. - pp. 234-238

Shubin A. K. - postgraduate student. Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 8 (996) 500-30-92, e-mail: shubin_andrey_1996@mail.ru.