

02.00.04
И 37

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

Измайлов Юрий Геннадьевич

КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ
В СРЕДЕ НЕКОНДЕНСИРУЮЩЕГОСЯ ГАЗА

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск -1992

Работа выполнена на кафедре физики N1 и в лаборатории физики расплавов вузовско-академического отдела металлургии Челябинского государственного технического университета

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
БЗИКОВ В.И.,
Доктор химических наук, профессор
КОНОНЕНКО В.И.,
Доктор химических наук, профессор
ЛЫКАСОВ А.А.

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук
(г. Екатеринбург)

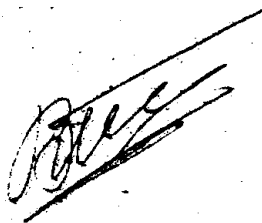
Защита состоится * 16 * декабря 1992 г. в 14.00 часов на за-
седании специализированного совета Д 053.13.03 при Челябинском
государственном техническом университете

(454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного технического университета.

Автореферат разослан * 2 * ноября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
К.Ф.-М.В., доцент



БЕСКАЧКО В.И.

Актуальность темы. Испарение как один из видов фазового перехода первого рода относится к числу наиболее распространенных природных явлений, а также широко используемых технологических операций в промышленной практике (дистилляция и ректификация, сушка материалов, охлаждение теплоносителей, вакуумное рафинирование, процессы в тепловых трубах и многие другие).

Наряду с положительной ролью, принадлежащей процессам испарения, как физической основе многих технологий, имеет место ряд негативных явлений, связанных с массопереносом в газожидкостных системах. Технологические процессы химического и металлургического производств нередко сопровождаются переходом в газовую фазу токсичных соединений, что влечет за собой загрязнение окружающей среды и ухудшение экологической обстановки. Существенным может быть неконтролируемое изменение химического состава реагирующих смесей, вследствие чего возможны отклонения от нормального хода процесса и требуемого комплекса физико-химических свойств.

Испарение, как физическое явление, лежит в основе ряда методов, широко используемых в практике физико-химических исследований для определения таких характеристик, как теплоты испарения, коэффициенты диффузии паров жидкостей в газах, давления насыщенных паров и др. Глубокое и подробное изучение испарения жидкостей и твердых тел в условиях вакуума сочетается в настоящее время с фрагментарным характером исследований кинетических закономерностей испарения в среде неконденсирующегося газа, что более характерно для реальных природных и технологических процессов. Немногочисленные работы посвящены изучению влияния на интенсивность массообменных процессов физико-химических, гидродинамических и геометрических факторов, характерных для конкретных лабораторных и промышленных установок. Практически не изучены закономерности массопереноса при испарении растворов и расплавов в условиях свободной концентрационной конвекции в газовой фазе.

Проблемы массообмена между жидкой и газовой фазами непосредственно связаны с методологией физико-химического анализа тройных взаимных систем. Переход в газовую фазу компонентов, обладающих высокими значениями давлений паров, может привести к смещению равновесия реакций обмена и трансформации системы в открытых условиях в необратимо-взаимную (наиболее типичны в этом отношении оксидно-фторидные системы). Игнорирование этих особенностей может стать

причиной некорректной интерпретации результатов эксперимента.

Таким образом, изучение кинетики испарения жидкостей в среде неконденсирующегося газа представляет интерес с экологической, технологической и методологической точек зрения, и может способствовать развитию представлений о механизмах межфазных взаимодействий в газожидкостных системах.

Цели работы. 1. Теоретическое и экспериментальное исследование кинетических закономерностей стационарного и нестационарного испарения жидкостей в установках с цилиндрической геометрией открытого и закрытого типов.

2. Разработка математических моделей, позволяющих исследовать влияние формы и размеров поверхности испаряющейся жидкости, геометрических параметров экспериментальных установок на интенсивность массообменных процессов в системе жидкость-газ.

3. Теоретическое описание массопереноса при испарении жидкостей в условиях свободной концентрационной конвекции.

4. Разработка методов определения транспортных и термодинамических характеристик растворов и расплавов бинарных и тройных взаимных систем на основе результатов кинетического эксперимента.

5. Математическое моделирование химических реакций, сопровождающихся образованием легколетучих соединений, в расплавах тройных взаимных оксидно-фторидных систем.

Научная новизна. Новыми являются экспериментальные и теоретические результаты и разработанные на их основе методы исследования. В работе впервые решены следующие задачи:

Проведен комплексный теоретический анализ кинетики испарения жидкостей в среде неконденсирующегося газа, в рамках которого выполнено описание массопереноса с учетом влияния физико-химических характеристик системы жидкость-газ и геометрических параметров экспериментальных установок сложной конфигурации.

Изучены кинетические закономерности процессов стационарного и нестационарного испарения чистых жидкостей, расплавов бинарных и тройных взаимных систем в открытых и закрытых условиях, установлены характер и степень влияния отдельных факторов на скорость испарения в условиях конкретной геометрии и определены диапазоны допустимого изменения параметров установки, в пределах которых сохраняют корректность разработанные математические модели.

Аналитически описан процесс испарения жидкостей в условиях естественной конвекции в газовой фазе и ее влияние на интенсивность массообменных процессов.

Теоретически обоснована и экспериментально проверена группа методов расчета транспортных и термодинамических характеристик на основе результатов исследования кинетики открытого испарения.

Разработана математическая модель взаимодействия компонентов расплавов тройных взаимных оксидно-фторидных систем, позволяющая оценивать изменение парциальных давлений, концентраций и активностей компонентов расплавов вследствие перехода в газовую фазу легколетучих продуктов обменных реакций.

Научная и практическая значимость работы. Разработана теоретическая основа описания кинетики открытого испарения растворов и расплавов в среде неконденсирующегося газа.

Предложенные математические модели, методы и программы предоставляют возможность исследовать кинетические закономерности испарения жидкостей при любом сочетании геометрических параметров цилиндрических установок, прогнозировать негативные последствия для экологической обстановки при испарении в атмосферу токсичных соединений. Они могут быть использованы в лабораториях химико-технологического и металлургического профилей для определения коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах, удельных массовых потоков, давлений паров жидкостей, активностей компонентов растворов и расплавов, для оптимизации выбора составов и разработки экологически чистых технологий.

Результаты работы нашли применение при изучении кинетики испарения эвтектичного хрома из рудно-известковых расплавов при выплавке низкоуглеродистого феррохрома на Челябинском электрометаллургическом комбинате, при разработке шлакообразующей смеси, флюса для электрошлакового переплава, полимерных защитных покрытий, используемых при хранении нефтепродуктов в резервуарах.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации доложены на 14 Всесоюзных научных конференциях и семинарах, советско-чехословацком симпозиуме по теории металлургических процессов и Международной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 46 работ, технические решения защищены пятью авторскими свидетельствами.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 разделов (39 подразделов), заключения и приложений. Она изложена на 378 машинописных страницах, содержит 67 рисунков, 22 таблицы, список литературы из 328 наименований и 3 приложения.

1. Состояние вопроса и формулировка задач исследования

Процесс испарения как фазовый переход первого рода в ряде аспектов изучен достаточно подробно и глубоко. Наиболее детально исследованы как в теоретическом плане, так и экспериментально процессы испарения жидкостей в вакуум и в собственный пар.

Большинство промышленных технологий, реализуется в присутствии постороннего газа, давление которого близко к атмосферному либо превышает его. В этих условиях описание массопереноса возможно лишь на основе системы дифференциальных уравнений баланса массы, импульса и энергии. Этот методологический подход широко используется в теории теплообмена, но его применение к исследованию испарения ограничивается, как правило, рассмотрением наиболее простых случаев: испарение сферических капель, имеющее большое значение при изучении процессов сгорания топлива, и испарение жидкостей из одномерных ячеек, лежащее в основе экспериментальных методов определения коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах.

Это связано с резким усложнением математических моделей, исключающим возможность получения аналитических решений и требующим проведения численного моделирования. В то же время необходимость прогнозирования масштабов переноса токсичных соединений из промышленных агрегатов в окружающую среду (особенно в отраслях промышленности, связанных с высокотемпературными технологиями) привела к появлению ряда работ, целью которых является определение оптимальных составов исходных композиций, минимизирующих негативные последствия массообменных процессов в системах жидкость-газ.

В большинстве подобных исследований игнорируется влияние геометрических параметров экспериментальных установок на интенсивность массопереноса при испарении. Это практически исключает возможность экстраполяции лабораторных данных на установки больших размеров и иной конфигурации. В полной мере это относится и к исследованию процессов испарения жидкостей при наличии защитного покрытия, что представляет большой интерес в практике хранения легкоиспаряющихся жидкостей (в частности, нефтепродуктов).

Использование в лабораторной практике сосудов малого диаметра неизбежно ведет к формированию под действием капиллярных сил искривленной поверхности жидкости и, соответственно, к необходимости изучения влияния на скорость испарения кривизны мениска. Эти прос-

лемы до настоящего времени также оставались без внимания. Практически не изучен комплекс вопросов, связанных с потерей устойчивости газовой фазы при испарении жидкостей, молярная масса которых меньше молярной массы инертного газа, и интенсификацией процесса испарения в условиях свободной концентрационной конвекции.

Еще одна группа проблем связана с использованием кинетических закономерностей при испарении в среде неконденсирующегося газа для определения транспортных и термодинамических характеристик системы жидкость-газ. Практически неразработано направление, связанное с возможностью определения активностей компонентов растворов и расплавов по данным кинетического эксперимента. В немногочисленных посвященных этой проблематике работах рассматриваются лишь бинарные растворы, один из компонентов которых является практически нелетучим.

Рассмотренный круг проблем диктует необходимость решения следующего комплекса экспериментальных и теоретических задач:

1. Изучение кинетических закономерностей массообменных процессов в системе жидкость-газ и выявление характера временных, температурных и концентрационных зависимостей скоростей испарения (средних удельных массовых потоков) чистых жидкостей, бинарных растворов, расплавов с химическим взаимодействием компонентов.

2. Исследование зависимостей скоростей испарения жидкостей от размеров экспериментальной ячейки и определение диапазонов геометрических параметров установки, в пределах которых для описания массопереноса могут быть использованы простые аналитические модели.

3. Разработка теоретической основы аналитического описания процессов массопереноса при испарении жидкостей в среде неконденсирующегося газа, адекватной экспериментальным условиям и открывающей возможность определения транспортных и термодинамических характеристик исследуемых систем.

4. Анализ вопроса о влиянии формы мениска испаряющейся жидкости на скорость испарения и разработка математической модели, позволяющей рассчитывать зависимости концентрационных полей и удельных массовых потоков от кривизны мениска.

5. Разработка аналитических и численных математических моделей массопереноса в реальных лабораторных установках при произвольном соотношении геометрических параметров рабочей камеры и экспериментальной ячейки с исследуемой жидкостью.

6. Исследование влияния свободной концентрационной конвекции в газовой фазе на интенсивность массопереноса при испарении и оп-

ределение пределов изменения физико-химических характеристик системы жидкость-газ, в рамках которых реализуются диффузионный либо конвективный механизмы переноса.

7. Разработка теоретической основы методов определения давлений паров жидкостей и термодинамических активностей компонентов растворов и расплавов на основе исследования кинетики процессов от крытого стационарного испарения в среде неконденсирующегося газа.

8. Разработка математической модели взаимодействия компонентов оксидно-фторидных расплавов тройных взаимных систем, сопровождающегося образованием легколетучих фтористых соединений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В УСТАНОВКАХ С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

2.1. Объекты исследования и экспериментальные методы. С целью исследования влияния геометрических параметров установки на интенсивность массопереноса были использованы жидкости с известным комплексом физико-химических свойств: вода (бидистиллят), бензол, этанол, ацетон, изоктан. В высокотемпературной области - широко используются в составе различных композиций в стекольном, керамическом производствах, черной и цветной металлургии фториды лития, натрия и кальция. Концентрационные и температурные зависимости скоростей испарения и давлений паров изучали для расплавов бинарных систем, образованных указанными фторидами. В качестве системы, обладающей такими отличительными особенностями, как химическое взаимодействие компонентов в жидкой фазе, высокая летучесть продуктов реакции, токсичность образующихся соединений, была выбрана система $Al_2O_3-CaF_2$. Изменение исходного состава расплавов за счет гетерогенной обменной реакции и трансформация системы в тройную вследствие появления в расплавах оксида кальция потребовали исследования системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$.

Для изучения кинетики испарения жидкостей, измерения давлений паров и анализа газовой фазы использовали комплекс методов, включающих термогравиметрию, лазерную интерферометрию, метод точек кипения, молекулярную и атомно-адсорбционную спектрометрию, КАРС-спектрометрию, методы химического анализа. Были разработаны и защищены авторскими свидетельствами голографический интерферометр для исследования температурных и концентрационных полей в жидкой и газовой фазах и устройство для определения коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах. Фазовые превращения в расплавах бинарных

и тройных систем изучали с помощью метода дифференциального термического анализа, петрографических и рентгенофазового методов. На основе результатов кинетического исследования процессов испарения были разработаны методы определения давлений паров и термодинамических активностей компонентов растворов и расплавов.

2.2. Влияние геометрии экспериментальной ячейки на скорость испарения жидкостей. Исследование зависимостей скоростей испарения, т.е. средних удельных массовых потоков пара $\langle j \rangle = (dm/dt)/S$ ряда жидкостей от радиуса сосуда R (рис. 1) показало, что независимо от природы жидкости, материала сосуда и характера атмосферы связь скорости испарения с размерами сосуда описывается гиперболической зависимостью практически во всем диапазоне изменения радиусов. Эксперименты проводили при общем давлении газовой фазы равном 1 атм в установке, радиус рабочей камеры которой $R_k = 4 \cdot 10^{-2}$ м. Скорость испарения жидкостей в атмосфере не во всех случаях выше, чем в Ag , что свидетельствует о протекании процесса в режиме внешнедиффузионного контроля. Влияние материала сосуда (рис. 1г) наиболее существенно в области малых радиусов. Обнаруженная зависимость $\langle j(R) \rangle$ свидетельствует о том, что средний удельный массовый поток не является интенсивной характеристикой процесса испарения, определяемой только природой жидкости и термодинамическими параметрами системы жидкость-газ.

Наряду с этим было изучено изменение скоростей испарения жидкостей (вода, бензол, этанол) в ходе непрерывной эволюции мениска из выпуклого состояния в вогнутое в цилиндрических ячейках из стекла и алюминия радиусом $R = 2 \cdot 10^{-3}$ м. Установлено, что после монотонного снижения на первом этапе (выпуклый мениск с уменьшающейся кривизной) скорость испарения в течение длительного времени остается постоянной (на этапе перехода из плоского состояния в вогнутое). Снижение скорости испарения возобновляется при удалении мениска вглубь ячейки без изменения формы.

2.3. Концентрационные и температурные зависимости скоростей испарения и давлений паров бинарных расплавов. Методом КАРС-спектроскопии в газовой фазе над расплавами (луч лазера проходил на расстоянии 10^{-3} м от поверхности) обнаружены молекулы фторидов лития и кальция, что свидетельствует о конгруэнтном характере испарения компонентов расплавов. Резонансы зарегистрированы на длинах волн 5076 \AA и 5208 \AA , соответствующих комбинационным резонансам на частотах 910 и 410 см^{-1} , относящихся к спектрам молекул LiF и CaF_2 .

Зависимости скоростей испарения жидкостей
от радиуса сосуда

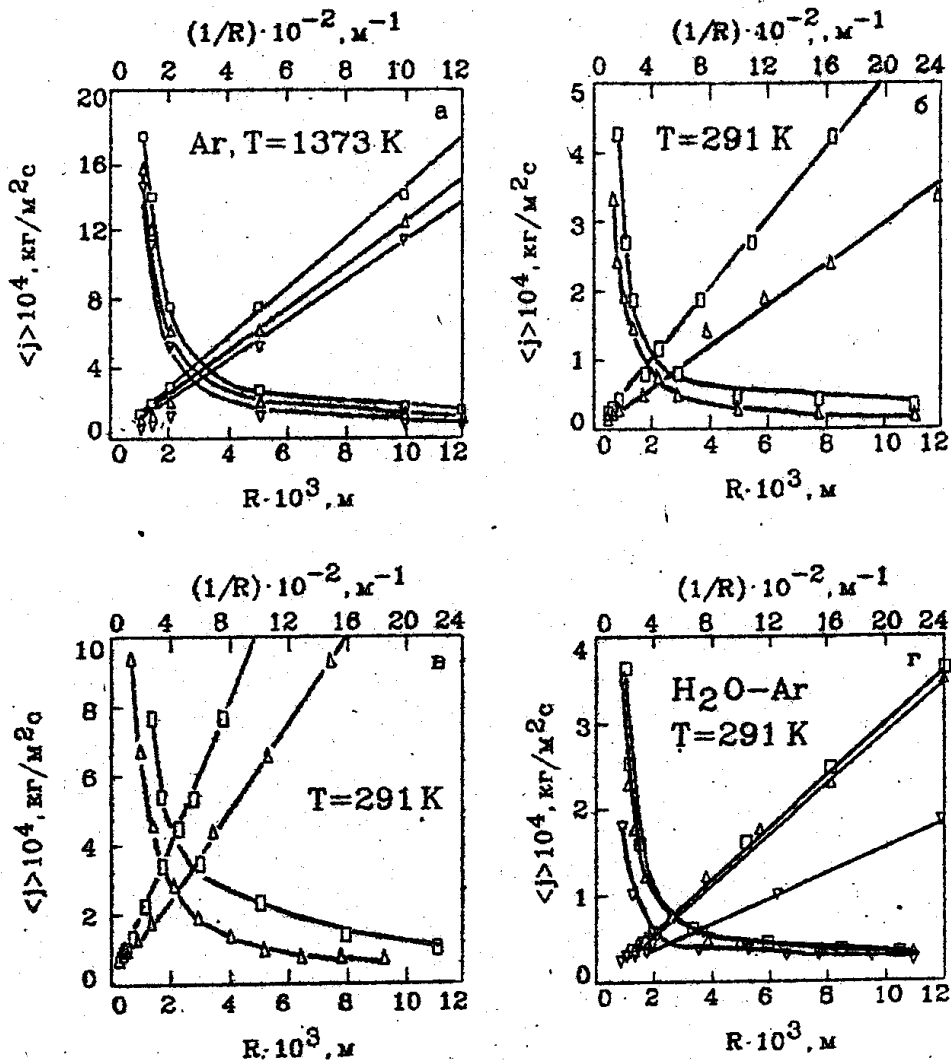


Рис. 1

- а) \square - LiF, Δ - NaF, ∇ - $0.4\text{LiF} + 0.6\text{NaF}$
 б) \square - $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, Δ - $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ (материал сосуда - стекло)
 в) \square - $\text{C}_8\text{H}_{18}-\text{Ar}$ (стекло), Δ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Ar}$ (фторопласт)
 г) - материал: Δ - стекло, ∇ - фторопласт, \square - алюминий

Зависимости давлений паров и средних удельных массовых потоков от состава и температуры были изучены для расплавов систем LiF-NaF , NaF-CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{-CaO}$. Некоторые результаты представлены на рис.2.

Для всех расплавов зарегистрированы отрицательные отклонения измеряемых величин от аддитивности. Изоморфность зависимостей ρ и $\langle j \rangle$ от состава свидетельствует о возможности использования концентрационных зависимостей скоростей испарения для диагностики отклонений расплавов от идеальности.

С целью подтверждения внешнедиффузионного контроля процесса испарения расплавов изучены зависимости скоростей испарения от общего давления газовой фазы в интервале $(0,05-1,0) \cdot 10^5$ Па. Установлено, что во всем диапазоне произведение $\langle j \rangle p = \text{const}$, что является следствием обратно-пропорциональной зависимости от давления коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах.

Скорости испарения расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ при температурах 1823-1923 К несколько снижаются при увеличении мольной доли оксида кальция до 0,25 и далее остаются практически постоянными вплоть до $\varepsilon(\text{CaO})=0,5$.

2.4. Особенности кинетики испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. Концентрационные и временные зависимости относительных массовых потерь (рис.3а) получали с использованием образцов в капельном состоянии ($m_0=10^{-4}$ кг), расположенных в вольфрамовой петле, укрепленной на подвесе датчика Э-2Д1. Основные особенности: монотонный рост времени релаксации, экстремальность кривых на начальном этапе, последовательное смещение максимума в сторону чистого фторида кальция вплоть до вырождения свидетельствуют о том, что на начальном этапе процесса преимущественно испаряется продукт обменной реакции AlF_3 . В расплавах с малым содержанием Al_2O_3 с течением времени доминирующую роль начинает играть фторид кальция.

Кинетику нестационарного испарения изучали также методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Образцы массой $3 \cdot 10^{-6}$ кг испаряли в камере электротермического атомизатора при нагреве со скоростью 10^3 К/с до заданной температуры. Анализ временных зависимостей сигнала адсорбции и спектров поглощения показал, что основным компонентом паровой фазы над расплавами является фторид алюминия. Это подтверждается и результатами химического анализа конденсата.

Установлено, что испарение оксидно-фторидных расплавов (как и бинарных фторидных) контролируется отводом испаряющихся соединений в газовую фазу. В этом случае также имеет место обратно пропорциональная зависимость средних удельных массовых потоков от общего

Концентрационные зависимости скоростей испарения (а)
и давлений паров (б) фторидных расплавов

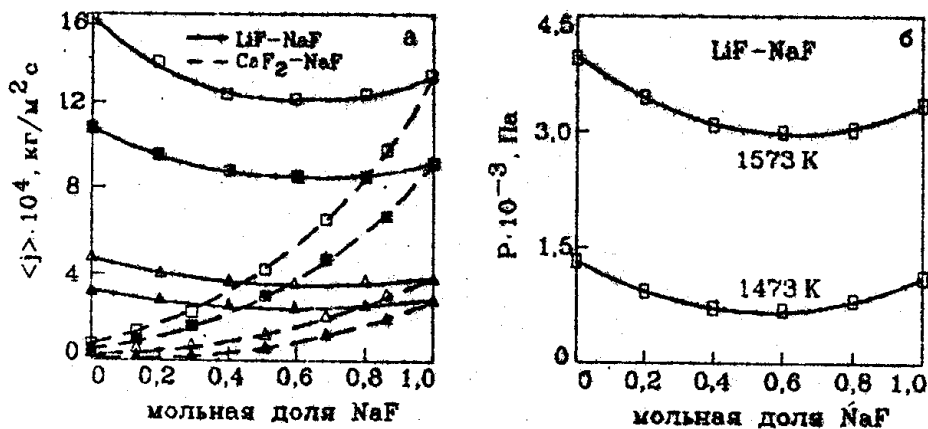


Рис. 2

а) Δ \triangle - Na, Ar (1373 K), \square \blacksquare - Na, Ar (1473 K)

Зависимости массовых потерь и скоростей испарения расплавов системы Al_2O_3 - CaF_2 от состава и общего давления в камере

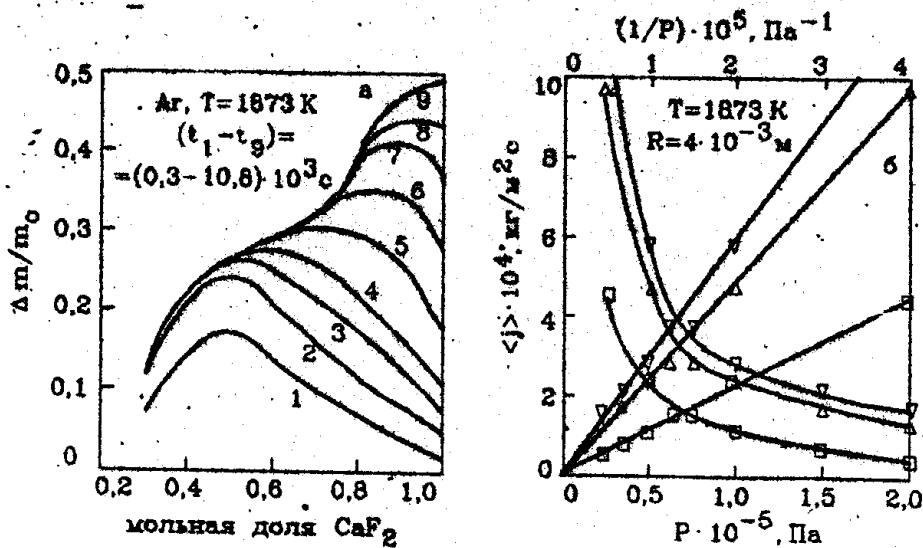


Рис. 3

б) \square - CaF_2 , \triangle - $0,5\text{CaF}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$, ∇ - $0,6\text{CaF}_2 + 0,4\text{Al}_2\text{O}_3$

давления в рабочей камере (рис.3б).

2.5. Тройная система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. Образование в результате обменной реакции оксида кальция переводит исходные оксидно-фторидные расплавы в тройную область. Глубина проникновения зависит от того, в какие поля первичной кристаллизации попадает расплав в процессе эволюции его состава. Для выяснения этих вопросов были изучены фазовые превращения в расплавах, составы которых располагались на пяти лучевых и шести внутренних разрезах концентрационного треугольника. Обнаружены поля первичной кристаллизации трех исходных компонентов, четырех алюминатов кальция, двух тройных соединений: $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ (конгруэнтно плавящееся), $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ (инконгруэнтное) и область расслоения расплавов на две несмешивающиеся жидкости.

3. ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ С ПОВЕРХНОСТИ ИСКРИВЛЕННОГО МЕНИСКА

3.1. Теоретическая основа математических моделей процессов изотермического испарения жидкостей. Модель стационарного изотермического испарения может быть построена на основе краевой задачи для системы уравнений Навье-Стокса (в приближении Буссинеска), баланса массы и неразрывности, в цилиндрических координатах имеющих вид

$$-\frac{1}{\rho_m} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \alpha \omega g = 0, \quad (1)$$

$$-\frac{1}{\rho_m} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

$$v_z \frac{\partial \omega}{\partial z} + v_r \frac{\partial \omega}{\partial r} = D \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right], \quad (4)$$

где v_r, v_z - радиальная и осевая компоненты скорости, ρ_m - плотность газо-паровой смеси, ν - кинематическая вязкость, D - коэффициент диффузии, ω - мольная доля пара, p - давление, $\alpha = -1 - M_1/M_2$, где M_1, M_2 - молярные массы жидкости и неконденсирующегося газа, r, z - цилиндрические координаты.

Для завершения формулировки математической модели уравнения

(1)-(4) необходимо дополнить системой граничных условий, спецификой которых и определяются особенности переноса в конкретных экспериментальных установках.

При испарении жидкостей, молярная масса которых $M_2 > M_1$, газовая фаза устойчива, и в основе модели стационарного испарения остаются дифференциальные уравнения баланса массы. Локальный мольный поток i -го компонента определяется выражением

$$\vec{j}_i = -cD_i \vec{\nabla} \omega_i + c_i \vec{v} = -cD_i \vec{\nabla} \omega_i + \omega_i \sum_{l=1}^N \vec{j}_l \quad (5)$$

где c —мольная плотность газовой смеси, v —средняя мольная скорость. Газовая фаза в этом случае двухкомпонентна, локальный поток неконденсирующегося газа $\vec{j}_{\text{газа}} = 0$, и формула (5) преобразуется к виду

$$\vec{j} = - \frac{cD}{1 - \omega} \vec{\nabla} \omega \quad (6)$$

где ω — мольная доля пара в газо-паровой смеси.

Подстановка локального потока в уравнение конвективной диффузии приводит к нелинейному дифференциальному уравнению в частных производных, исключающему возможность получения аналитических решений. Однако, если в качестве основной переменной ввести логарифмическую концентрацию, используя определение $\psi = \ln(1-\omega)$, то выражение для локального потока существенно упрощается, и дифференциальное уравнение баланса массы (4) может быть преобразовано к уравнению Лапласа

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0 \quad (7)$$

где $\rho = r/R$, $x = z/R$ — безразмерные координаты, R — радиус сосуда.

Использование последнего уравнения в качестве основы математических моделей массопереноса открывает возможность аналитического моделирования стационарного изотермического испарения чистых жидкостей в установках с цилиндрической геометрией. Конечной целью моделирования является вывод расчетных формул для безразмерного среднего удельного мольного (или массового) потока, т.е. безразмерной скорости испарения.

$$\langle i \rangle = \frac{\langle j \rangle R}{cD\omega_0} \quad \text{где} \quad \langle j \rangle = \frac{1}{S} \int_S \vec{j}(r, z) dS \quad (8)$$

представляет собой средний по площади выходного сечения сосуда

удельный мольный поток пара, ω_e - равновесная мольная доля пара на межфазной границе.

3.2. Исследование формы мениска жидкости в цилиндрических сосудах. Поверхность жидкости в цилиндрическом сосуде представляет собой тело вращения, формирующееся под действием гравитационных и капиллярных сил. Расчет формы профиля мениска производился методом минимизации функционала полной энергии мениска

$$W = 2\pi R^2 \sigma \left[\int_0^1 \left(\sqrt{1 + (x')^2} + \frac{1}{2} \text{Bo } x^2 \right) \rho dx - x(1) \cos \theta \right], \quad (9)$$

где σ, θ - энергия поверхностного натяжения и краевой угол,

$\text{Bo} = \rho_g g R^2 / \sigma$ - число Бонда.

Задачу решали численно методом покоординатного спуска. Установлено, что в области радиусов $R < 10^{-2}$ м поверхность мениска с погрешностью, не превышающей 2%, аппроксимируется сфероидальным сегментом, при $R < 10^{-3}$ м может быть использована сферическая аппроксимация.

3.3. Стационарное испарения жидкостей с поверхности выпуклого мениска. Результаты расчета профиля мениска жидкости позволили сформулировать краевую задачу в эллипсоидальных координатах и получить строгое аналитическое решение для случая $R \ll R_k$ (где R_k - радиус рабочей камеры), допускающего использование полупространственного приближения. Математическая модель стационарного изотермического испарения выпуклого сфероидального мениска (или лежащей на подложке капли) имеет вид

$$(\mu - \nu) I_\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(I_\lambda \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) + (\nu - \lambda) I_\mu \frac{\partial}{\partial \mu} \left(I_\mu \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) + (\lambda - \mu) I_\nu \frac{\partial}{\partial \nu} \left(I_\nu \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) = 0, \quad (10)$$

$$\psi(\lambda=0, \mu, \nu) = \psi_0, \quad \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \psi(\lambda) = \psi_\infty,$$

где ψ_0 - равновесная логарифмическая концентрация пара.

Поле концентраций в этом случае является функцией только координаты λ и имеет вид

$$\psi(\lambda) = \psi_\infty + \frac{\psi_0 - \psi_\infty}{\text{arctg} \sqrt{b^2/a^2 - 1}} \text{arctg} \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{\lambda + a}}$$

где a, b - полуоси эллипсоида.

Дифференцирование по нормали и последующее интегрирование по площади мениска приводит к следующей формуле для безразмерной скорости испарения

$$\langle t \rangle = 2(\psi_0 - \psi_c) \frac{(1 - \sqrt{1 - (R/b)^2}) \sqrt{(b/R)^2 - (a/R)^2}}{\arctg \sqrt{(b/a)^2 - 1}} \quad (11)$$

Корректность формулы была проверена по известным значениям давлений паров и коэффициентов диффузии воды, этилового спирта, бензола. Расхождения табличных и расчетных значений не превышают 7%.

По мере испарения мениск жидкости, несмачивающей материал сосуда, опускается вглубь сосуда, сохраняя выпуклую форму. Краевая задача для этого случая решалась методом функций Грина. Расчеты показали, что уже в момент прохождения вершины мениска через плоскость выходного сечения сосуда скорость испарения снижается более, чем вдвое.

3.4. Испарение жидкостей с поверхности вогнутого мениска. Задача решалась в рамках полупространственной модели методом функций Грина с использованием дробно-линейной аппроксимации для функции $\psi(\rho, x)$ в выходном сечении сосуда ($x=0$). Выведены формулы для расчета концентрационных полей, локальных потоков и скоростей испарения. Основные качественные особенности полученного решения: а) безразмерная скорость испарения не зависит от радиуса сосуда, т.е. гиперболическая зависимость $\langle j(R) \rangle$ с увеличением радиуса не нарушается в процессе эволюции мениска из выпуклого состояния в вогнутое; б) скорость испарения с поверхности вогнутого мениска выше, чем с поверхности выпуклого (при $R=\text{const}$); в) с ростом величины отношения логарифмических концентраций на периферии и в центральной точке ψ_c/ψ_0 , возрастающего по мере уменьшения краевого угла θ , скорость испарения возрастает и стремится к насыщению (табл.1)

Таблица 1

ψ_c/ψ_0	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45
$\langle t \rangle_{\text{вогн}}$	0,404	0,456	0,493	0,534	0,568	0,591	0,624	0,647
$\langle t \rangle_{\text{вып.}}$	0,265	0,312	0,349	0,381	0,402	0,423	0,437	0,453

Здесь же приведены скорости испарения с поверхности заглубленного выпуклого мениска, касающегося верхней точкой плоскости выходного сечения сосуда. В этом случае концентрация ψ_c соответствует центральной точке и в отношении ψ_c/ψ_0 следует заменить ψ_c на $\psi(\rho=1)$. Предельная величина ψ_c/ψ_0 рассчитана на основе электростатической модели как отношение потенциалов на поверхности и в центре равномерно заряженной полусферы.

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИСПАРЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ В УСТАНОВКАХ С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

4.1. Сопряженная задача: вогнутый мениск - цилиндрическая камера. Сопряжение объемов различной конфигурации исключает возможность аналитического решения краевой задачи для уравнения Лапласа. Поэтому для оценки характера зависимости отношения ψ_e/ψ_c как функции θ были найдены аппроксимации концентрационных полей в камере и сферическом сегменте, строго удовлетворяющие системе граничных условий

$$\psi_1 [0 \leq \rho \leq 1, x_g(\rho)] = 0, \quad \left. \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right|_{1 \leq \rho \leq \rho_k, x=0} = 0, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial \psi_1}{\partial \rho} \right|_{\rho=0, \rho_k; 0 \leq x \leq x_k} = \left. \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho} \right|_{\rho=0; -x_{sm} \leq x \leq 0} = 0, \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(\rho) &= \psi_2(\rho) \\ \frac{\partial \psi_1}{\partial x} &= \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \end{aligned} \right\} \text{при } 0 \leq \rho \leq 1, x=0, \quad (14)$$

где ψ_1, ψ_2 - поля концентраций в объемах камеры и сегмента, ρ_k, x_k - безразмерные радиус и высота камеры, $x_g(\rho)$ - меридианальный профиль мениска, x_{sm} - координата нижней точки мениска. Константы аппроксимирующих выражений находили из условия равенства интегральных мольных потоков с поверхности мениска, на выходе из камеры и в среднем сечении, что эквивалентно равенству нулю лапласиана концентрации в среднем по объему.

Результаты расчета (рис.4) свидетельствуют о пренебрежимо малом влиянии величины краевого угла θ на величину потока $\langle I \rangle$, несмотря на заметное изменение логарифмической концентрации в центральной точке выходного сечения сосуда. Это хорошо согласуется с экспериментально установленным фактом постоянства скорости испарения в ходе эволюции вогнутого мениска.

Полученные результаты представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. В первом случае открывается возможность анализа процессов массопереноса в рамках более простых математических моделей (сопряжение двух цилиндрических объемов), во втором - проведение кинетических экспериментов с ме-

Зависимости скоростей испарения (а)
и безразмерных концентраций (б) от краевого угла

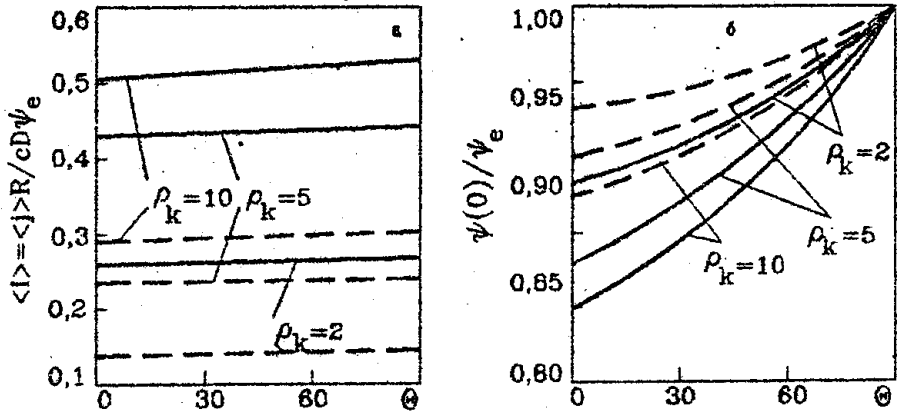


Рис. 4

— $x_k = 5$, - - - - $x_k = 10$

Геометрия рабочей камеры установки (а) и зависимости скоростей испарения жидкостей от радиуса камеры (б)

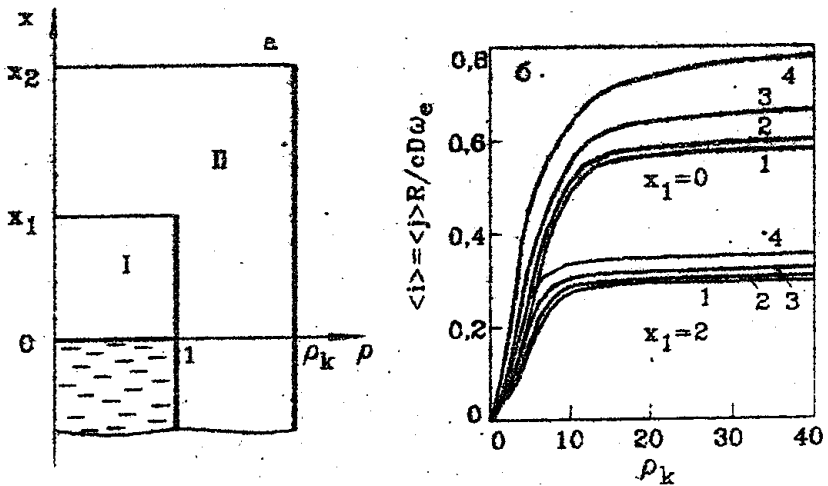


Рис. 5

1. $\omega_e = 0,05$, 2. $\omega_e = 0,1$, 3. $\omega_e = 0,2$, 4. $\omega_e = 0,4$

висками произвольной кривизны, что особенно важно при работе с многокомпонентными растворами и расплавами, где краевой угол является функцией состава.

4.2. Стационарное испарение жидкостей из цилиндрических сосудов в цилиндрической камере. Решение задачи для двух сопряженных цилиндрических объемов разного радиуса, строго удовлетворяющее уравнению Лапласа и граничным условиям, имеет вид

$$\psi_1(\rho, x) = \psi_0 + Ax + a \cdot J_0(\lambda\rho) \cdot \text{sh } \lambda x, \quad (15)$$

$$\psi_2(\rho, x) = B_1 + B_2(x - x_1) + \sum_{n=1}^{\infty} J_0(k_n \rho) \left[b_{1n} \text{sh } k_n(x - x_1) + b_{2n} \text{ch } k_n(x - x_1) \right], \quad (16)$$

где λ и k_n - корни уравнений $J_1(\lambda) = 0$, $J_1(k_n \rho_k) = 0$, константы A, a, B_1, B_2 находятся из граничных условий, b_{1n}, b_{2n} - из разложения полей концентраций и локальных мольных потоков в ряд Дини-Бесселя. Полученное решение дает возможность вывести формулу для расчета зависимости скорости испарения от радиуса камеры, глубины уровня жидкости и высоты камеры

$$\langle t \rangle = \frac{(\psi_0 - \psi_{\infty}) \left(\gamma - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \text{ch } Q_n \right)}{x_1 \left(\gamma - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n Q_n \right) + \frac{x_2 - x_1}{\rho_k^2} - \xi + \sum_{n=1}^{\infty} (\beta_{1n} \text{sh } Q_n + \beta_{2n} \text{ch } Q_n)}, \quad (17)$$

где x_1, x_2 - высоты сосуда с жидкостью и камеры, $\gamma, \xi, \alpha_n, \beta_{1n}$ - функции, определяемые ранее найденными константами.

Примеры расчетных зависимостей безразмерных мольных скоростей испарения приведены на рис. 5 для $x_1 = 0$ и $x_1 = 2$. С увеличением ρ_k скорость испарения быстро растет на начальном этапе и выходит на участок насыщения. Это обусловлено снижением концентрации пара вблизи стенок камеры до пренебрежимо малых значений, вследствие чего наличие стенок практически не накладывает ограничений на перенос пара в камере. Зависимости $\langle t(\rho_k) \rangle$ для $x_1 = 0$, соответствующие условиям экспериментов, в которых получены данные, приведенные на рис. 1, дают при $\rho_k > 10$ значения $\langle t \rangle$ в интервале 0,6-0,8. Пересчет экспериментальных значений $\langle j \rangle$ с помощью определения (8) показал, что для всех изученных жидкостей результаты располагаются в диапазоне $\langle t \rangle = 0,55 - 0,72$. Для частного случая сопряжения одномерной ячейки с полупространством ($\rho_k \rightarrow \infty$) модель позволяет вывести наи-

более простую формулу для безразмерной скорости испарения

$$\langle t \rangle = \frac{\langle t_{\infty} \rangle}{1 + \langle t_{\infty} \rangle H/R}, \quad (18)$$

где $\langle t_{\infty} \rangle = 0,7$ и представляет собой скорость испарения жидкости в полупространство из заполненного ($H=0$) сосуда радиуса R .

4.3. Численное моделирование нестационарного испарения жидкостей. Математическая модель, рассмотренная в предыдущем разделе, была усложнена введением производной $\partial\psi/\partial t$ в дифференциальное уравнение и граничного условия для выходного отверстия камеры переменного радиуса $\rho_0 = R_0/R_k$. Задачу решали методом переменных направлений с использованием схемы с разностями вперед по времени и центральными разностями по пространственным переменным. Результаты расчета (рис.6) свидетельствуют о том, что время релаксации (перехода процесса в стационарный режим) практически не зависит от радиуса сосуда, если его значение сопоставимо с радиусом камеры и заметно возрастает в случае $R_k \gg R$ тем в большей степени, чем меньше радиус выходного отверстия. Для воды и этилового спирта при изменении R в пределах 0,002–0,03 м ($H_k = 0,08$ м, $R_k = 0,02$ м) t меняется в интервале 258–1853 с и 530–3810 с, соответственно.

Характер зависимости $\langle t(\rho) \rangle$ качественно и количественно соответствует ранее полученным результатам. При уменьшении относительного радиуса сосуда ρ (т.е. увеличении размеров камеры) рост потока $\langle t \rangle$ замедляется и при больших ρ_0 практически прекращается. Следовательно, в этой области выполняется условие $\langle j \rangle R = \text{const}$, т.е. зависимость скорости испарения от радиуса сосуда – гиперболическая, как и в полупространственных моделях. Для $\rho_0 = 0,6-1,0$ величина $\langle t \rangle$ лежит в пределах 0,67–0,72, что соответствует экспериментальным данным и результатам расчета по ранее рассмотренным моделям. Для предельного случая $\rho = \rho_0 = 1$, допускающего аналитическое решение

$$\langle t \rangle = \frac{R_k}{H_k} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\tau (\pi n R_k / H_k)^2 \right] \right\}, \quad (19)$$

отличие результатов расчета не превышает 0,054%.

4.4. Испарение жидкостей под слоем защитного покрытия. Дальнейшая модификация моделей массопереноса при испарении была связана с введением в рассмотрение слоя защитного покрытия. Как и ранее были разработаны стационарная (аналитическая) и нестационарная (численная) модели, позволившие наряду с расчетом кинетических ха-

Зависимости времен релаксации (а)
и безразмерных скоростей испарения жидкостей (б)
от радиусов сосуда и выходного отверстия камеры

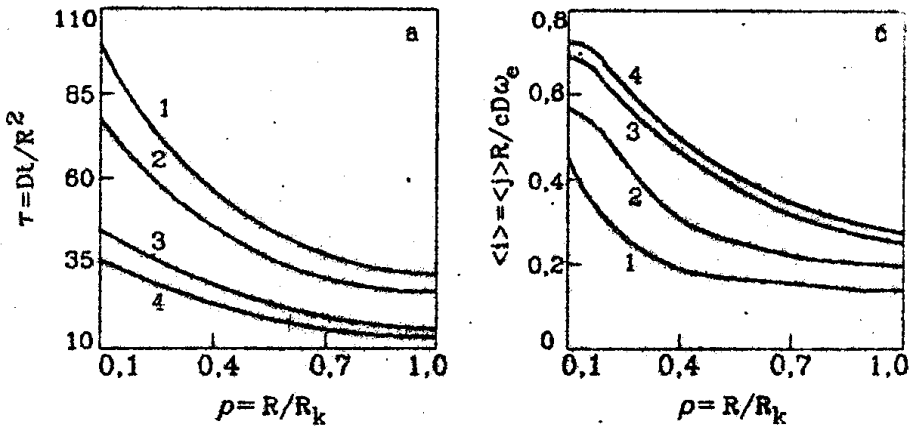


Рис. 6

1. $\rho_0=0,1$, 2. $\rho_0=0,2$, 3. $\rho_0=0,6$, 4. $\rho_0=1,0$

Абсолютные и относительные скорости испарения жидкостей
при наличии защитного покрытия

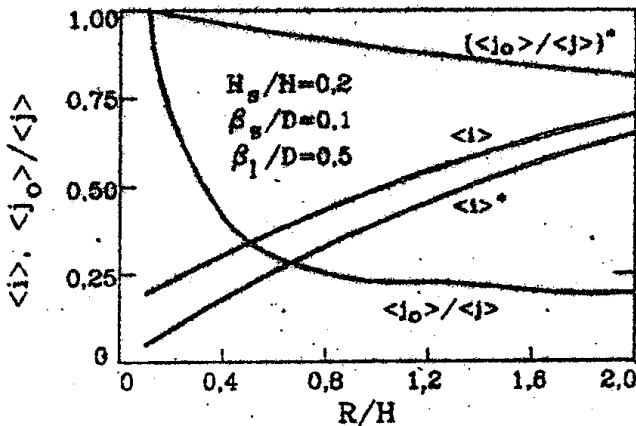


Рис. 7

β_s, β_1 — коэффициенты массопереноса в слое покрытия
и в зоне его контакта со стенкой сосуда

рактических исследовать влияние на скорость испарения краевых эффектов, возникающих в зоне контакта покрытия со стенкой сосуда. Характер зависимостей относительных скоростей испарения от отношения R/H (рис.7) позволяет диагностировать существование более интенсивного краевого потока, по величине которого можно судить об адгезионном взаимодействии материала покрытия и стенки. Полученные результаты были использованы при исследовании защитных свойств синтетических покрытий, используемых при хранении нефтепродуктов в промышленных резервуарах.

5. ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

5.1. Математическая модель. При испарении жидкостей, молярная масса которых меньше молярной массы газа, возникают условия для нарушения устойчивости газовой фазы, конвективное перемешивание которой может привести к заметному росту интенсивности испарения. Термодинамический анализ устойчивости многокомпонентной газовой фазы показал, что, в отличие от тепловой конвекции в чистых жидкостях, для концентрационной конвекции в газо-паровой смеси средствами термодинамики нельзя получить определенный критерий гидродинамической устойчивости (неопределенность связана с абсолютными значениями энтропий компонентов). В связи с этим для расчета кинетических характеристик процессов испарения в условиях свободной конвекции была разработана математическая модель, в основу которой была положена система уравнений Навье-Стокса, записанных в приближении Буссинеска, уравнения баланса массы и неразрывности:

$$-\frac{\partial \Gamma}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \psi = 0, \quad (20)$$

$$-\frac{\partial \Gamma}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v}{r} + \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad (23)$$

$$u \frac{\partial \psi}{\partial x} + v \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (24)$$

где

$$u = v_z \frac{\nu}{\alpha g \omega_e R^2}; \quad v = v_r \frac{\nu}{\alpha g \omega_e R^2}, \quad (25)$$

$$\psi = \frac{\omega}{\omega_e}; \quad f = \frac{\nu}{\alpha g \omega_e \rho_m R}.$$

Система граничных условий краевой задачи имеет вид

$$\omega(\rho, 0) = \omega_e, \quad \omega(1, x) = \omega_\omega, \quad \left. \frac{\partial \omega}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = \left. \frac{\partial \omega}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = 0, \quad (26)$$

$$u(1, x) = 0, \quad v(0, x) = v(1, x) = 0, \quad \int_0^1 f(\rho, 0) \rho d\rho = \int_0^1 f(\rho, X) \rho d\rho,$$

5.2. Решение задачи о стационарной концентрационной конвекции. Аналитическое решение задачи (20)–(26), полученное впервые, имеет вид

$$u(\rho, x) = C_1 \cdot \left[\frac{J_0(k\rho)}{J_0(k)} - \frac{I_0(k\rho)}{I_0(k)} \right] \cdot \text{sh } \lambda x, \quad (27)$$

$$v(\rho, x) = C_2 \cdot \left[\frac{J_1(k\rho)}{J_0(k)} - \frac{I_1(k\rho)}{I_0(k)} \right] \cdot \text{ch } \lambda x, \quad (28)$$

$$\psi(\rho, x) = 1 + \lambda x + \left[a_1 \frac{J_0(k\rho)}{J_0(k)} + a_2 \frac{I_0(k\rho)}{I_0(k)} \right] \cdot \text{sh } \lambda x, \quad (29)$$

$$\Phi = \left[b_1 \frac{J_0(k\rho)}{J_0(k)} + b_2 \frac{I_0(k\rho)}{I_0(k)} \right] \cdot \text{ch } \lambda x + b_3 x + b_4 x^2. \quad (30)$$

Константы находятся из алгебраических уравнений получаемых при подстановке системы (27)–(30) в дифференциальные уравнения математической модели и граничные условия. Величина ρ_0 в последнем из условий (26) находится из условия $v(\rho_0, X_K) = 0$.

5.3. Интенсификация массопереноса при испарении в условиях свободной конвекции. Полученное решение (27)–(30) позволило определить радиальные и осевые распределения всех локальных характеристик массопереноса и вывести расчетную формулу для безразмерной скорости испарения.

$$\langle t \rangle = \frac{(k^2 - \lambda^2)}{k^2 Q} \left\{ 1 - \frac{2\lambda(k^2 + \lambda^2)J_1(k)}{k \cdot \text{sh } \lambda x_k \cdot J_0(k)} \left[x_k - \frac{k^2 Q (\omega_e - \omega_a)}{(k^2 - \lambda^2)^3} \right] \right\}. \quad (31)$$

На рис. 8 а, б приведены зависимости конвективных и диффузионных потоков от параметра Q , включающего наряду с физико-химическими свойствами жидкостей две основные переменные ω_e и R , определяющие интенсивность испарения. Это делает зависимости $\langle t(\ln Q) \rangle$ универсальными и позволяет анализировать влияние на скорость испарения жидкости любой переменной, фиксируя значение другой. В приведенном примере расчет выполнен для постоянного радиуса $R = (\nu D Q_k / \alpha g \omega_e)^{1/3}$ и переменной равновесной мольной доли пара $\omega_e = \omega_{ek}(Q/Q_k)$. Основные особенности: а) начиная с некоторого значения ω_{kp} большая величина скорости испарения обеспечивается за счет конвективного массопереноса; б) при высоких значениях ω_e , близких к единице, диффузионный перенос вновь становится предпочтительным, т.е. газовая фаза устойчива в двух случаях: $0 < \omega_e < \omega_{kp(1)}$ и $\omega_{kp(2)} < \omega_e < 1$; в) концентрационный диапазон конвективного массопереноса $\Delta \omega_e = \omega_{kp(2)} - \omega_{kp(1)}$ сужается с ростом относительной высоты сосуда $x_k = H/R$ (рис. 8в); г) предельное значение x_k , выше которого конвекция не возникает ни при каких концентрациях пара, тем меньше, чем ниже значение Q , т.е. радиус сосуда.

На рис. 8г приведены результаты расчета конвективных и диффузионных потоков для случая испарения воды в воздух, исследованного в работе Спарроу и др. Сравниваемые на рис. зависимости близки в двух основных аспектах: при любых значениях x_k (в рассматриваемом диапазоне) конвективный поток выше диффузионного, т.е. газо-паровая фаза неустойчива; с уменьшением x_k при постоянных R и ω_e скорость испарения возрастает. Разный характер зависимостей $\langle t(x_k) \rangle$ обусловлен отличием используемых граничных условий. Основным преимуществом разработанной модели является ее аналитичность, т.е. возможность вывода расчетных формул для локальных и интегральных кинетических характеристик процесса испарения, позволяющих исследовать влияние на интенсивность массопереноса как размеров сосуда, так и физико-химических свойств жидкостей, а также рассчитывать эти величины по измеренным скоростям испарения. Необходимо отметить и методологическое значение модели, заключающееся в возможности определения оптимальных размеров сосуда, обеспечивающих подавление концентрационной конвекции. Это позволяет избежать необходимости использования при изучении диффузионных процессов узких

Кинетика испарения жидкостей из цилиндрических
сосудов в условиях свободной конвекции

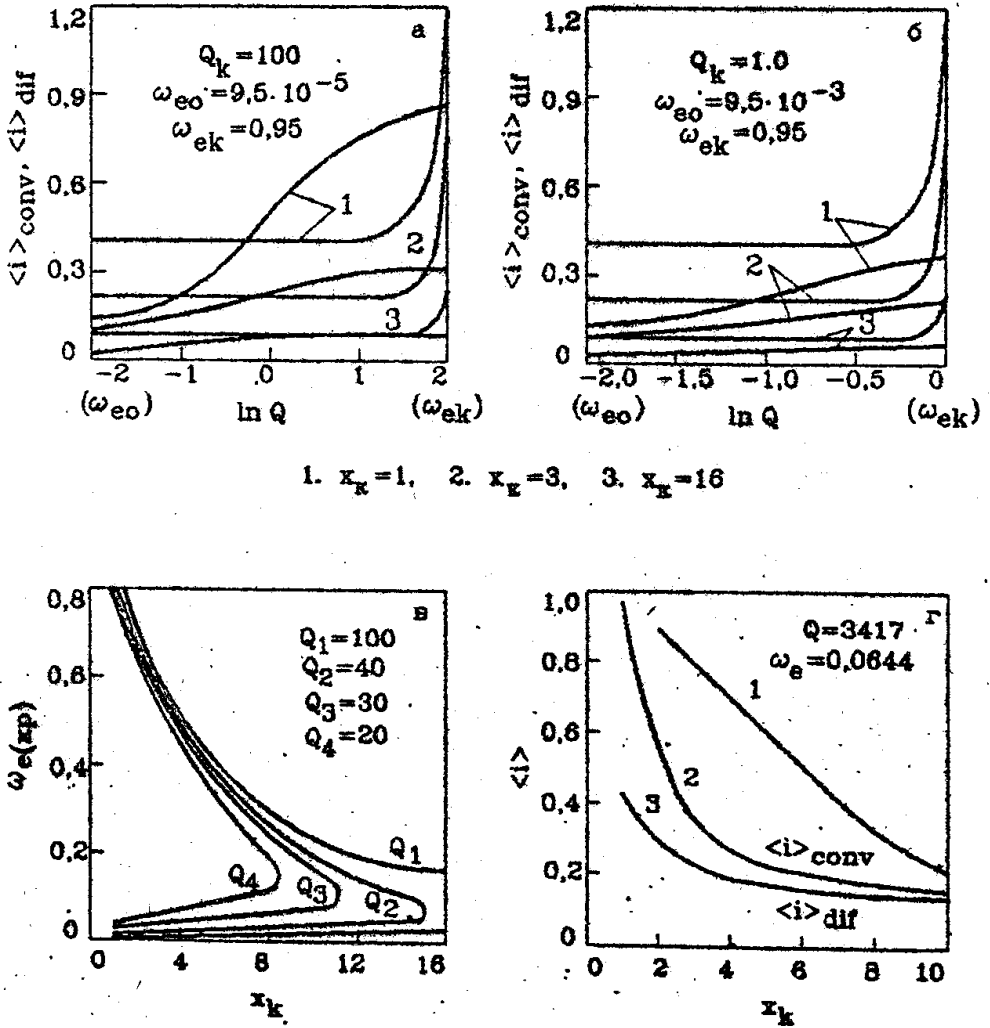


Рис. 8

г) Кривая 1 - расчет по численной модели:

Sparrow E.M., Nunez C.A., Prata A.T. Analysis of evaporation
in the presence of composition-induced natural convection.
Int. J. Heat and Mass. Transfer.-1985.-28, N8.-p.1451-1460

длинных трубок, работа с которыми сопряжена с большой длительностью эксперимента вследствие значительного времени релаксации (при установлении стационарного режима).

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ

6.1. Давления паров жидкостей. При произвольной конфигурации поверхности скорость испарения (средний по площади удельный мольный поток пара), регистрируемая в эксперименте

$$\langle j \rangle = - \frac{cD}{S(1-\omega_0)} \int_S \left. \frac{\partial \omega(\rho, x)}{\partial n} \right|_{\rho_s, x_s} dS. \quad (32)$$

Если в рабочей камере установки изменить общее давление газовой фазы p , то в формуле (32) изменяются значения трех переменных: c , D и ω . Однако, так как $c \sim p$, а $D \sim 1/p$, то произведение cD представляет собой инвариант. Поскольку $\omega(\rho, x) = p_v(\rho, x)/p$, где p_v - давление пара, то для двух разных давлений в камере при $\omega_0 \ll 1$ из (32) легко получить

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{n - k}{k(n - 1)}, \quad (33)$$

где $n = \langle j_2 \rangle / \langle j_1 \rangle$, $k = p_0/p$, p_0 - начальное общее давление в камере.

Предлагаемый метод переменного общего давления удобен не только вследствие простоты расчета искомой величины p_0 , но и возможности использовать экспериментальные ячейки любой конфигурации (лежащая капля, тигель любых размеров, формирующий мениск произвольной кривизны, одномерная ячейка с произвольным заглублением поверхности жидкости). Для произвольных значений ω_0 получено уравнение

$$1 - kp_0/p_1 = (1 - p_0/p_1)^n, \quad (34)$$

справедливое для одномерных экспериментальных ячеек.

Метод был проверен на ряде жидкостей с известными зависимостями $p_0(T)$ (вода, бензол, этанол) с применением экспериментальных ячеек различной геометрии и в дальнейшем использован для определения давлений паров фторидов лития, натрия и кальция. В температурном интервале 1573-1673 К давления пара LiF и NaF изменяются в пределах $(3,49-10,26) \cdot 10^3$ Па и $(3,12-8,76) \cdot 10^3$ Па, соответственно;

давление пара CaF_2 при температурах 1723-1823 К возрастает от 25,4 до 101,7 Па.

Метод обобщен на бинарные системы, проверен экспериментально с привлечением термодинамических данных для системы этанол-вода и применен для расчета давлений паров расплавов систем LiF-NaF , NaF-CaF_2 . Установлено, что расплавам обеих систем свойственны отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. Анализ уравнений, связывающих скорости испарения бинарных растворов с парциальными давлениями паров компонентов, показал, что характер отклонений концентрационных зависимостей скоростей испарения от аддитивности также может быть использован в качестве критерия отклонений растворов от идеальности.

6.2. Активности компонентов бинарных растворов и расплавов.

Для бинарного раствора (расплава), в соответствии с выражением (5), локальный мольный поток пара может быть рассчитан по формуле

$$j = - \frac{c}{\omega_3} (D_{1m} \nabla \omega_1 + D_{2m} \nabla \omega_2), \quad (35)$$

где $\omega_3 = 1 - \omega_1 - \omega_2$, D_{1m}, D_{2m} - коэффициенты диффузии паров компонентов в газовой смеси.

Используя уравнения Стефана-Максвелла и связь активностей с мольными долями $\omega_i = a_i \omega_{oi}$, преобразуем формулу (35) к виду

$$j = \frac{1}{\omega} \left[(1 - \omega_{o1}) a_1 \phi_1 j_{o1} + (1 - \omega_{o2}) a_2 \phi_2 j_{o2} \right], \quad (36)$$

$$\text{где} \quad \phi_i = [a_i (\omega_1 + \omega_2) + \omega_3] / (a_1 \omega_2 + a_2 \omega_1 + \omega_3), \quad (37)$$

$a_i = D_{i3} / D_{12}$, a_i - активности компонентов раствора, ω_i, ω_{oi} - равновесные мольные доли паров бинарных растворов и чистых компонентов, j_{oi} - мольный поток пара чистого компонента. Интегрируя (37) по площади поверхности жидкости и переходя к средним удельным массовым скоростям испарения, получим уравнение

$$a_1 \phi_1 (1 + n_2 a_2 \omega_{o2}) \frac{\langle j_{o1} \rangle}{\langle j \rangle} + a_2 \phi_2 (1 + n_1 a_1 \omega_{o1}) \frac{\langle j_{o2} \rangle}{\langle j \rangle} = \omega_3, \quad (38)$$

где $n_1 = M_1 / M_2 - 1$; $n_2 = M_2 / M_1 - 1$.

Уравнение (38) содержит три неизвестные: a_1 , a_2 и D_{12} . Остальные величины определяются в опытах с чистыми компонентами...

Поскольку активности компонентов, как и отношения a_i , от об-

шего давления газовой фазы не зависят, необходимо измерить скорости испарения растворов при трех разных общих давлениях газовой фазы и решить систему трех нелинейных уравнений вида (38).

Разработан ряд модификаций метода для частных случаев ($\omega_1 \ll 1$, $D_{1m} \approx D_{13}$ и др.), позволяющих рассчитывать активности на основе системы двух уравнений. Наряду с этим разработан вариант метода, позволяющий (при отсутствии возможности регулирования общего давления) проводить эксперименты в разных газах (например, в аргоне и гелии) при атмосферном давлении. Проанализированы возможности обобщения метода на тройные и многокомпонентные системы.

7. КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

7.1. Давление паров расплавов оксидно-фторидных систем.

Вследствие значительного отличия давлений паров оксидов и фторидов, входящих в состав тройной взаимной системы $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$, испарение расплавов нестабильной в открытых условиях диагонали $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ происходит за счет перехода в газовую фазу фторидов кальция и алюминия. Так как при температурах выше ликвидуса давление пара AlF_3 значительно превышает 1 атм, молярную скорость испарения целесообразно связать с удельным молярным потоком пара чистого фторида кальция j_{01} . Для случая $\omega_1 \ll 1$ эта связь получена в виде

$$j = j_{01} \frac{1 - \omega_{01}}{\omega_{01} \omega_g} \left(\omega_1 + \frac{D_3}{D_1} \omega_3 \right), \quad (39)$$

где индексы 1, 3 относятся к фторидам кальция и алюминия.

Таблица 2

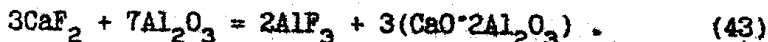
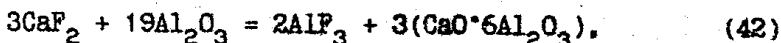
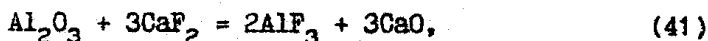
(P/P _{общ}) · 10 ³							
$\varepsilon_{\text{CaF}_2}$ / $t \cdot 10^{-2}, ^\circ\text{C}$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
3	10.48	11.86	9.79	8.06	5.41	3.52	1.833
6	6.95	8.07	6.88	5.51	4.40	2.94	1.833
18	3.45	4.12	4.33	4.09	3.56	2.81	1.833
24	2.21	2.61	2.92	3.12	2.96	2.57	1.833
36	1.49	1.76	1.98	2.21	2.57	2.31	1.833

Используя приближение $D_3/D_1 \approx (M_1/M_2)^{1/2}$, для давления пара раствора можно получить формулу

$$p = (\omega_1 + \omega_3) p_{\text{общ.}} = \frac{\omega_{01} \langle J \rangle / \langle J_{01} \rangle p_{\text{общ.}}}{1 + \omega_{01} (\langle J \rangle / \langle J_{01} \rangle - 1)}, \quad (40)$$

которая позволяет определять давления паров на основе концентрационных зависимостей относительных массовых потерь расплавов (рис. 3а). Результаты расчета для температуры 1873 К приведены в табл.2.

7.2. Математическая модель массопереноса при испарении оксидно-фторидных расплавов. В основу модели положены уравнения массопереноса, закон действия масс и стехиометрия обменных реакций и реакций комплексообразования в расплавах. На первом этапе рассматривались три варианта модели для реакций



Относительные массовые потери фторидов кальция $x = \Delta m(\text{CaF}_2) / m_0$ и алюминия $y = \Delta m(\text{AlF}_3) / m_0$ рассчитывали из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{01} - x - \alpha_1 y &= \varepsilon_1 [1 - x - (\gamma - 1)y], \\ \left(\frac{K}{K_f} \right)^{1/\nu_3} &= \frac{p_3 (\alpha_4 y)^{\alpha_4} [1 - x + (\gamma - 1)y]^{\gamma-1}}{[\varepsilon_{01} - x - \alpha_1 y]^{\alpha_1} (\varepsilon_{02} - \alpha_2 y)^{\alpha_2}} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

где

$$K_f = \prod_{i=1}^4 f_i, \quad x = f_1 \varepsilon_1 x_{01}, \quad (45)$$

ε_1, f_1 - мольные доли и коэффициенты активности компонентов в расплаве, x_{01} - относительные мольные потери чистого фторида кальция, $\gamma = 1 + \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_4$, $\alpha_1 = \nu_1 / \nu_3$, ν_1 - стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций.

Зависимости коэффициентов активности компонентов расплава аппроксимировали выражением.

$$f_1(\varepsilon_1) = f_{10} (1 - \varepsilon_1)^{n+2} [1 + \varepsilon_1(n+2)], \quad (46)$$

удовлетворяющим граничным условиям

$$f_1(\varepsilon_1) = \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon_1 = 1 \\ f_{1\infty} & \text{при } \varepsilon_1 = 0, \end{cases} \quad \left. \frac{\partial f_1}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\varepsilon_1=1} = 0, \quad (47)$$

где $f_{1\infty}$ - коэффициенты активности при бесконечном разбавлении.

В соответствии с условием химической устойчивости

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, J} \geq 0, \quad (48)$$

где $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, значения $f_{1\infty}$ не должны превышать некоторого критического значения

$$f_{1\infty}^{(кр.)} = \exp \left[\frac{(n+3)^{n+2}}{4(n+2)(n+1)^{n+1}} \right], \quad (49)$$

т.е. концентрационные зависимости активностей компонентов не могут быть экстремальными.

Таким образом, моделирование взаимодействия компонентов расплавов и массообмена в системе расплав-газ заключалось в реконструкции экспериментальных зависимостей относительных массовых потерь от исходного состава (рис.3а) на основе расчета относительных потерь фторидов кальция и алюминия в рамках того или иного варианта химического взаимодействия компонентов расплава и варьирования в допустимом диапазоне значений коэффициентов активности при бесконечном разбавлении.

7.3. Расчет относительных массовых потерь, парциальных давлений и активностей компонентов расплавов. В результате расчета по уравнениям реакций (41)-(43) установлено следующее: а) при наличии качественного соответствия ни один комплекс расчетных зависимостей не воспроизводит с приемлемой точностью экспериментальные данные (рис.10а); б) наибольшая степень соответствия наблюдается для реакции (41), причем опытные значения $\Delta p/m_0$ воспроизводятся при значениях $f_{1\infty}$ и $f_{2\infty}$, близким к критическим; в) реакции обмена с последующим комплексообразованием резко смещают максимумы влево, а экспериментальные значения $\Delta p_{max}/m_0$ не достигаются ни при каких коэффициентах активности $f_{1\infty} < f_{1\infty}^{(кр.)}$.

Существенное отличие положений максимумов на расчетных и экспериментальных кривых не позволяет считать реакцию (41) доминирующей. Возможность согласования величины и положения экстремумов достигается лишь в предположении одновременного существования в расплавах нескольких продуктов реакций обмена и комплексообразования.

Активности компонентов растворов и расплавов
бинарных систем

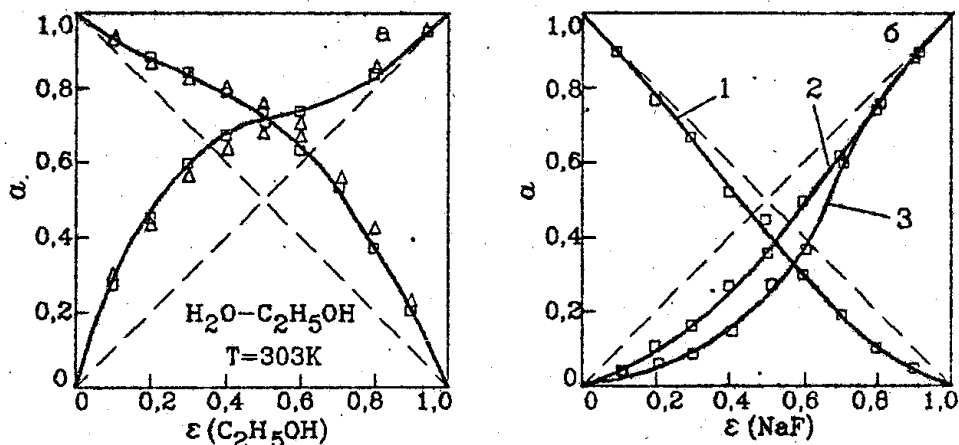


Рис. 9

- а) \square — расчет по модели. Δ — справочные данные; Людмирская Г.С. и др. Равновесие жидкость-пар. — Л.Химия, 1987. — 336с.
б) 1,2 — активности LiF и NaF в расплавах $\text{LiF}-\text{NaF}$ ($T=1823\text{K}$)
3 — активность NaF в расплавах CaF_2-NaF ($T=1823\text{K}$)

Концентрационные зависимости относительных массовых
потерь оксидно-фторидных расплавов

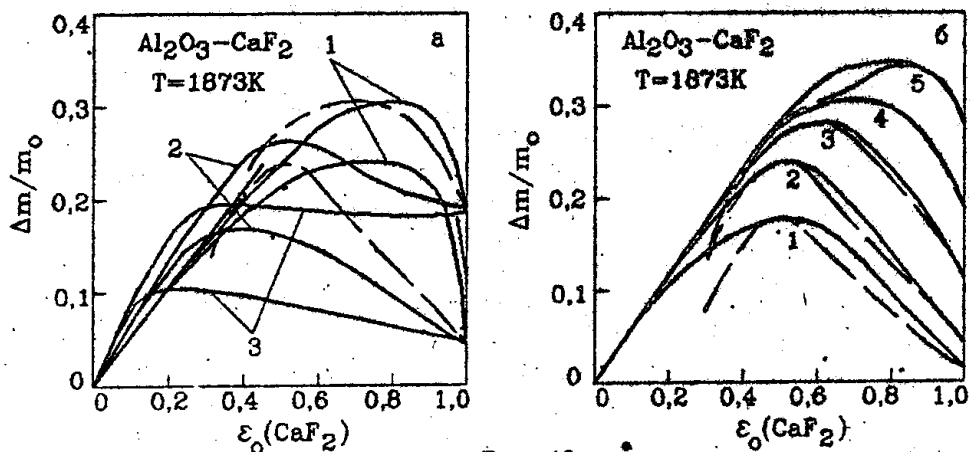
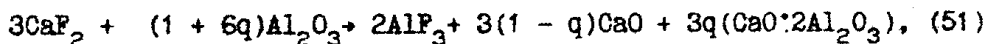
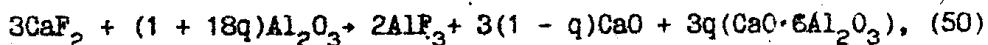


Рис. 10

- — экспериментальные данные (рис. 3а)
— — расчет по модели: а) 1. — по реакции (41), 2. — по реакции (43), 3. — по реакции (42); б) по реакциям (50), (51)

Уравнения реакций, обеспечивающих соответствие опытных и расчетных зависимостей (рис.10б) имеют вид



где q - доля оксида кальция, связанного в алюминаты.

При реконструкции зависимостей 1-5 по моделям (50), (51) величина q монотонно снижалась от 0,15 до 0,03 в первом случае и от 0,36 до 0,11 - во втором, а коэффициенты активности оксида кальция f_{CaO} возрастали от 0,004 до 0,049 и от 0,0016 до 0,035, соответственно. Низкое значение f_{CaO} и значительная величина q свидетельствуют о существовании в расплавах при небольших перегревах над ликвидусом областей упорядочения, близких по составу к соединениям, представляющим в данной области первичные фазы. Снижение q с увеличением времени выдержки коррелирует с диаграммой состояний системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. По мере смещения состава расплава в тройную область, снижается температура плавления, т.е., возрастает перегрев над ликвидусом. Это сопровождается разрушением микрогруппировок, имеющих структуру, близкую к зародышам первичных фаз, и увеличением концентрации свободного оксида кальция.

Разработанная модель позволяет рассчитывать парциальные давления и активности компонентов расплавов (рис.11). Парциальное давление CaF_2 в широком диапазоне составов остается практически постоянным, тогда как давление AlF_3 , на порядок более высокое на начальном этапе, быстро снижается и становится сопоставимым с $p(\text{CaF}_2)$ в течение времени, необходимом для испарения примерно 10% чистого фторида кальция ($x_{\text{O}_1} \approx 0,1$). Сумма парциальных давлений фторидов хорошо согласуется с давлениями паров расплавов, рассчитанными по формуле (40). Увеличение содержания Al_2O_3 в исходном расплаве сопровождается монотонным ростом его активности (рис.11б), в то время, как активность CaF_2 остается практически неизменной. Концентрационная зависимость $a(\text{CaO})$ носит экстремальный характер; максимальное значение активности соответствует исходному составу $\varepsilon_{\text{O}}(\text{CaF}_2) = 0,53$ (в частности, для $x_{\text{O}_1} = 0,1$ $a(\text{CaO}) = 1,86 \cdot 10^{-3}$).

В рамках модели может быть рассчитано изменение составов исходных расплавов, парциальных давлений и активностей компонентов (примеры на рис.12). Временным эквивалентом в этом случае служит величина относительных массовых потерь чистого фторида кальция x_{O_1} , что делает модель более универсальной и позволяет анализиро-

Парциальные давления и активности компонентов
оксидно-фторидных расплавов

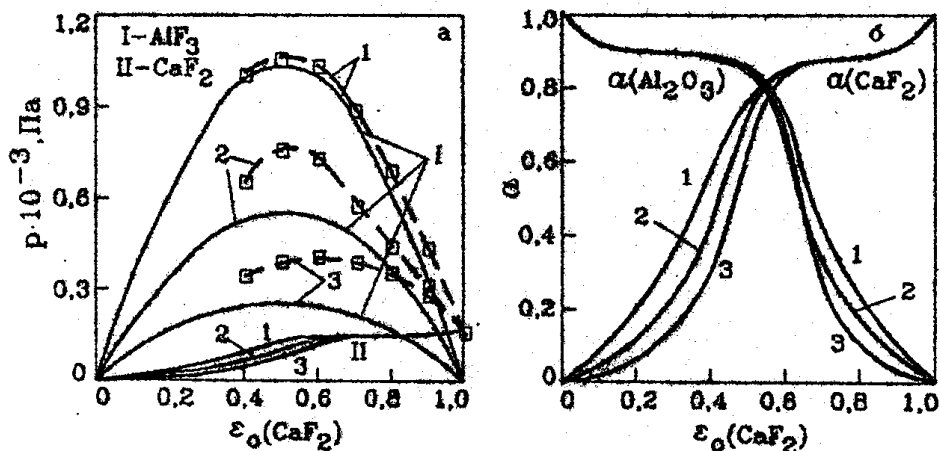


Рис. 11

1. $x_{01}=0,026$, 2. $x_{01}=0,064$, 3. $x_{01}=0,114$
□ - расчет по формуле (40)

Изменение составов расплавов и парциальных давлений
фторидов кальция и алюминия

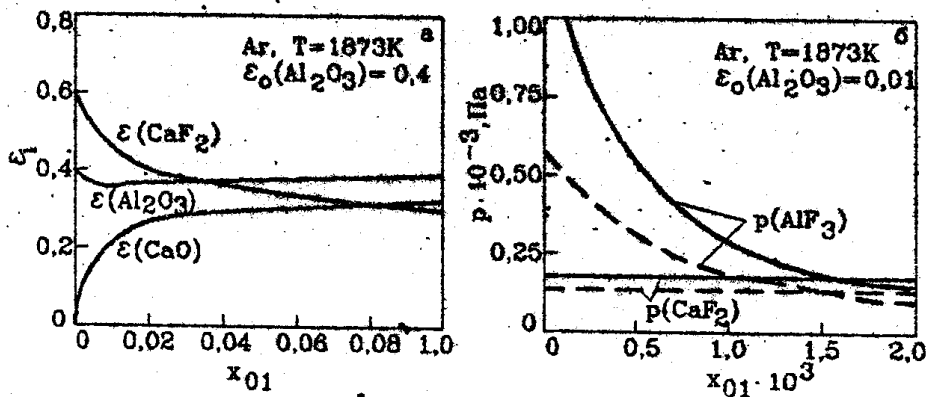


Рис. 12

— — — — — расчет по модели, - - - - - данные работы:
Швердфегер К., Рид Р., Брюкман Г. // В кн.: Электрошлаковый переплав. — Киев: Наукова думка. — 1984, вып. 8. — С. 68-82

вать с ее помощью кинетику изотермического испарения расплавов из экспериментальных ячеек произвольной геометрии.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В экспериментальной области:

1. Выполнен комплекс исследований кинетических закономерностей процессов испарения молекулярных и ионных жидкостей и установлена гиперболическая зависимость скорости испарения жидкостей от радиуса сосуда в широком диапазоне изменения геометрических параметров цилиндрических экспериментальных установок. Сделан вывод о неправомерности использования удельного массового потока в качестве интенсивной характеристики процесса испарения и предложен новый инвариант $\langle j \rangle \cdot R$.

2. Исследован вопрос о влиянии на интенсивность массопереноса при испарении характера атмосферы, материала сосудов, краевых эффектов на трехфазной границе, формы и размеров мениска испаряющейся жидкости. Обнаружена независимость скорости испарения жидкостей от кривизны вогнутого мениска, формирующегося в цилиндрическом сосуде.

3. Изучены концентрационные и температурные зависимости скоростей испарения бинарных фторидных и оксидно-фторидных расплавов и установлена прямая корреляция экспериментальных кривых с характером взаимодействия компонентов расплавов. Для бинарных систем во всех случаях зарегистрированы отрицательные, для тройных взаимных - положительные отклонения от аддитивности.

4. Исследованы фазовые превращения в расплавах систем Al_2O_3 - CaF_2 , $CaO-Al_2O_3-CaF_2$. Установлена принадлежность систем к классу тройных необратимо-взаимных, компоненты которых связаны уравнением обменной реакции. Необратимость систем обусловлена гетерогенностью реакции, в результате которой образуется легколетучий фторид алюминия.

5. Определены коэффициенты диффузии и давления паров ряда молекулярных жидкостей, фторидов щелочных и щелочноземельных металлов и активности бинарных фторидных и оксидно-фторидных расплавов.

6. Изучен состав продуктов испарения оксидно-фторидных расплавов и установлено, что основной вклад в интегральный массовый поток пара на начальном этапе процесса вносит продукт обменной реакции AlF_3 . В дальнейшем процесс продолжается за счет перехода в газовую фазу фторида кальция.

В результате проведенных исследований получен комплекс новых экспериментальных данных, расширяющих представления о характере и закономерностях массообменных процессов в газожидкостных системах различной природы, протекающих в присутствии неконденсирующегося газа и представляющих собой основу для теоретического описания кинетики испарения жидкостей, позволяющую конкретизировать совокупность факторов, играющих определяющую роль в процессах массопереноса.

II. В области теории:

1. Предложен методологический подход к описанию кинетики массопереноса при испарении жидкостей, открывающий возможность создания математических моделей процессов стационарного изотермического испарения, позволяющих получать аналитические решения и выводить расчетные формулы концентрационных полей паров жидкостей в газовой фазе, локальных мольных и массовых потоков, интегральных и удельных скоростей испарения.

2. Разработан комплекс приближенных математических моделей процессов стационарного и нестационарного испарения жидкостей, применимых в той или иной области изменения геометрических параметров установок и обеспечивающих возможность использования простых аналитических выражений для расчета скоростей испарения, либо коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах по измеренным значениям средних удельных массовых потоков.

3. Выполнено численное исследование формы профиля мениска жидкости в цилиндрических сосудах на основе минимизации функционала полной энергии мениска. Установлено, что в области обычных в практике физико-химических исследований размеров лабораторных тиглей наиболее оптимальной аппроксимацией поверхности испаряющейся жидкости является сфероидальная. Полученный результат позволил разработать наиболее строгий вариант аналитического решения задачи о стационарном испарении жидкостей в полупространственном приближении, качественно и количественно соответствующий экспериментальным зависимостям скоростей испарения от радиуса сосуда.

4. Разработана группа комбинированных математических моделей (аналитических и численных) процессов испарения жидкостей в установках с цилиндрической геометрией при произвольном соотношении геометрических параметров. Результаты расчета зависимостей скоростей испарения от радиуса экспериментальной ячейки с высокой сте-

пенью точности соответствует результатам численного моделирования и экспериментальным данным и позволяют надежно установить соотношения определяющих размеров элементов рабочей камеры установки, в пределах которых надежные результаты могут быть получены с помощью простых расчетных формул, выведенных на основе приближенных моделей.

5. Выполнено математическое моделирование стационарного и нестационарного испарения жидкостей под слоем защитного покрытия. Выведены формулы, позволяющие на основе экспериментальных зависимостей скоростей испарения от размеров сосудов диагностировать существование краевых эффектов в зоне контакта покрытия со стенкой сосуда.

6. Проведено математическое моделирование процесса испарения жидкостей в условиях свободной концентрационной конвекции. Получено аналитическое решение задачи, ранее доступной для исследования только численными методами, и выведена формула, определяющая зависимость скорости испарения от равновесной мольной доли пара и размеров сосуда, позволяющая для любой конкретной совокупности геометрических параметров определять критические значения ω_c , соответствующие моменту нарушения конвективной устойчивости газовой фазы

7. Разработана теоретическая основа методов определения давлений паров жидкостей и термодинамических активностей компонентов бинарных и многокомпонентных растворов и расплавов по результатам кинетического эксперимента. Выведена система уравнений, позволяющая рассчитывать активности компонентов по значениям скоростей испарения, измеренным при трех разных обших давлениях газовой фазы в экспериментальной установке, либо при атмосферном давлении в двух разных газовых средах. Предложен ряд более простых модификаций метода, применимых в области малых значений давлений паров жидкостей и наиболее удобных при исследовании металлургических расплавов, для которых характерен незначительный перегрев над температурой ликвидус.

8. Разработана группа аналитических моделей квазистационарного процесса испарения расплавов тройных необратимо-взаимных систем, в которых протекают гетерогенные обменные реакции, сопровождающиеся образованием легколетучих соединений. Получено качественное и количественное соответствие результатов расчета экспериментальным данным кинетического исследования процессов испарения

и спектральным исследованиям газовой фазы над расплавами.

Разработанные методы, математические модели и программы расчета позволяют проводить анализ закономерностей процессов массопереноса при испарении чистых жидкостей, растворов и расплавов бинарных и тройных взаимных систем в экспериментальных установках с цилиндрической геометрией, а также обеспечивают возможность расчета транспортных и термодинамических характеристик расплавов по значениям скоростей испарения, полученным при произвольном соотношении геометрических параметров установок на основе использования наиболее адекватной из комплекса разработанных программ.

Выполненные разработки существенно расширяют круг возможностей физико-химического исследования массообменных процессов с участием систем, содержащих легколетучие токсичные соединения. Они могут быть использованы как для оптимизации составов растворов и расплавов, применяемых в химических и металлургических производствах, так и для разработки экологически чистых технологий.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Термографическое исследование расплавов тройной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. // Современные проблемы электрометаллургии стали. Вып.166 - Челябинск.: ЧПИ, 1975. - С.35-41.
2. Вяткин Г.П., Поволоцкий Д.Я., Измайлов Ю.Г. Испарение фторидов из расплавов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Научн. сообщения II Всесоюзн. конф. - Свердловск.: УНЦ АН СССР, 1976. - Ч.3, - С.115-117.
3. Вяткин Г.П., Поволоцкий Д.Я., Измайлов Ю.Г. Неравновесная диаграмма системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Научн. сообщения II Всесоюзн. конф. - Свердловск.: УНЦ АН СССР, 1976. - Ч.3, - С.128-129.
4. Вяткин Г.П., Поволоцкий Д.Я., Измайлов Ю.Г. Летучесть фторидно-глиноземистых расплавов. // Вопросы производства и обработки стали. Вып.177. - Челябинск.: ЧПИ, 1976. - С.44-48.
5. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. и др. Флюс для электрошлакового переплава. // Б.И. №9, 1977. - А.С. №549974.
6. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Летучесть расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1977. - №2. - С.40-42.

7. Золотаревский Б.М., Измайлов Ю.Г. Физико-химические свойства бинарных оксидно-фторидных расплавов. // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск.: ЧПИ, 1977. - С.36-38.

8. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Шлакообразующая смесь. // Б.И. N4, 1978. - А.С. N590079.

9. Никитин Г.А., Пластинин Б.Г., Измайлов Ю.Г. Исследование физических свойств фторсодержащих глиноземистых шлаков. // Комплексное использование руд Лисаковского месторождения. - Темиртау: АН Каз. ССР, 1982. - С.102-104.

10. Измайлов Ю.Г., Мухин А.В., Вяткин Г.П. Стационарность плотности одного из реагентов при протекании обменных реакций в оксидно-фторидных расплавах. // Научн. сообщения V Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. - Свердловск.: УНЦ АН ССР, 1983. - Ч.3. - С.174-176.

11. Измайлов Ю.Г., Вяткин Г.П., Мухин А.В. Исследование процессов испарения оксидно-фторидных расплавов. // Физическая химия твердых и расплавленных электролитов. - Л.: Химия, 1983. - С.49-53.

12. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Испарение фторидных расплавов в среде неконденсирующегося газа. // Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургических технологий. - Челябинск.: ЧПИ, 1985. - С.26-27.

13. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Зависимость скорости испарения фторидов щелочных металлов и бинарных расплавов от размеров тигля. // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия. Тез. докл. IV Уральской конф. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. - Ч.1. - С.103-106.

14. Мухин А.В., Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Электропроводность расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. // Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий. - Челябинск.: ЧПИ, 1985. - С.133-134.

15. Артеменко С.Б., Белоножко А.Т., Измайлов Ю.Г. Применение лазерной интерферометрии для измерения скоростей испарения жидкостей // Тез. докл. IV Всесоюзн. семинара: Оптико-геометрические методы физических исследований. - Миасс, 1985. - С.37-41.

16. Артеменко С.Б., Белоножко А.Т., Измайлов Ю.Г. и др. Интерферометр для исследования фазовых объектов. // Б.И. N3, 1986, А.С.

17. Артеменко С.Б., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. и др. Голографический интерферометр. // Б.И. N7, 1986, А.С. N1301087.

18. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Мухин А.В. Виявление изменений механизма реакций в оксидно-фторидных расплавах на основе термogrавиметрических данных. // Термодинамические и молекулярно-кинетиические исследования металлических и шлаковых расплавов. - Свердловск.: УНЦ АН СССР, 1985. - С.70-72.

19. Артеменко С.Б., Белоножко А.Т., Измайлов Ю.Г. и др. Применение методов лазерной интерферометрии для измерения скоростей испарения жидкостей. // Оптико-геометрические методы исследования деформаций и напряжений. - Челябинск.: ЧПИ, 1986. - С.46-47.

20. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Мухин А.В. и др. Испарение расплавов железа с хромом в нейтральной и окислительной атмосферах // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по современным проблемам электрометаллургии стали. - Челябинск.: ЧПИ, 1987. - С.48-49.

21. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Процессы массопереноса при испарении расплавов в среде неконденсирующегося газа. // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по современным проблемам электрометаллургии стали. - Челябинск.: ЧПИ, 1987. - С.49-51.

22. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Диффузионная кинетика испарения ионных расплавов в нейтральной среде. // Тез. докл. IX Всесоюзн. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. - Свердловск.: УНЦ АН СССР, 1987. - С.236-237.

23. Измайлов Ю.Г., Пасынкеев А.А., Шелехов В.П. и др. Исследование кинетики испарения свинца из автоматных сталей. // Защита рабочих черной металлургии от опасных и вредных производственных факторов. - М.: Металлургия, 1986. - С.13-18.

24. Артеменко С.Б., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. и др. Применение когерентно-оптических методов в физических исследованиях процессов испарения. // Инженерно-физический журнал, 1989. - Т.55, N4. - С.59-63.

25. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Уткин Е.А. Кинетика массообменных процессов при стационарном изотермическом испарении расплавов. // Тез. докл. I советско-чехословацкого симпозиума по теории металлургических процессов. - М.: ИИЕТ АН СССР, 1989. - Ч.2 С.96-100.

26. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Уткин Е.А. Определение активностей компонентов бинарных расплавов на основе данных кинетического исследования процессов открытого испарения. // Физико-химичес-

кие основы металлургических процессов.-Челябинск.:ЧПИ, 1989.- С.91-94.

26. Измайлов Ю.Г., Сорокин О.В. Спектральные исследования газовой фазы над шлаковыми расплавами.//Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VII Всесоюзн. конф. Челябинск.:ЧПИ, 1990.-Т.3, Ч.1,-С.140-143.

27. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Расчет активностей компонентов бинарных расплавов на основе данных термогравиметрического исследования процессов испарения.//Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VII Всесоюзной конф.-Челябинск.:ЧПИ, 1990.-Т.3, Ч.1,-С.69-72.

28. Измайлов Ю.Г., Уткин Е.А. Численное моделирование процесса нестационарного изотермического испарения жидкости в осесимметричных установках.//Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VII Всесоюзн. конф.-Челябинск. ЧПИ, 1990.-Т.3, Ч.2,- С.228-231.

29. Жестков А.В., Сорокин О.В., Измайлов Ю.Г. Массообменные процессы на поверхности струи расплава в условиях естественной конвекции.//Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий.-Челябинск.:ЧПИ, 1989.- С.119-122.

30. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Кинетика испарения расплавов с поверхности осесимметричных менисков положительной и отрицательной кривизны.//Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по современным проблемам электрометаллургии стали.-Челябинск.:ЧГТУ, 1990. С.23-25.

31. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Испарение расплавов в среде неконденсирующегося газа. //Изв. АН СССР. Расплавы.- 1991, №2, С.9-13.

32. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Уткин Е.А., Вяткин Г.П. Метод определения активностей компонентов расплавов по данным кинетического исследования испарения расплавов в среде неконденсирующегося газа.//Физико-химические основы металлургических процессов.- М.: Черметинформация.-1991, Ч.1, С.109-111.

33. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Влияние кривизны осесимметричного мениска расплава на скорость испарения.//Физико-химические основы металлургических процессов.- М.: Черметинформация.- 1991, Ч.2, С.56-58.

34. Измайлов Ю.Г., Уткин Е.А. Испарение расплавов в осесимметричных установках в условиях свободной конвекции.//Физико-хими-

ческие основы металлургических процессов. - М.: Черметинформация. - 1991, Ч.2, С.59-60.

35. Измайлов Ю.Г., Уткин Е.А. Нестационарное изотермическое испарение жидкостей. // Тез. докл. Всесоюзн. совещания: Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии. - Новокузнецк, 1991. - С.36-37.

36. Уткин Е.А., Измайлов Ю.Г., Вяткин Г.П. Моделирование процесса испарения жидкостей в условиях естественной конвекции. // Тез. докл. Всесоюзн. совещания: Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии. - Новокузнецк, 1991. - С.43-44.

37. Белоножка А.Т., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. и др. Устройство для определения коэффициентов диффузии паров жидкостей в газах. // В.И. №9, 1992, А.С. N1718040.

38. Измайлов Ю.Г., Уткин Е.А., Вяткин Г.П. Нестационарное изотермическое испарение жидкостей в установках с цилиндрической геометрией. // Инженерно-физический журнал, 1991. - 61, №5. - С.790-794.

Материалы диссертации обсуждались на II, V, VI, VII Всесоюзных конференциях по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1976, 1983, 1986; Челябинск, 1990); на II, III, V, VI, VII Всесоюзных конференциях по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1974, 1977, 1984, 1987, 1990); на Всесоюзном симпозиуме по векторной голографии (Тбилиси, 1985); на IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 1987); на I советско-чехословацком симпозиуме по теории металлургических процессов (Москва, 1989); на X Всесоюзной конференции по физико-химическим основам металлургических процессов (Москва, 1991); на Всесоюзном совещании по моделированию физико-химических систем и технологических процессов в металлургии (Новокузнецк, 1991); на Международной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1992).

