

02.00.04

Б 435

Государственный комитет СССР по народному образованию

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола •

На правах рукописи.

Белоножко Анатолий Тимофеевич

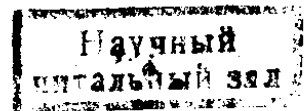
УДК 541.123.2

КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ ФТОРИДНЫХ И ОКСИДНО-
- ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

02.00.04 - "Физическая химия"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Челябинск
1990

Работа выполнена на кафедре физики Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - член-корреспондент АН СССР,
доктор химических наук
Г.П. Вяткин.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
В.И. Езиков,

кандидат химических наук
В.М. Ивенко.

Ведущее предприятие - Челябинский государственный университет.

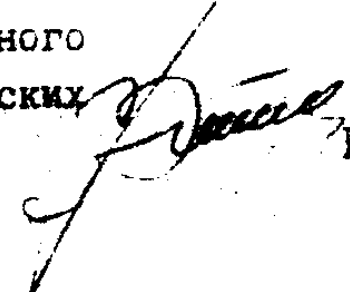
Защита диссертации состоится 22 ноября 1990 г.,
в 14⁰⁰ часов, на заседании специализированного совета
Д 053.13.03 Челябинского политехнического института имени
Ленинского комсомола.

Адрес института: 454080, Челябинск, просп. им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского политехнического института.

Автореферат разослан 20 ноября 1990 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, доктор физико-математических
наук


В.С. Зотов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Большинство высокотемпературных технологических процессов черной и цветной металлургии, стекольного и керамического производства сопровождается испарением различных компонентов расплавов, протекающим в ряде случаев с высокой интенсивностью. Испарение нередко используется как технологическая операция (экстракция легколетучих компонентов, вакуумное рафинирование металла и др.), однако чаще результатом испарения являются негативные последствия, связанные с загрязнением окружающей среды токсичными соединениями.

К числу наиболее характерных источников таких соединений относятся фторидные и оксидно-фторидные расплавы, нашедшие широкое применение в качестве электролитов, рафинировочных и сварочных флюсов, добавок и плавней при получении стекол и керамики и обладающих при высоких температурах повышенной летучестью. В расплавах этой группы имеют место гетерогенные обменные реакции, в результате которых образуются фториды, существующие при температурах технологических процессов в газообразной форме (AlF_3 , SiF_4 , BF_3 , VF_5 и др.). Наряду с этим при испарении из открытых промышленных установок фториды, взаимодействуя с водяными парами, разлагаются на твердый оксид и фтористый водород.

В разряд негативных последствий испарения фторидов следует также отнести и непрерывное изменение состава расплава вследствие отвода в газовую фазу летучих компонентов. Это влечет за собой изменение физико-химических свойств расплавов, что, в свою очередь может отразиться на интенсивности протекания окислительно-восстановительных реакций между металлом и шлаком. И, как следствие, на составе и свойствах обрабатываемого металла.

Изложенное дает основание считать, что изучение закономерностей процессов испарения фторидных и оксидно-фторидных расплавов актуально как с экологической и технологической точек зрения, так и в плане развития представлений о кинетике процессов испарения.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом Научного совета АН СССР по комплексной проблеме "Физико-химические основы металлургических процессов".

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является изучение закономерностей процессов массопереноса при испарении фторидных и оксидно-фторидных расплавов, разработка способов аналитического описания кинетики испарения расплавов, позволяющих рассчитывать скорости испарения, транспортные и термодинамические характеристики по данным кинетического эксперимента.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- создана высокотемпературная установка для изучения кинетики испарения фторидных и оксидно-фторидных расплавов в контролируемой атмосфере и измерения давлений паров расплавов;

- изучено влияние размеров экспериментальной ячейки и формы мениска испаряющейся жидкости на интенсивность массопереноса при стационарном изотермическом испарении в среде неконденсирующегося газа;

- выполнено теоретическое исследование процессов массопереноса при испарении расплавов в режиме внешнедиффузионного контроля с помощью методов теории теплопроводности;

- проведен анализ возможности определения активностей компонентов расплавов на основе результатов кинетического исследования процессов испарения.

Научная новизна

Экспериментально установлено и теоретически обосновано увеличение скорости стационарного изотермического испарения жидкостей (среднего удельного массового потока пара) в среде неконденсирующегося газа с уменьшением радиуса тигля. Для всех изученных жидкостей и расплавов выявлена гиперболическая зависимость потока пара от радиуса тигля, независимо от знака кривизны мениска.

На основе краевых задач для уравнения Лапласа разработаны аналитические модели стационарного испарения жидкостей и расплавов из цилиндрических тиглей и с поверхности лежащих капель в режиме внешнедиффузионного контроля, позволяющие рассчитывать концентрационные поля и скорости испарения, а также проводить сопоставление результатов, полученных в различных условиях.

Предложен и экспериментально проверен способ определения коэффициентов диффузии паров испаряющихся расплавов в газах. Впервые экспериментально определены коэффициенты диффузии паров фторидов лития, натрия и кальция в аргоне и гелии.

Впервые обоснована возможность определения активности компонентов бинарных расплавов по данным кинетического эксперимента,

разработаны методы расчета и определены активности компонентов бинарных расплавов $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$, $CaO - CaF_2$.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения влияния размеров экспериментальной ячейки и формы мениска жидкости на скорость стационарного изотермического испарения в неконденсирующийся газ.
2. Результаты численного исследования формы поверхности лежащей капли, выпуклого и вогнутого менисков, программа расчета меридианального профиля мениска на ЭВМ.
3. Аналитические модели стационарного изотермического испарения жидкостей и расплавов из цилиндрических тиглей с поверхности вогнутых и выпуклых менисков, а также лежащих капель в режиме внешнедиффузионного контроля.
4. Методика определения коэффициентов диффузии паров испаряющихся жидкостей или расплавов в газах и величины коэффициентов диффузии паров фторидов лития, натрия и кальция в аргоне и гелии.
5. Результаты изучения концентрационных и температурных зависимостей скоростей испарения расплавов бинарных систем $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$, $CaO - CaF_2$, $Al_2O_3 - CaF_2$.
6. Метод определения активностей компонентов бинарных расплавов и значения активностей компонентов расплавов систем $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$, $CaO - CaF_2$.

Практическая ценность работы

Созданная установка и разработанные методики позволяют определять коэффициенты диффузии паров испаряющихся в неконденсирующийся газ жидкостей и расплавов в интервале температур от комнатной до 2273 К и коэффициенты активности компонентов легкоиспаряющихся бинарных расплавов.

Аналитические модели стационарного изотермического испарения дают возможность рассчитывать концентрационные поля в газовой фазе, скорости испарения расплавов и проводить сопоставление результатов, полученных в разных экспериментальных установках при использовании различных газовых сред и форм мениска испаряющейся жидкости.

Разработанная методика определения коэффициентов диффузии использована для оценки интенсивности испарения свинца при прокатке автоматных сталей и шестивалентного хрома при выплавке феррохрома из рудноизвестковых расплавов на Челябинском электрметаллургическом комбинате.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 37–43 научно-технических конференциях ЧТИ (Челябинск, 1984–1990), на "У Всесоюзной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали" (Челябинск, 1984), на Всесоюзном семинаре "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии" (Челябинск, 1985), на "IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии посвященной 40-летию победы" (Шершь, 1985), на "У1 Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1987), 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 УП Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Челябинск, 1990), УП Всесоюзной научной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1990).

Публикации. По теме диссертации опубликовано II печатных работ, получено одно авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, 49 рисунков, 18 таблиц. Содержание работы изложено на 159 страницах. В качестве приложения представлены копии актов внедрения и программа расчета меридианального профиля мениска жидкости в цилиндрическом тигле.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Изучению процессов испарения посвящено большое количество работ, однако основная их часть относится к исследованиям в условиях вакуума. В то же время в большинстве технологических процессов испарения, как правило, происходит в газовую фазу. Механизм и кинетика массообменных процессов в этом случае существенно усложняется. Несмотря на это в ряде работ не уделяется внимание изучению влияния на интенсивность испарения состава газовой среды, размеров экспериментальной ячейки формы и размеров мениска испаряющейся жидкости и других факторов. В то же время известно, что при давлениях постороннего газа выше 100 Па лимитирующей стадией испарения является отвод продуктов в газовую фазу, и скорость испарения не может быть независимой от геометрических параметров ус-

тановки. С этим связано принципиальное отличие кинетики испарения в газе по сравнению с условиями вакуума, т.к. скорость испарения перестает быть интенсивной характеристикой, зависящей только от термодинамических параметров системы и физико-химических свойств испаряющейся жидкости. Этим, вероятно, объясняются значительные расхождения в значениях скоростей испарения фторидных и оксидно-фторидных расплавов, полученных разными авторами.

Прогнозирование скоростей испарения расплавов затруднено из-за отсутствия в литературе экспериментальных данных по коэффициентам диффузии паров фторидов в разных газовых средах и надежных методик, позволяющих определять эти коэффициенты при высоких температурах.

Для расчета скоростей испарения бинарных расплавов систем $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$, $CaO - CaF_2$ необходима также информация об активностях компонентов. Имеющиеся в литературе данные фрагментарны и противоречивы, а существующие методики определения активностей далеко не всегда пригодны для фторидных и оксидно-фторидных бинарных расплавов. Все это существенно ограничивает возможности надежного предсказания экологических и технологических последствий процессов испарения легколетучих соединений и обеспечения оптимального выбора составов расплавов, используемых в различных отраслях промышленности.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы исследуемых в работе фторидных и оксидно-фторидных расплавов готовили сплавлением исходных компонентов: LiF , NaF , CaF_2 марки ЧАА, CaO и Al_2O_3 марки ОСЧ. Для удаления влаги образцы выдерживались при температуре 393К в вакуумном сушильном шкафу в течение часа. После приготовления образцов проводился их фазовый рентгенографический анализ с помощью универсального рентгеновского дифрактометра НЗГ-4А с использованием излучения $Co K\alpha$.

Кинетику испарения расплавов и жидкостей изучали термогравиметрическим методом. Для этой цели была сконструирована и изготовлена установка, основу которой составляет двухсекционная вакуумная печь, позволяющая работать в нейтральной, контролируемой, по кислороду атмосфере, при температурах от комнатной до 2273К, давлениях от 0,1 до $2 \cdot 10^5$ Па.

Частичное давление кислорода в атмосфере печи определили с помощью измерительной ячейки, твердым электролитом в которой служит двуокись циркония ZrO_2 , стабилизированная окисью кальция CaO (13 моль, %). Равновесные давления паров расплавов и жидкостей измеряли методом точек кипения.

Размеры менисков и капель измеряли автоколлимационным способом на установке АПА-100, по фотографии и с помощью компаратора.

Концентрационные поля в газе и температурные поля в жидкости изучали с помощью голографического интерферометра, собранного на базе установки ГОЛЭКС и построенного по внеосевой голографической схеме Лейта и Упатниекса. Разработанная установка защищена авторским свидетельством.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ И ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИСПАРЕНИИ

Зависимость скорости испарения от радиуса цилиндрического тигля

Первая группа задач связана с изучением зависимости скорости испарения (среднего удельного массового потока $\langle j \rangle = \frac{1}{S} \int j(r) dS$) от размеров экспериментальной ячейки и формы поверхности испаряющейся жидкости. В серии опытов с расплавами фторидов лития и натрия было установлено, что с уменьшением радиуса тигля интенсивность испарения монотонно возрастает (рис. 1). Выявленная закономерность устойчиво воспроизводилась при любой форме мениска (выпуклой, вогнутой, плоской).

В результате более детального исследования были установлены следующие особенности: независимо от вида газа и типа смазывания скорость испарения во всех случаях возрастает; при формировании выпуклого мениска рост потока с уменьшением радиуса тигля менее заметен,

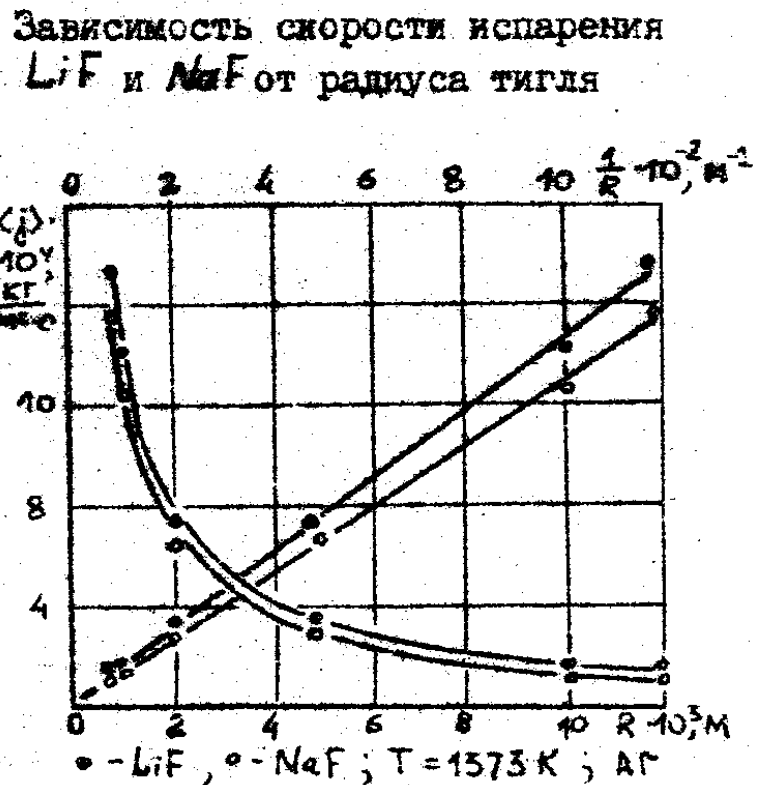


Рис. 1

чем в случае смачивания; скорости испарения жидкостей в гелии примерно в 1,5 раза выше, чем в аргоне; в координатах $\langle j \rangle - 1/R$ имеет место линейная зависимость.

Универсальность полученных зависимостей и характер влияния на скорость испарения типа газовой среды указывает на то, что определяющую роль в процессе испарения играет массоперенос в газе. Но нельзя игнорировать ряд других причин, которые могут привести к аналогичному характеру экспериментальных зависимостей.

К числу таких причин можно отнести краевые эффекты на трехфазной границе. Если предположить, что вблизи границы вследствие изменения энергии межмолекулярного взаимодействия под действием потенциала стенки происходит более интенсивный переход молекул в газовую фазу, то для зависимости скорости испарения от радиуса тигля легко получить гиперболическую зависимость, аналогичную наблюдаемой в эксперименте. Аналогичный результат получается из уравнения теплового баланса, т.к. в области трехфазной границы жидкость находится в зоне трех тепловых потоков, в отличие от двухфазной.

Исследования, проведенные дифференциально-термическим и интерферометрическим методом показали, что оба эффекта могут иметь место, но их вклад в результирующую скорость испарения незначителен. В связи с этим в дальнейшем поиск теоретических аналогов экспериментальных зависимостей проводили на основе краевых задач диффузионного массопереноса. Формулировка граничных условий потребовала предварительного расчета формы мениска исследуемой жидкости.

Определение формы профиля мениска испаряющейся жидкости

Задачу решали методом минимизации функционала полной энергии мениска, состоящей из энергии межфазного взаимодействия и потенциальной энергии в гравитационном поле.

После ряда преобразований для энергии мениска получили выражение

$$W = \pi R^2 \sigma \left[\int (\sqrt{1 + (u')^2} + \frac{1}{2} B_0 u^2) z' dz' - u(\alpha) \cos \theta \right], \quad (I)$$

где $B_0 = \rho g R^2 / \sigma$ - число Бонда; u, z' - безразмерные координаты точек поверхности; σ - энергия поверхностного натяжения.

Функционал (I) симметричен относительно замены $u = -u$, $\theta = \pi - \theta$, а следовательно, минимизирующие кривые $z(z)$ описывают профиль как выпуклого, так и вогнутого менисков. В результате численного решения было установлено, что для радиусов тигля $\leq 6 \cdot 10^{-3}$ м

наиболее оптимальной является эллипсоидальная аппроксимация. В этой области среднеквадратичное отклонение не превышает 2%, что дает основание сформулировать задачу массопереноса в эллипсоидальных координатах.

Стационарное изотермическое испарение с поверхности лежащей капли расплава или выпуклого мениска

В изотермических условиях стационарный процесс массопереноса пара протекает в соответствии с уравнением Лапласа, которое в эллипсоидальных координатах с учетом того, что концентрация пара вблизи границы раздела жидкость-газ равна равновесному значению, приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(f_{\lambda} \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right) = 0. \quad (2)$$

Для граничных условий $c(\lambda=0) = c_e$, $c(\lambda \rightarrow \infty) = c_0$ решение (2) имеет вид

$$c_{\lambda} = c_0 + \frac{c_e - c_0}{a^2 c \operatorname{tg} \sqrt{b^2/a^2 - 1}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{1 + a^2}. \quad (3)$$

Удельный массовый поток пара в этом случае определяется нормальной производной от концентрации при

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\lambda=0} = \frac{2D(c_e - c_0) \sqrt{b^2 - a^2}}{\sqrt{4 - c^2 (b^2 - a^2)} a^2 \operatorname{tg} \sqrt{b^2/a^2 - 1}}. \quad (4)$$

Перейдя к декартовым координатам и усреднив по площади горизонтального сечения локальный поток, получаем для скорости испарения формулу

$$\langle j(R) \rangle = \frac{2D(c_e - c_0)}{R} \cdot \frac{f(\alpha, \beta)}{a^2 \operatorname{arctg}(\alpha, \beta)}, \quad (5)$$

где $f(\alpha, \beta) = \sqrt{\alpha^2 (\beta - \sqrt{\beta^2 - 1})^2 - 1}$, $\alpha = R/h$, $\beta = b/R$;

h - высота капли или мениска; b - большая полуось эллипсоида, описывающего меридианальный профиль капли.

Выражение (5) описывает гиперболическую зависимость потока от радиуса тигля, идентичную обнаруженной опытным путем и при $h = b = R$ дает известное выражение для испаряющейся капли. Для доказательства применимости формулы (5) были проведены опыты по визуализации концентрационных полей в газе с помощью лазерной интерферометрии,

показавшие, что интерферограмма паров стабильна в течение длительного промежутка времени. Это свидетельствует о стационарности диффузионного массопереноса в процессе испарения. Достаточным условием применимости выведенной формулы является возможность расчета коэффициентов диффузии паров жидкости в газах. Проведенные по формуле (5) расчеты (табл. I) свидетельствуют об удовлетворительном совпадении опытных и расчетных данных и позволяют сделать вывод о корректности предложенной модели массопереноса при испарении.

Таблица I

Коэффициенты диффузии паров жидкостей в газах

Жидкость	Газ	$\langle j \rangle$, кг/м ² ·с	C_e , кг/м ³	D эксп, м ² /с	D табл, м ² /с
H ₂ O	He	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₅ OH	He	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₆	Ar	$9,47 \cdot 10^{-3}$	0,258	$9,48 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$

Стационарное изотермическое испарение жидкости с поверхности заглубленного выпуклого мениска

В случае несмазывания жидкостью материала тигля мениск при заглублении сохраняет выпуклую форму. Появление ограничивающих мениск стенок изменяет характер граничных условий и задача не может быть решена по аналогии с предыдущим случаем. В связи с этим решение краевой задачи получали с помощью метода функции Грина, задав поле концентраций на границе $z=0$ симметричной дробно-иррациональной функцией $C(r)$. Найдя дифференцированием поля концентраций локальный массовый поток и усреднив его по площади тигля, получили для скорости испарения следующее выражение

$$\langle j(r) \rangle = f(\gamma) \frac{D(C_e - C_0)}{R}, \quad (6)$$

где $f(\gamma) = \frac{4 \ln \gamma}{\pi \sqrt{\gamma^2 - 1}}$, $\gamma = C_e / C_R$,

C_R - концентрация пара на краю тигля.

Полученная зависимость среднего удельного потока от радиуса тигля идентична по форме ранее полученной, т.е. гиперболический характер зависимости в этом случае остается неизменным.

Стационарное изотермическое испарение жидкости
с поверхности вогнутого осесимметричного мениска

Случай смачивания расплавами материала тигля и формирования вогнутого мениска наиболее часто реализуется в лабораторной практике. Задачу, как и ранее, решали методом функции Грина с соответствующим подбором аппроксимации $C(z, 0)$. В результате для скорости испарения было получено выражение вида (6), отличающееся более сложной формой зависимости $f(\gamma)$:

$$\langle j(r) \rangle = f(\gamma) \frac{D(C_e - C_0)}{R}, \quad (7)$$

$$f(\gamma) = \frac{4m}{D\sqrt{(4m\gamma)^2 - n^2}} \left[8m\gamma - \frac{8m^2\gamma^2 + n}{\sqrt{1+n+(2m\gamma)^2}} - \frac{8m^2\gamma^2 - n}{\sqrt{1-n+(2m\gamma)^2}} \right],$$

где $\gamma = C_e/C_0$, C_0 концентрация пара в центральной точке верхнего сечения тигля. Коэффициенты m и n находятся из граничных условий $C(\pm R) = C_e$, $dc/dz|_{z=\pm R} = 0$.

Экспериментально установленная гиперболическая зависимость $\langle j(r) \rangle$ и идентичные ей теоретические аналоги (5)-(7) позволяет в дальнейшем работать с безразмерным потоком $F = \langle j(r) \rangle \cdot R / D(C_e - C_0)$, величина которого для данного R остается постоянной и одинаковой для всех жидкостей.

Для выяснения характера изменения потока в процессе эволюции мениска из выпуклого в вогнутое состояние для ряда жидкостей были сняты дериватограммы, показавшие, что по мере искривления мениска после перехода через плоскую поверхность величина безразмерного потока F практически не меняется и одинакова для всех жидкостей в пределах ошибки эксперимента. Это свидетельствует о том, что скорость испарения от угла смачивания θ практически не зависит. На рис. 2 сопоставлены теоретические и экспериментальные зависимости потока F от высоты мениска. Расчетные и опытные значения хорошо совпадают для выпуклого и вогнутого состояний. Промежуточный (плоский) случай для получения теоретического аналога требует разработки специальной модели.

Зависимость F от положения мениска в цилиндрической ячейке

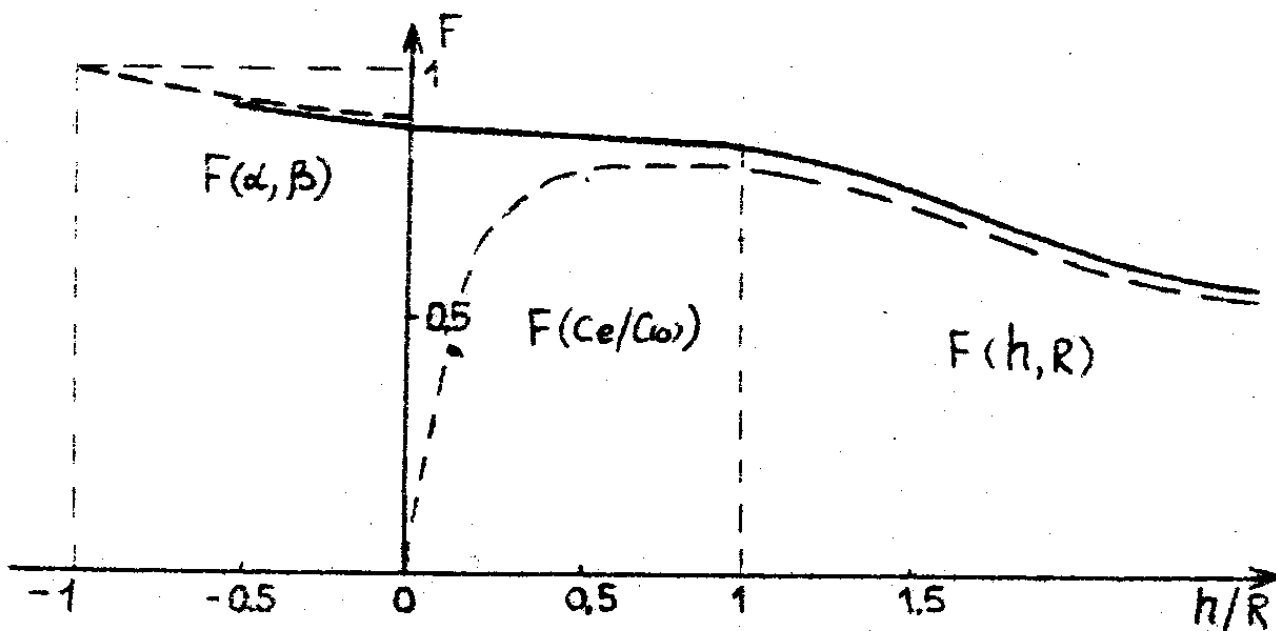


Рис. 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПАРОВ РАСПЛАВОВ
В ГАЗАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ БИНАРНЫХ
ФТОРИДНЫХ И ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Метод определения коэффициентов диффузии паров
жидкостей в газах

Полученный ряд аналитических выражений для определения средних удельных массовых потоков позволяет по измеренным значениям потока и давлениям паров расплавов (для определения) определить коэффициенты диффузии паров испаряющейся жидкости или расплава с привлечением соответствующего выражения для потока

$$D = \frac{\langle j \rangle R}{(c_e - c_o) F}$$

Для расчета коэффициентов диффузии предпочтителен вариант, соответствующий вогнутой форме мениска произвольной кривизны, т.к. в этом случае F практически постоянен и вероятность внесения погрешности за счет изменения формы мениска при испарении минимальна.

Для определения равновесных концентрации c_e методом точек кипения в температурном интервале 1573–1873 К были измерены давления паров фторидов и рассчитаны изменения энтальпии и энтропии при испарении. По измеренным давлениям паров и скорости испарения бы-

ли рассчитаны коэффициенты диффузии паров расплавов фторидов лития, натрия и кальция в аргоне и гелии (рис.3).

Температурная зависимость коэффициентов диффузии паров фторидов

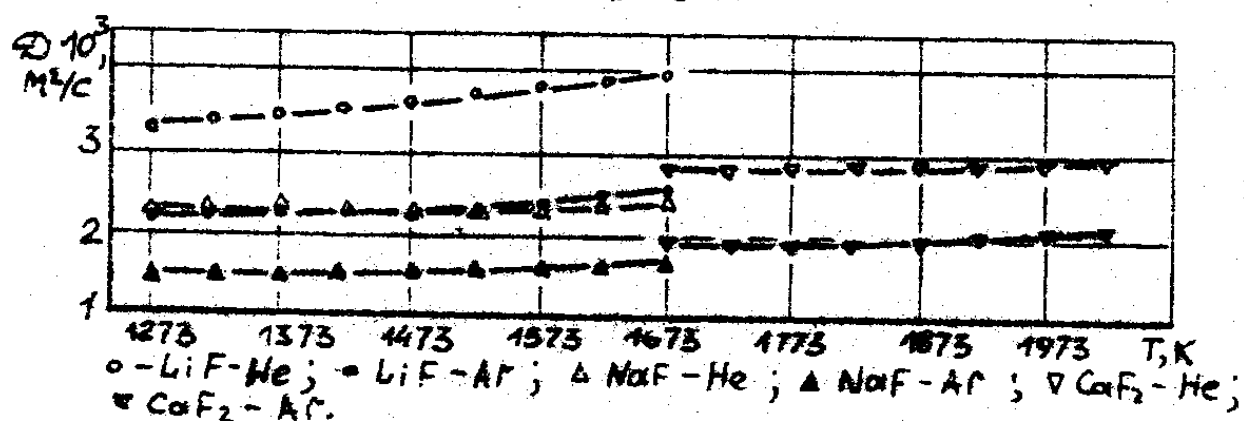


Рис.3

С помощью уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации диффузии паров фторидов (таблица 2).

Таблица 2

Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для коэффициентов диффузии паров фторидов

Пары расплава	Температурный интервал	Газовая среда	Энергия активации E , кДж · моль ⁻¹	Предэкспоненциальный множитель $D_0 \cdot 10^3$, м ² /с
LiF	1273-1673	He	$8,40 \pm 0,44$	$7,16 \pm 0,64$
		Ar	$7,96 \pm 0,36$	$4,50 \pm 0,33$
NaF	1273-1673	He	$8,02 \pm 0,47$	$4,62 \pm 0,30$
		Ar	$8,31 \pm 0,40$	$3,10 \pm 0,25$
CaF ₂	1673-2023	He	$3,46 \pm 0,30$	$3,58 \pm 0,32$
		Ar	$3,76 \pm 0,35$	$2,50 \pm 0,21$

Исследование процессов стационарного изотермического испарения бинарных расплавов

Результаты измерения скоростей испарения в зависимости от температуры и концентрации представлены на рисунках 4-7.

Скорости испарения
расплавов системы $\text{LiF}-\text{NaF}$

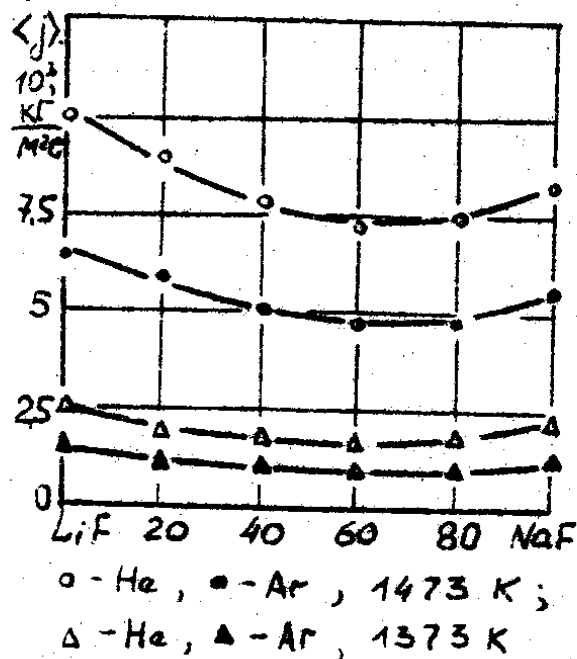


Рис. 4

Скорости испарения
расплавов системы CaF_2-NaF

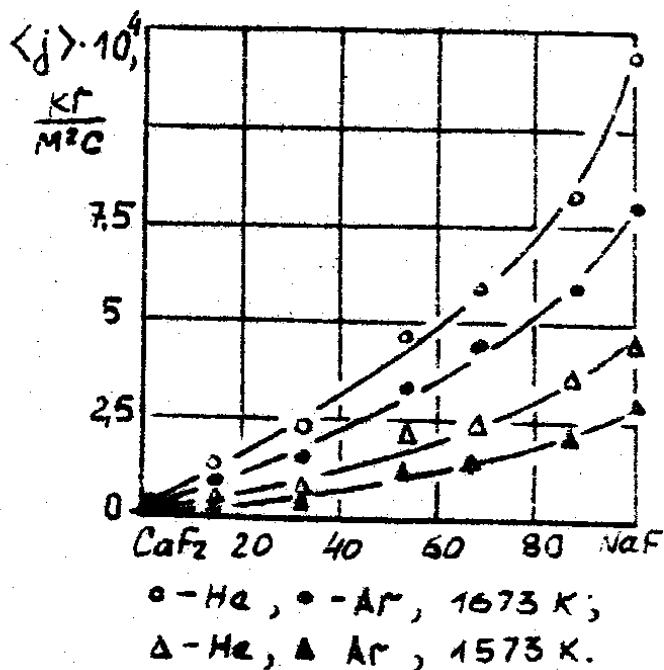


Рис. 5

Скорости испарения
расплавов системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$

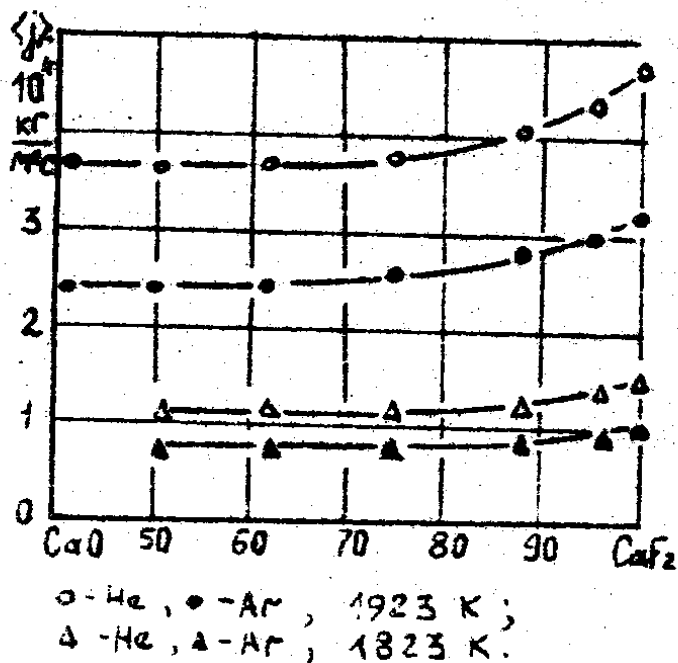


Рис. 6

Скорости испарения
расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$

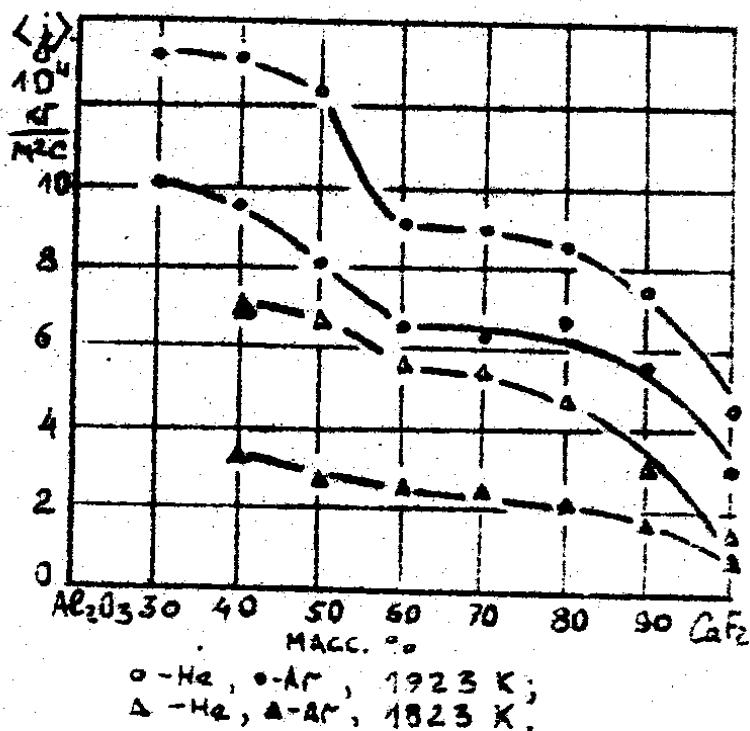


Рис. 7

При всех температурах концентрационные зависимости скоростей испарения расплавов системы $\text{LiF}-\text{NaF}$ и CaF_2-NaF имеют отрицательное отклонение от аддитивности.

Расплавы системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ исследовали в интервале концентраций 0-59 мольных процента CaO . Характер зависимости скоростей испарения этих расплавов от состава существенно отличается от предыдущих систем. Снижение скорости испарения с ростом содержания CaO при его концентрации 30% прекращается и в дальнейшем величина потока практически не меняется. Наиболее естественным является в этом случае объяснение, основанное на связи полученных данных с характером диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$. По-видимому, причиной является пересечение линии ликвидуса, круто идущей вверх.

При исследовании диагонали $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ тройной взаимной системы CaAl_2O_6 было установлено, что в этом случае зависимость потока $\langle j \rangle$ от состава расплава наиболее сложна.

Однозначную связь с тем или иным элементом соответствующей диаграммы состояний указать трудно вследствие крайней противоречивости имеющихся в литературе данных. Наиболее вероятным объяснением, зарегистрированной на всех кривых площадки, является расслоение оксидно-фторидного расплава на две несмешивающиеся жидкости, на которое указывают большинство существующих вариантов диаграммы состояний.

К числу наиболее достоверных результатов в этой области можно отнести решение вопроса о лимитирующей стадии процесса испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. Изоморфность зависимостей скоростей испарения от состава, полученных разных газовых средах, при увеличении значений $\langle j \rangle$ в гелии в 1,3-2 раза по сравнению с аргоном, свидетельствует о том, что и в этом случае процесс идет в режиме внешнедиффузионного контроля, и обменная реакция между исходными компонентами, сопровождающаяся образованием легколетучего фторида алюминия, достигает равновесия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ

При испарении многокомпонентного расплава в среде неконденсирующегося газа при давлениях, обеспечивающих протекание процесса в режиме внешнедиффузионного контроля ($P_{\text{ат}} > 100 \text{ Па}$) локальный поток пара определяется выражением

$$J(\vec{z}_s, t) = \sum_{i=1}^N j_i(\vec{z}_s, t) = \sum_{i=1}^N D_i \nabla C_i(\vec{z}_s, t), \quad (1)$$

где $\vec{z}_s = \{x, y, z\}$ - радиус-вектор точки на поверхности испарения, D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в парогазовой смеси, N - число компонентов.

В стационарных условиях поле концентраций каждого компонента в газовой фазе является (в приближении $D_i = \text{const}$) решением краевой задачи для уравнения Лапласа и может представлено в виде

$$C_i(\vec{z}, \{x_k\}) = C_{ie} \varphi(\vec{z}, \{x_k\}), \quad (2)$$

где C_{ie} - равновесная концентрация пара i -го компонента вблизи межфазной границы, $\{x_k\}$ - определенная совокупность геометрических параметров установки. В этом случае выражение (1) для локального потока принимает вид

$$j(\vec{z}_s, \{x_k\}) = f\{\vec{z}_s, \{x_k\}\} \sum_{i=1}^N D_i C_{ie}, \quad (3)$$

где $f(\vec{z}_s, \{x_k\}) = \nabla \varphi(\vec{z}, \{x_k\})|_{\vec{z}=\vec{z}_s}$ - функция, определяемая особенностями краевой задачи и не зависящая от числа компонентов и их природы.

Усреднив по площади локальный поток, получаем

$$\langle j \rangle = F(\{x_k\}) \sum_{i=1}^N D_i C_{ie}, \quad (4)$$

где $F(\{x_k\}) = 1/S \int_S f(\vec{z}, \{x_k\}) dS$.

Величину $F(\{x_k\})$, постоянную для данной экспериментальной установки можно определить по скорости испарения любого чистого компонента

$$\langle j_i \rangle = F(\{x_k\}) D_i C_{ie}. \quad (5)$$

Подставив (5) в (4) и выразив концентрации через давления паров и активности компонентов, получим

$$\langle j \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{D_i}{D_{oi}} \langle j_{oi} \rangle a_i. \quad (6)$$

Выразив D_i по формуле Уилки

$$D_i = \frac{1 - y_i}{\sum_{k=1}^N (y_k D_{ik})}, \quad (7)$$

где y_i - мольная доля i -го компонента в газовой фазе, D_{ik} - бинарные коэффициенты диффузии, и используя известные соотношения

$$y_i = \frac{P_{oi}}{P_{at}} a_i, \quad \rho = \sum_{i=1}^N \rho_i = \sum_{i=1}^N \rho_{oi} a_i,$$

получим для $N = 2$ из выражения (6) уравнение

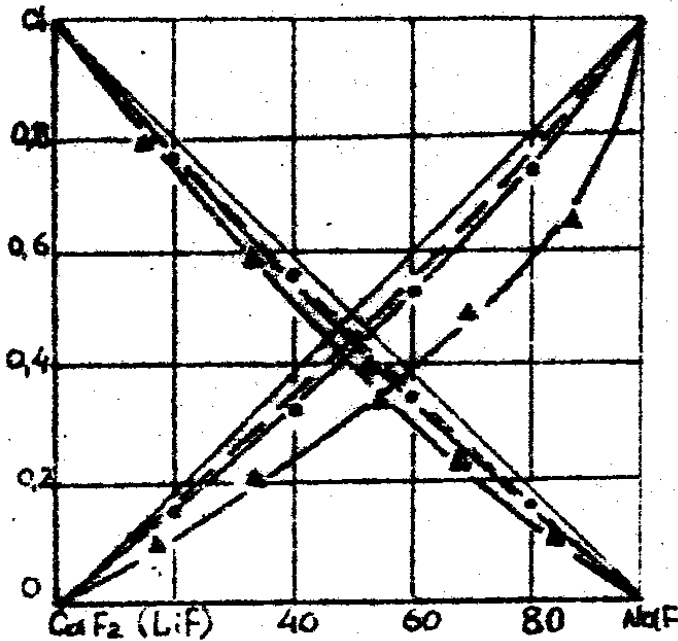
$$\frac{(1 - n a_1) a_1 \epsilon_{01}}{D_{01}/D_{02} (1 - K - n a_1) + K} + \frac{(K + n a_1) (1 - K a_1) \epsilon_{02}}{m (D_{02}/D_{02} n a_2 + K)} = 1 \quad (8)$$

где $K = 1 - \frac{P}{P_{at}}$, $n = \frac{D_{01}}{D_{02}}$, $m = \frac{D_{02}}{D_{02}}$,
 $\frac{\langle j_{01} \rangle}{j_1} = \epsilon_{01}$, $\frac{\langle j_{02} \rangle}{j_2} = \epsilon_{02}$

Второе уравнение необходимое для нахождения неизвестных a_1 и D_{02} записывается для любой другой газовой среды или иного значения общего давления P_{at} .

Предложенный метод был проведен на хорошо изученной бинарной смеси этиловый спирт - вода и показал удовлетворительное совпадение со справочными данными. На рисунках 8-9 приведены результаты расчета активностей компонентов бинарных расплавов $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$, $CaO - CaF_2$.

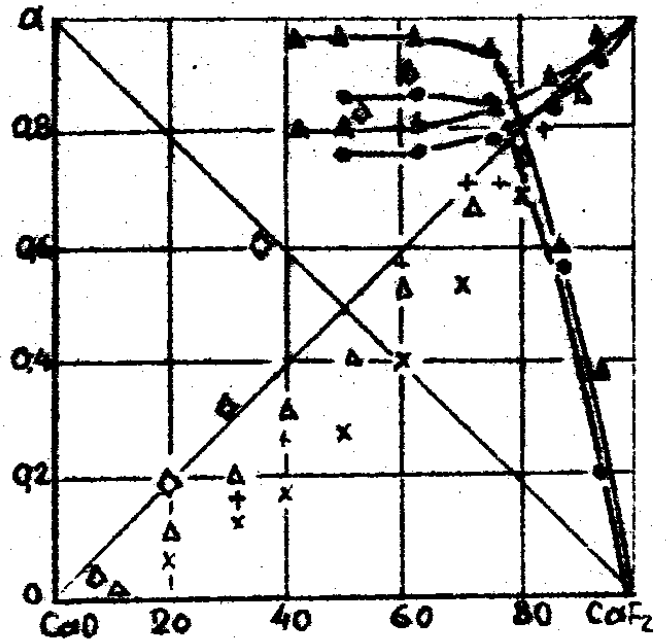
Активности компонентов
бинарных расплавов
 $LiF - NaF$, $CaF_2 - NaF$



△ - система $CaF_2 - NaF$;
 ○, --- система $LiF - NaF$ -
 эксперимент, расчет, 1573 К.

Рис. 8

Активности компонентов
бинарного расплава
 $CaO - CaF_2$



○, △ - эксперимент, 1923 К, 1823 К
 ◇, △, +, × - литературные
 данные, 1873 К.

Рис. 9

Для системы $LiF-NaF$ активности компонентов рассчитаны также с помощью программы "Астра". Результаты расчетов достаточно близки и указывают на незначительные отрицательные отклонения от идеальности.

В системе CaF_2-NaF эти отклонения существенно выше. Для расплавов системы $CaO-CaF_2$, активности компонентов, начиная с содержания CaO , равного 30% практически не изменяются, что свидетельствует о гетерогенности расплавов при этих температурах.

По аналогии с изложенным был разработан одномерный вариант метода определения активностей по результатам измерения скоростей испарения, учитывающий концентрационную зависимость коэффициентов диффузии паров компонентов в паро-газовой смеси.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана и изготовлена экспериментальная установка для изучения кинетики процессов испарения фторидных и оксидно-фторидных расплавов в контролируемой атмосфере и измерения равновесных давлений паров над расплавами в интервале температур от комнатной до 2273 К и давлений от 0,133 Па до $2 \cdot 10^5$ Па.

2. Обнаружен эффект увеличения скорости испарения с уменьшением радиуса цилиндрического тигля. Установлено, что зависимость среднего удельного массового потока пара (скорости испарения) от величины обратной радиусу носит линейный характер. Даны экспериментальное и теоретическое обоснования выявленных закономерностей.

3. Выполнено численное исследование формы поверхности мениска испаряющейся жидкости методом минимизации полной энергии мениска. Установлено, что большинство минимизирующих функционал кривых, описывающих меридианальный профиль мениска, в исследуемом диапазоне значений радиуса тигля с высокой точностью аппроксимируется уравнением эллипса.

4. Предложен ряд аналитических моделей стационарного изотермического испарения расплавов в режиме внешнедиффузионного контроля. Выведены формулы для расчета концентрационных полей в газовой фазе и средних удельных массовых потоков (скоростей испарения) при испарении жидкостей и расплавов с поверхности лежащей капли, выпуклую и вогнутых менисков, формирующихся в цилиндрических тиглях. Полученные зависимости дают основу для сравнения скоростей испарения, полученных с использованием экспериментальных ячеек разных размеров и позволяют рассчитывать скорости испарения на основе ограниченного количества экспериментальных данных.

5. Разработан способ определения коэффициентов диффузии расплавов или жидкостей, отличающийся рядом преимуществ по сравнению с известными методами при проведении высокотемпературных измерений.

6. Измерены равновесные давления паров фторидов лития и натрия в температурном интервале 1573–1873 К.

7. Изучены концентрационные и температурные зависимости средних удельных массовых потоков (скорости испарения) расплавов систем $LiF-NaF$, $CaO-CaF_2$, $Al_2O_3-CaF_2$. Для двух систем установлены отрицательные отклонения от аддитивности, для системы $CaO-CaF_2$ – положительные. Установлено, что обменная реакция между исходными компонентами в расплавах системы $Al_2O_3-CaF_2$ протекает в режиме внешнедиффузионного контроля.

8. Разработан метод определения активностей компонентов бинарных расплавов по результатам измерения скоростей испарения и равновесных давлений паров, основанный на изучении кинетики процессов испарения расплавов в двух различных газовых средах, либо в одном газе при разных давлениях. Определены активности компонентов расплавов бинарных систем $LiF-NaF$, CaF_2-NaF , $CaO-CaF_2$. Произведена оценка активности фторида алюминия, образующегося в расплавах системы $Al_2O_3-CaF_2$ в результате обменной реакции.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Роль краевых эффектов в процессах открытого испарения оксидно-фторидных расплавов // V Всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тез. докл. – Челябинск: 1984. – С.28.

2. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Испарение фторидных расплавов в среде неконденсирующегося газа // Всесоюзный семинар "Применение результатов физико-химических исследований металлургических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии": Тез. докл. – Челябинск: 1985 – С.26.

3. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Вяткин Г.П. Зависимость скорости испарения щелочных металлов и бинарных расплавов от размеров тигля // IV Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: Тез. докл. – Свердловск: 1985, Ч. I – С.38–39.

4. Применение методов лазерной и голографической интерферометрии для исследования процессов испарения / Г.П. Вяткин, Ю.Г. Измайлов,

А.Т.Белоножко и др. // Голография и её применение: Сб.тр. - II: 1986.- С.125-133.

5. Применение методов лазерной интерферометрии для измерения скорости испарения / С.Б.Артеменко, А.Т.Белоножко, Ю.Г.Измайлов и др. // Оптико-геометрические методы исследования деформаций и напряжений: Сб.науч.тр. - Челябинск: 1986-С.46.

6. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Процессы массопереноса при испарении расплавов в среде неконденсирующегося газа // VI Всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тез. докл. - Челябинск: 1987.- С.6-7.

7. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т. Диффузионная кинетика испарения ионных расплавов в нейтральной среде // IX Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов: Тез.докл. - Свердловск: 1987. - Ч.1 - С.17-18.

8. Применение когерентно-оптических методов в физических исследованиях процесса испарения. / С.Б.Артеменко, А.Т.Белоножко, Г.П.Вяткин и др. // Инженерно-физический журнал - 1988.-Т.55, № 4, - С.605-611.

9. Кинетика массообменных процессов при стационарном изотермическом испарении расплавов. / Г.П.Вяткин, Ю.Г.Измайлов, А.Т.Белоножко и др. // Сов.-чехосл.симп. по теории металлург.процессов: Тез.докл. - М: 1989. - Ч.2 - С.96-100.

10. А.С. 1301987. СССР, МКИ 4801В 9/021. Голографический интерферометр / С.Б.Артеменко, А.Т.Белоножко, Г.П.Вяткин и др. - № 3813246; заявлено 20.10.84.

11. Измайлов Ю.Г., Белоножко А.Т., Уткин Е.А. Определение активностей компонентов бинарных расплавов на основе данных кинетического исследования процессов открытого испарения. // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич.сб.научн.тр.- Челябинск: 1989.- С.91-95.

12. Измайлов Ю.Г., Вяткин Г.П., Белоножко А.Т. Расчет активностей бинарных расплавов на основе данных термогравиметрического исследования процессов испарения // VII Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: Тез.докл. - Челябинск: 1990. - Том III, Ч.1 - С.69-72.