

УДК 533.6.011:51-7:669.04

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МИКРОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ПРОДУВКИ АРГОНОМ

© 2020 г. Е. И. Школьников¹, П. П. Иванов¹, *

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 12.08.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

Предложена модель интенсификации процесса высокотемпературной вакуумной очистки микропористого оксида алюминия от примеси железа путем продувки слоя частиц аргоном. В характерном для этого процесса диапазоне температур давление насыщающих паров над чистым железом имеет порядок 0.1 мм рт. ст., а для примеси с концентрацией несколько частиц на миллион цифра пропорционально меньше, и это уже создает проблемы с вакуумированием камеры. Использование аргона как несущего газа разрушает жесткую связь между парциальным давлением паров примеси и давлением в вакуумной камере. Расчеты показывают, что при умеренном вакууме 10^{-5} мм рт. ст. поток аргона с удельным массовым расходом порядка 10^{-7} кг/(м² с) обеспечивает весьма большую глубину очистки.

DOI: 10.31857/S0040364420010160

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумная очистка оксида алюминия от примеси железа основана на том, что железо испаряется быстрее оксида алюминия. Если взять оксид с примесью железа 400 мг/кг и привести эту систему в равновесие при температурах 1600 и 1750°C, то состав газовой фазы, по данным ИВТАНТЕРМО [1], будет таким, как показано в таблице. Пары железа превалируют с отрывом минимум на два порядка. Очистка происходит путем удаления паровой фазы вакуумным насосом.

С помощью данных из базы ИВТАНТЕРМО и программы расчета равновесного состава можно найти зависимость давления насыщающих паров железа над чистым веществом от температуры. В диапазоне температур 1200–2000°C эта зависимость аппроксимируется формулой

$$p = \exp(-8.2575x^2 + 40.009x - 40.769), \quad (1)$$

$$x = T/1000$$

(давление в Па, температура в °C). Давление паров над чистым железом для температур 1600 и 1750°C равно 8.217 и 52.36 Па (0.06163 и 0.3927 Тор).

Давление паров малой примеси в [2] рекомендуется определять как произведение давления над чистым веществом на мольную долю примеси. В любом случае это давление мало, и требуется оценить длину свободного пробега атомов желе-

за, чтобы понять характер течения паров через слой гранул оксида алюминия. Если считать атомы железа сферами диаметром d , то длина их свободного пробега, согласно молекулярной теории, определяется формулой [3]

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (2)$$

В (2) p и T – давление и температура, k – постоянная Больцмана. Диаметр атома железа можно принять на уровне $d = 0.3 \times 10^{-9}$ м (например, [4]). В этом случае минимально возможное значение длины свободного пробега (при $T = 1200 + 273$, $p = 52 \times 0.001$ – учет мольной доли приме-

Равновесный состав газовой фазы смеси оксид алюминия + железо (400 мг/кг) при температурах 1600 и 1750°C (в мас. дол.)

Компонент смеси	1600°C	1750°C
Fe	1.13×10^{-8}	6.74×10^{-8}
FeO	3.18×10^{-11}	3.07×10^{-10}
O	7.54×10^{-13}	8.29×10^{-12}
O ₂	5.12×10^{-13}	5.46×10^{-12}
FeO ₂	2.22×10^{-14}	3.04×10^{-13}
AlO	9.52×10^{-16}	3.49×10^{-14}

си) составит чуть меньше 1 м, т.е. намного больше эффективного радиуса пор между частицами подвергаемого очистке оксида. Это значит, что столкновениями атомов железа между собой можно пренебречь по сравнению с их столкновениями с эффективными стенками пор, т.е. это кнудсеновское течение. Для атомов азота (приблизительно того же диаметра) при тысячекратном превышении давления над давлением умеренного вакуума (10^{-5} Тор) длина свободного пробега составляет 38 мм, что на порядок больше размера гранул.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Одномерное уравнение сохранения импульса для кнудсеновского течения по оси Z – от дна к поверхности слоя частиц очищаемого оксида алюминия – имеет вид [5]

$$\frac{dp_{\text{Fe}}}{dz} = -\frac{R_g T}{M_{\text{Fe}}} \frac{J_Z}{D_K}, \quad D_K = \frac{2}{3} R_Z^p \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_{\text{Fe}}}},$$

где M_{Fe} – молекулярный вес, D_K – коэффициент кнудсеновской диффузии, R_g – газовая постоянная, R_Z^p – эффективный радиус зазора между гранулами, J_Z – поток паров железа. Используя выражение для тепловой скорости $v_T = \sqrt{2\pi R_g T / M_{\text{Fe}}}$, находим

$$\frac{dp_{\text{Fe}}}{dz} = -\frac{3v_T}{8R_Z^p} J_Z. \quad (3)$$

Поток паров железа J_Z складывается из потоков с поверхности гранул в соответствии с уравнением

$$\frac{dJ_Z}{dz} = N_S J_Y, \quad (4)$$

где N_S – удельная поверхность гранул ($\text{м}^2/\text{м}^3$), J_Y – поток пара через поверхность частиц.

Предположим, что в случае, когда поток J_Z представляет собой поток смеси аргона и паров железа ($J_Z = J_Z^{\text{Fe}} + J_Z^{\text{Ar}}$), уравнение сохранения импульса в виде (3) применимо, если под давлением понимать суммарное давление $p^\Sigma = p_{\text{Fe}} + p_{\text{Ar}}$:

$$\frac{dp^\Sigma}{dz} = -\frac{3v_T}{8R_Z^p} (J_Z + J_{\text{Ar}}). \quad (5)$$

Если считать поток аргона заданной величиной, давление паров железа связано с суммарным давлением p^Σ формулой

$$p_{\text{Fe}} = \frac{J_Z}{J_Z + J_{\text{Ar}}} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Ar}}} p^\Sigma. \quad (6)$$

Тепловую скорость в уравнении (5) можно вычислять по среднему молекулярному весу. Вопрос осреднения не принципиален при наличии в знаменателе экспериментально идентифицируемого параметра эффективного радиуса зазора между гранулами R_Z^p .

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (4), (5) относительно фазовых координат J_Z и p^Σ описывает процесс выхода паров железа, поступающих через поверхность гранул в пространство между ними (поток J_Y), из толщи слоя гранул на поверхность в вакуумируемое пространство.

В правую часть (4) входит поток J_Y , представляющий собой функцию $J_Y = f(p_{\text{Fe}})$, за которой стоит решение сложной задачи об испарении примеси из частицы. Простейший аналитический подход к решению этой задачи для сферических микропористых гранул оксида алюминия, сложенных из сферических микрочастиц, предложен в [6]:

$$J_Y = c_4 (J_{\text{Fe}}^1 + J_{\text{Fe}}^0), \quad (7)$$

$$J_{\text{Fe}}^1 = c_1 \rho_{\text{Fe}}^1 - c_2 p_{\text{Fe}}, \quad (8)$$

$$J_{\text{Fe}}^0 = c_1 \rho_{\text{Fe}}^0 - c_2 p_{\text{Fe}}^0, \quad (9)$$

$$p_{\text{Fe}}^0 = p_{\text{Fe}} + c_3 J_Y. \quad (10)$$

Здесь ρ_{Fe}^0 , ρ_{Fe}^1 – плотность примеси в центре и на периферии пористой частицы ($\text{кг}/\text{м}^3$); J_{Fe}^0 , J_{Fe}^1 – поток пара с поверхности микрочастицы, находящейся в центре и на периферии пористой гранулы; p_{Fe}^0 – давление пара в центре пористой гранулы. Уравнения (7)–(10) позволяют в неявном виде определить зависимость $J_Y = f(p_{\text{Fe}}, \rho_{\text{Fe}}^0, \rho_{\text{Fe}}^1)$, а значения J_{Fe}^0 и J_{Fe}^1 являются побочным результатом, используемым для нахождения временного шага при решении уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\rho_{\text{Fe}}^i \frac{4}{3} \pi R^3 \right) &= -J_{\text{Fe}}^i 4\pi R^2 \rightarrow \\ \rightarrow \frac{d\rho_{\text{Fe}}^i}{dt} &= -\frac{3}{R} J_{\text{Fe}}^i, \quad i = 0, 1. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь и далее R – радиус микрочастицы.

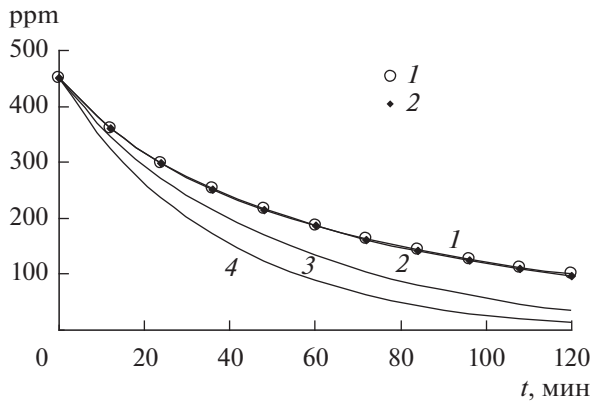


Рис. 1. Зависимость остаточной средней концентрации примеси железа от длительности процесса при различных значениях потока аргона J_{Ar} : 1 – 0 кг/(м² с), 2 – 10⁻⁹, 3 – 10⁻⁶, 4 – 10⁻⁵.

Константы задачи в уравнениях (7)–(10) равны

$$c_1 = \frac{1}{\frac{\rho^*}{J^*} + \frac{R}{2D}}, \quad c_2 = \frac{\rho^*}{J^* v_T} c_1, \quad c_3 = \frac{3v_T R_y}{16R_y^p}, \quad (12)$$

$$c_4 = \frac{R_y N_S^0}{6},$$

где R_y – радиус пористой гранулы, v_T – тепловая скорость атомов железа в парообразном состоянии (см. (5)), R_y^p – эффективный радиус пор в пористой грануле, N_S^0 – удельная поверхность микрочастиц (м²/м³), D – коэффициент диффузии атомов железа в оксиде алюминия (из [7] $D = 1.336 \times 10^{-8} \exp(-298000/R_g T)$, м²/с), ρ^* – начальная однородная плотность примеси (кг/м³), J^* – поток, зависящий только от температуры и начальной плотности примеси:

$$J^* = \frac{\rho^* p_{Fe}^*}{\rho_{Al_2O_3} v_T}. \quad (13)$$

Здесь p_{Fe}^* – давление насыщающих паров над чистым железом (формула (1)).

ИЛЛЮСТРАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ

Расчет процесса очистки гранулированного оксида алюминия от примеси железа проведен с помощью системы уравнений (4)–(13) при следующих исходных данных: температура – 1750°С; вакуум (p_{vac}) – 1 × 10⁻⁵ Тор; толщина слоя гранул – 4 см; радиус пористых гранул – 1 мм; радиус микрочастиц – 0.8 мкм; начальная концентрация примеси железа – 450 ppm; длительность процесса сублимационной очистки – 120 мин.

На рис. 1 приведены кривые зависимости остаточной средней концентрации примеси железа от длительности процесса при различных значениях потока аргона. Кривая 1 рассчитана в отсутствие потока аргона. Кривая 2 соответствует потоку аргона 1 × 10⁻⁹ кг/(м² с). Это начало влияния потока аргона на процесс. Кривые 1 и 2 практически совпадают. Кривые 3 и 4, соответствующие потокам аргона 1 × 10⁻⁶ и 1 × 10⁻⁵ кг/(м² с), демонстрируют положительное влияние потока аргона на процесс очистки.

Процесс очистки во времени иллюстрируется рис. 2 и 3. На рис. 2 показаны кривые зависимости плотности примеси в центре гранул от координаты z по толщине слоя через каждые 12 мин процесса для двух случаев: без продувки и с потоком аргона 1 × 10⁻⁵ кг/(м² с). Обращает на себя внимание тот факт, что благодаря продувке аргоном процесс очистки идет не только с задней, но и с передней поверхности слоя.

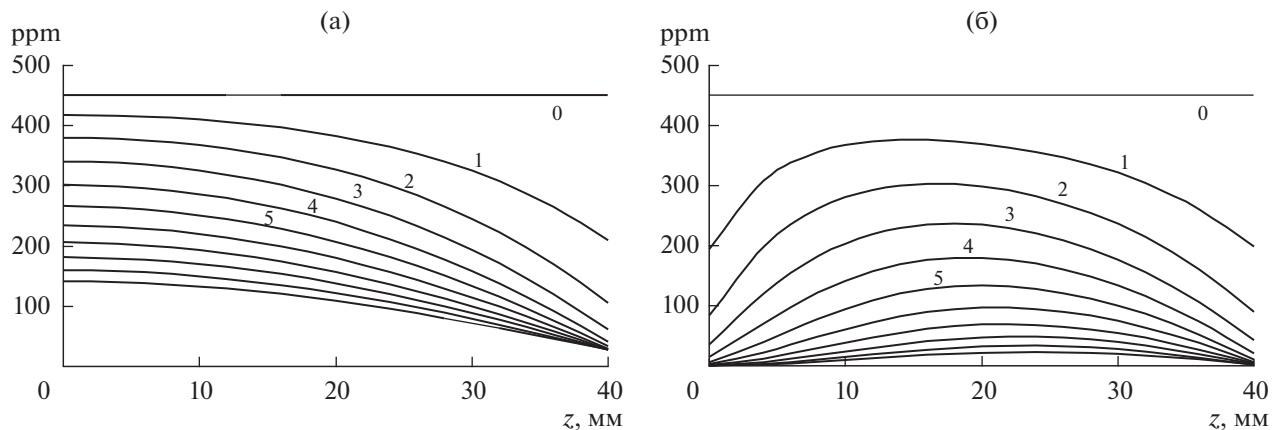


Рис. 2. Распределение концентрации примеси по толщине слоя через каждые 12 мин процесса: (а) – $J_{Ar} = 0$ кг/(м² с), (б) – 10⁻⁵.

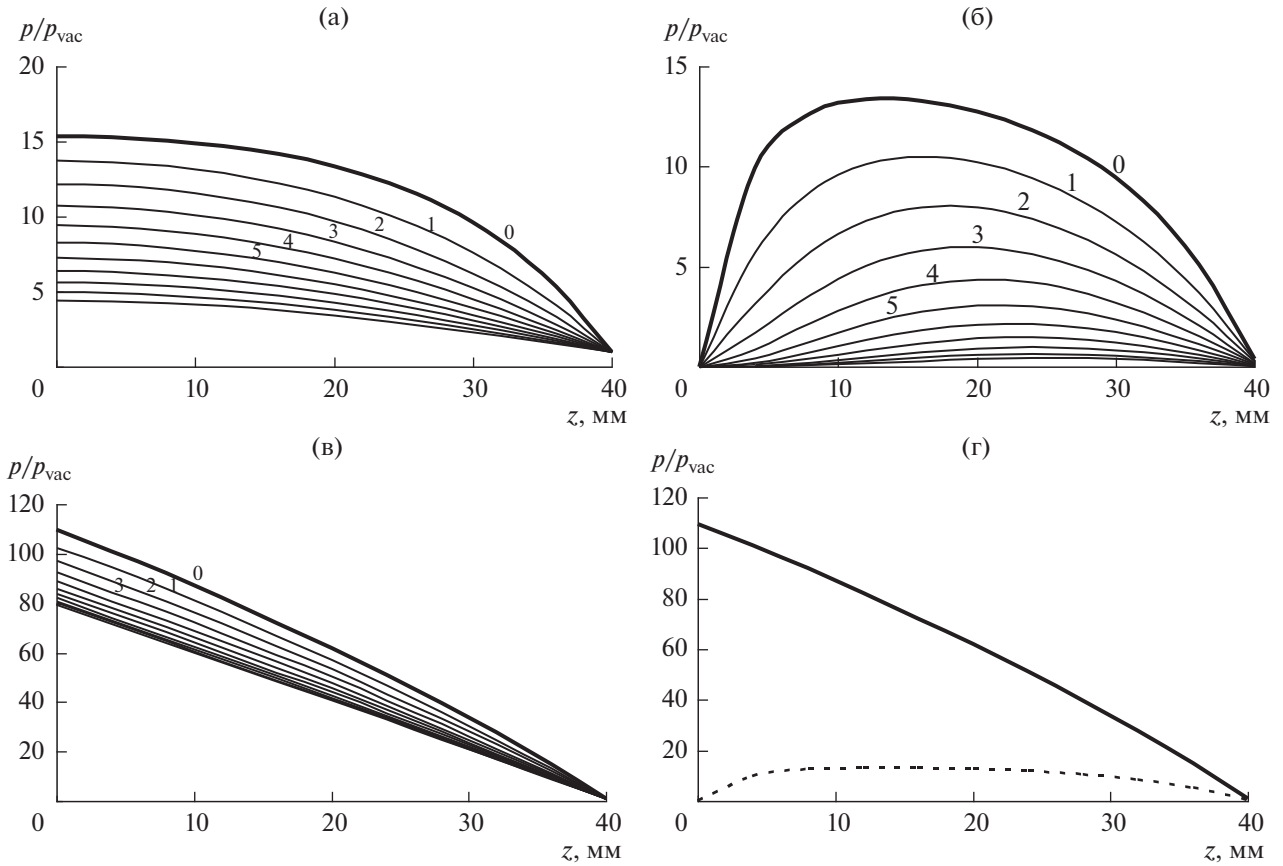


Рис. 3. Распределение давления паров примеси по толщине слоя через каждые 12 мин процесса: (а) — $J_{Ar} = 0 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$; (б)—(г) — 10^{-5} ; (в) — для суммарного давления (аргона и паров примеси); (г) — распределение суммарного давления и давления паров примеси по толщине слоя в начальный момент времени.

На рис. 3 показаны кривые зависимости давления (в единицах, кратных давлению вакуумной камеры) от координаты z по толщине слоя через каждые 12 мин процесса. На рис. 3а и 3б — это

давление паров примеси, на рис. 3в — суммарное давление (аргона и паров примеси), на рис. 3г — суммарное давление и давление паров примеси в начальный момент времени.

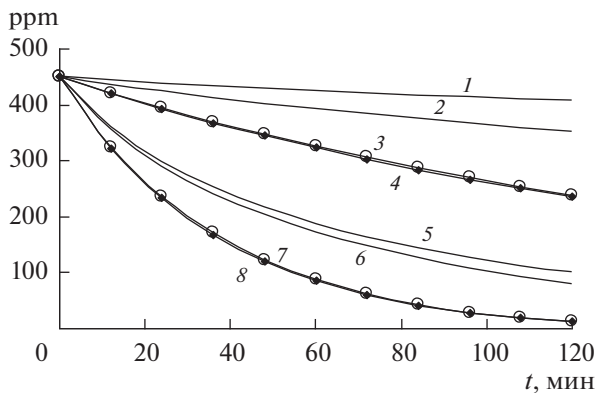


Рис. 4. Зависимость остаточной средней концентрации примеси железа от длительности процесса при различных значениях параметров процесса: температуры, давления в вакуумной камере и потока аргона.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 4 приведена зависимость остаточной средней концентрации примеси железа от длительности процесса при различных значениях параметров процесса: температуры, давления в вакуумной камере и потока аргона. Вариация температуры от 1600 до 1750°C разделяет кривые на группы медленного (1–4) и быстрого (5–8) изменения концентрации. При температуре 1600°C кривые 1 и 2, соответствующие расчету без аргона при двух значениях давления — 2×10^{-5} и 1×10^{-5} Тор, показывают сильную зависимость процесса от глубины вакуума. Кривые 3 и 4, соответствующие расчету с потоком аргона $1 \times 10^{-5} \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$ при тех же значениях давления вакуума, практически совпадают. Аналогичная картина наблюдается и при температуре 1750°C. Кривые 5 и 6, соответствующие расчету без аргона при двух значениях

давления – 1×10^{-5} и 1×10^{-6} Тор, показывают зависимость процесса от глубины вакуума, в то время как кривые γ и δ , соответствующие расчету с потоком аргона 1×10^{-5} кг/(м² с) при тех же значениях давления вакуума, практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель интенсификации процесса высокотемпературной вакуумной очистки микропористого оксида алюминия от примеси железа с помощью продувки слоя частиц аргоном.

Показано, что давление в вакуумной камере складывается из давления аргона и пара железа, а парциальное давление пара железа зависит только от температуры и концентрации примеси, благодаря чему уровень вакуума перестает быть ограничителем глубины очистки.

Зависимость остаточной средней концентрации примеси железа от потока аргона при прочих равных условиях не имеет экстремума, чем больше аргона, тем меньше примеси. Но в целях минимизации затрат целесообразно ограничиться минимумом производной этой функции, кото-

рый в рассмотренных условиях имеет место при величине потока аргона 3.443×10^{-7} кг/(м² с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 209.
2. Powell A., Van Den Avyle J., Damkroger B., Szekely J., Pal U. Analysis of Multicomponent Evaporation in Electron Beam Melting and Refining of Titanium Alloys // Metall. Mater. Trans. 1997. V. 38B. P. 1227.
3. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
4. Бекман И.Н. Мембраны в медицине. <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>
5. Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E., Rorrer G.L. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 5th ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.
6. Иванов П.П., Жук А.З., Власкин М.С. Высокотемпературная вакуумная очистка микропористого оксида алюминия от примеси железа // Вестн. ОИВТ РАН. 2018. Т. 1. С. 61.
7. Doremus R.H. Diffusion in Alumina // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 10. P. 101301.