

Таким образом, вывод о стабилизирующем влиянии тепловыделения и дестабилизирующем влиянии теплопоглощения справедлив не только для монотонных, но и для колебательных возмущений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sterlning C. V., Scriven L. E. Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect // *AIChE J.*— 1959.— V. 5, N 4.
2. Smith K. A. On convective instability induced by surface-tension gradients // *J. Fluid Mech.*— 1966.— V. 24, N 2.
3. Непомнящий А. А., Симановский И. Б. Термокапиллярная конвекция в двухслойной системе // *ДАН СССР.*— 1983.— Т. 272, № 4.
4. Непомнящий А. А., Симановский И. Б. О колебательной конвективной неустойчивости равновесия двухслойных систем при наличии термокапиллярного эффекта // *ПМТФ.*— 1985.— № 1.
5. Френцель Г., Линде Х. Линейный анализ неустойчивости Марангони в двухфазной системе с источником или стоком тепла на межфазной границе // *Теорет. основы хим. технологии.*— 1986.— Т. 20, № 1.

г. Пермь

Поступила 24/V 1988 г.,
в окончательном варианте — 9/XI 1988 г.

УДК 621.528

В. И. Куприянов, К. Б. Павлов, А. Ю. Полуэктова, А. С. Романов

О ВЫСОКОВАКУУМНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ В ПРОТЯЖЕННЫХ СЛОЯХ АДСОРБЕНТА

Для описания процессов диффузии и адсорбции в протяженных слоях адсорбента широко применяется приближение сплошной среды, что значительно упрощает анализ проблемы. Возможность такого феноменологического подхода обсуждается, например, в [1—3]. При записи соответствующих уравнений кинетики процесса используются как теоретические предпосылки, имеющие вид законов сохранения и позволяющие выявить качественный вид этих уравнений, так и экспериментальные данные. Последние наряду с определением конкретных характеристик системы дают возможность проверки теоретических положений.

В промышленности для низкотемпературной адсорбции распространены адсорбенты с развитой внутренней структурой [4]. Процессы в таких адсорбентах имеют ряд особенностей, приводящих к активированной диффузии [5], что существенно при малых заполнениях. Нами была предпринята попытка экспериментально изучить процесс низкотемпературной адсорбции в протяженных слоях адсорбента методом меченых атомов. Описание экспериментальной установки и некоторые результаты приведены в [6]. Эксперименты показали, что при относительно малых заполнениях в слое адсорбента возникает характерная длина, трактуемая как глубина слоя адсорбента, участвующего в адсорбции. Известно, что в процессах, описываемых уравнением диффузии (в общем случае нелинейной), такая ситуация реализуется при наличии в среде распределенных стоков переносимой величины (см., например, [7]). Ниже теоретически и экспериментально исследуется возможность построения модели высоковакуумной низкотемпературной адсорбции в условиях относительно малого заполнения.

Высоковакуумная низкотемпературная адсорбция в протяженных слоях адсорбента состоит из нескольких основных процессов, имеющих различную физическую природу. Рассмотрим их в порядке следования.

1. Движение молекул адсорбата между дисперсными частицами (гранулами) адсорбента. В простейшем случае плоской симметрии при достаточно низких давлениях газа этот процесс может быть описан одномерным уравнением диффузии

$$(1) \quad \partial c / \partial t = \partial / \partial x D \partial c / \partial x.$$

Здесь c — концентрация молекул адсорбата; x — координата, вдоль которой в среднем происходит перенос вещества в газовой фазе; t — время; D — коэффициент диффузии, который для молекулярного режима течения газа может быть рассчитан по формуле [8]

$$(2) \quad D = D_0 \frac{\varepsilon}{K_u^2} - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \lambda \frac{3}{K_u^2},$$

где T — температура адсорбата; k — постоянная Больцмана; m — масса молекулы газа; λ — характерный размер свободного пространства между гранулами адсорбента; K_u — коэффициент извилистости, учитывающий непрямолинейность движения газа ($1,4 \leq K_u \leq 2,0$); $\varepsilon = 1 - \rho^*/\rho$ — пористость; ρ^* и ρ — кажущаяся и истинная плотности адсорбента.

2. Адсорбция на легко доступных поверхностях гранул адсорбента.

Вид уравнения, описывающего этот процесс, зависит от физического механизма адсорбции. Оценки характерного времени установления равновесия при заданной концентрации в газовой фазе показывают [9, 10], что при интересующих нас в дальнейшем ситуациях равновесие устанавливается практически мгновенно. Поэтому в условиях, близких к изотермическим,

$$a^* = \Gamma(c)$$

($\Gamma(c)$ — соответствующая изотерма адсорбции, a^* — количество адсорбированного газа на единице поверхности гранулы адсорбента).

3. Диффузия молекул адсорбата внутрь гранулы и адсорбция в микропорах.

Детальный анализ активированной диффузии внутрь гранулы приведен в [5] и в других статьях, помещенных в первой части того же сборника. Основной особенностью диффузии там полагается наличие потенциального барьера на входе в микропору. Его наличие в случае малых заполнений приводит к тому, что преодоление молекулами адсорбата этого барьера является основным фактором, ограничивающим скорость адсорбции внутри гранулы. Обратный поток молекул практически отсутствует. Последнее связано с тем, что при малых заполнениях равновесное давление оказывается малым из-за наличия потенциального барьера.

Следуя [11], определим поток молекул в микропору:

$$(3) \quad q_1 = 2\pi r_0 \beta(r_0) c_*$$

Здесь c_* — концентрация молекул вблизи устья микропоры; r_0 — характерный радиус микропоры; $\beta = \sqrt{RT/m} \exp[-Q(r)/kT]$ — вероятность попадания молекулы внутрь микропоры; $Q(r)$ — потенциальный барьер на входе в микропору. Естественно считать $c_* \sim a^*$. Тогда

$$(4) \quad q_1 = \eta \Gamma(c)$$

(η — коэффициент пропорциональности, определяемый физико-химическими свойствами адсорбента и адсорбата).

Формула (4) показывает, что поток адсорбируемых внутри гранулы молекул в определенных условиях зависит только от концентрации молекул адсорбата в газовой фазе. Соотношение типа (4) существует, если проникновение адсорбата в микропору внутри гранулы затруднено [12]. С учетом (4) уравнение (1) запишем в виде

$$(5) \quad \partial c / \partial t = \partial / \partial x D \partial c / \partial x - q,$$

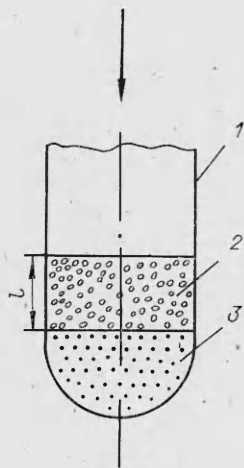
где q — мощность распределенного стока. Из представленных выше соотношений следует

$$q = \langle \eta \rangle N \Gamma(c)$$

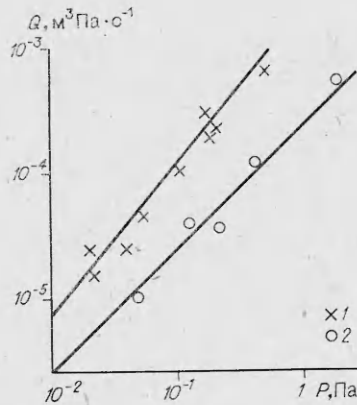
(скобки обозначают усреднение по объему, N — число микропор, участвующих в адсорбции на единицу объема адсорбента). Таким образом, мощность стока q в (5) зависит от физико-химических свойств и геометрии гранул адсорбента, вида адсорбируемого газа и его концентрации в газовой фазе, степени насыщения адсорбента.

Конкретное значение q в (5) может быть найдено только экспериментально. С этой целью нами определялась скорость адсорбции в слое адсорбента.

На рис. 1 показана засыпка адсорбента в ампуле (схему установки см. в [6]) (1 — стеклянная ампула, 2 — слой адсорбента, 3 — медный порошок). В качестве адсорбата использовались ксенон Xe и азот N_2 , в качестве адсорбента — активированный уголь СКТ-4 и цеолит СаЕН-4В.



Р и с. 1



Р и с. 2

Стрелкой показано направление движения адсорбируемого газа. Масса адсорбента определялась взвешиванием. Толщина слоя адсорбента l измерялась линейкой, расход газа — бюреткой, давление над поверхностью адсорбента — тремя лампами ПМИ-2, ПМИ-10-2 и ЛМ-3-2. Инструментальная погрешность определения расхода газа 5 %, давления ~ 30 %. Измерения расхода и давления проводились каждые 15 мин после начала работы установки в течение длительного времени (от четырех до семи часов непрерывно), при этом давление и расход газа практически оставались неизменными, что свидетельствует о стационарности процесса.

Полученные таким способом экспериментальные данные, усредненные за время опыта, по зависимости расхода газа Q ($\text{м}^3\text{Па}\cdot\text{с}^{-1}$) от давления P (Па) над поверхностью адсорбента СаЕН-4В приведены на рис. 2 (1 — ксенон, 2 — азот, $l = 10^{-2}$ м). Выбор ксенона продиктован соображениями удобства работы с его радиоактивным изотопом Хе-133. Аналогичные эксперименты проведены при $l = 0,2$ м.

Анализ полученных результатов свидетельствует (рис. 2), что хорошим приближением для зависимости $Q(P)$ является степенная зависимость $Q = AP^m$ ($A, m = \text{const} > 0$). Поэтому в уравнении (5) можно положить $q = \gamma c^\alpha$. Принимая в качестве характерных величин c_0 — концентрацию газа над поверхностью адсорбента, $L = [D/\gamma c_0^{\alpha-1}]^{1/2}$ — длину, $t_0 = \gamma^{-1} c_0^{1-\alpha}$ — время, уравнение (5) можно записать в безразмерной форме (6)

$$\partial c / \partial t = \partial^2 c / \partial x^2 - c^\alpha.$$

Дополнив уравнение (6) граничными условиями, соответствующими условиям опыта (см. рис. 1), имеем

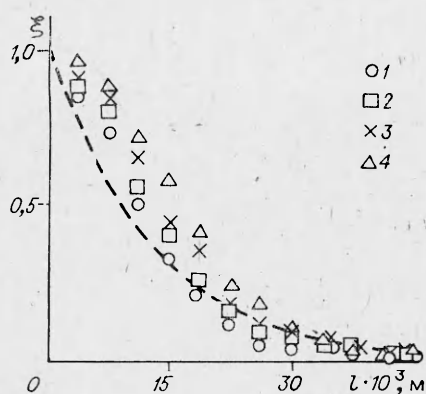
$$(7) \quad c = 1 \text{ при } x = 0, \quad \partial c / \partial x = 0 \text{ при } x = l/L.$$

Как уже говорилось, во время эксперимента процесс адсорбции протекает практически стационарно. Поэтому здесь целесообразно выписать лишь стационарные решения уравнения (6), удовлетворяющие условиям (7) для двух предельных случаев: тонкого слоя адсорбента $l \ll L$ и толстого слоя $l \gg L$. При $l \ll L$ $c_1 = 1$. Расход газа в слой адсорбента определяется только мощностью стока: $Q_1 = \gamma c_0^\alpha V$ (V — объем адсорбента). Для дальнейшего это соотношение удобно записать как

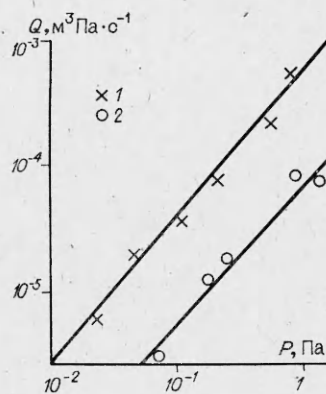
$$(8) \quad Q_1 = \gamma (P/KT)^\alpha M$$

(M — масса адсорбента). При $l \gg L$

$$(9) \quad c_2 = \left[1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha+1} \frac{\alpha-1}{2} x} \right]^{-2/(\alpha-1)} \quad (\alpha > 1).$$



Р и с. 3



Р и с. 4

Индексы 1 и 2 здесь и ниже обозначают случаи тонкого и толстого слоев. Расход газа в толстый слой адсорбента

$$Q_2 = -SD \left. \frac{dc_2}{dx} \right|_{x=0}$$

(S — площадь поперечного сечения слоя адсорбента). Перепишем последнее соотношение в виде

$$Q_2 = V\sqrt{\gamma D} (P/kT)^{(1+\alpha)/2} S [-dc(0)/dx],$$

где из (9) $dc(0)/dx = -[-2/(\alpha + 1)]^{1/2}$.

На рис. 3 приведены результаты измерения относительной интенсивности излучения изотопа Хе-133 ($\xi = I(x)/I(0)$; $I(x)$ — интенсивность излучения изотопа Хе-133 за вычетом фоновой интенсивности), которым был помечен ксенон, по глубине слоя адсорбента для различных времен насыщения τ ($1 - 4 - \tau = 2; 5; 8; 11$ ч соответственно). Интенсивность излучения на поверхности адсорбента $x = 0$ принята за единицу. Слой адсорбента брался заведомо толстый. Как видно, если $l = 10^{-2}$ м, то достаточно точно можно считать такой слой СаЕН-4В тонким. Если $l = 0,2$ м, то слой толстый.

Экспериментальные данные по зависимости $Q_1 = Q_1(P)$, полученные указанным выше способом, обрабатывались по методу наименьших квадратов с использованием степенной зависимости $Q_1 = A_2 P^{m_1}/kT$. Из сравнения с (8) следует, что $\alpha = m_1$. Если при этом экспериментальные данные для толстого слоя также аппроксимировать степенной функцией $Q_2 = A_2 P^{m_2}/kT$, то она совместима с предполагаемой теоретической моделью при $m_2 = (1 + m_1)/2$. Постоянная A_2 определялась по методу наименьших квадратов. Выборочный коэффициент корреляции для A_2 во всех случаях оказался не менее 0,85.

Окончательно постоянные γ , D рассчитывались по формулам

$$\gamma = \frac{A_1 \rho^*}{M} (kT)^{m_1}, \quad D = \frac{A_2 M k T}{A_1 \rho^* S} \frac{m_1 + 1}{2}.$$

В табл. 1 приведены полученные таким способом данные для Хе и N_2 при адсорбции на СаЕН-4В ($[\gamma] = [M^{3(\alpha-1)} \cdot c^{-1}]$). При этом в столбце

Т а б л и ц а 1

Адсорбат	α	$\gamma, \frac{M^{3(\alpha-1)} \times}{\times c^{-1}}$	$\gamma^* = \gamma c^{\alpha-1},$ c^{-1}	$D_T, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_2, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Хе	1,13	$2,2 \cdot 10^{-2}$	9,81	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
N_2	1,08	$4 \cdot 10^{-2}$	1,704	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Адсорбат	α	$\gamma, \text{м}^3(\alpha-1) \cdot \text{с}^{-1}$	$\gamma^* = \gamma \alpha^{\alpha-1}, \text{с}^{-1}$
Хе	1,4	$3,8 \cdot 10^{-6}$	393
N ₂	1,32	$1,05 \cdot 10^{-6}$	27,2

D в знаменателе указаны теоретические значения коэффициента диффузии, определенные по формуле (2), где $K_u = 1,5$; $\varepsilon = 0,4$; $\lambda = 10^{-3}$ м.

На рис. 2 наряду с экспериментальными данными по адсорбции Хе и N₂ на адсорбенте СаЕН-4В нанесены и кривые, полученные при степенной аппроксимации зависимости $Q(P)$. На рис. 4 приведены результаты для толщины слоя адсорбента $l = 0,2$ м. На рис. 3 изображена кривая, рассчитанная по уравнению (9) для Хе. В целом все представленные на рис. 2—4 экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют о вполне удовлетворительном совпадении теоретических и экспериментальных зависимостей.

Была предпринята попытка провести аналогичные эксперименты по адсорбции на активированном угле СКТ-4. Однако эксперименты на радиоактивном изотопе Хе-133 показали, что ситуация тонкого слоя на СКТ-4 практически не реализуется из-за того, что при $l \ll L$ длина l становится сравнимой с размерами гранул адсорбента, что делает неприменимым приближение сплошной среды. Поэтому были проведены эксперименты только на толстом слое $l \gg L$. Коэффициент диффузии полагался равным его значению, определенному для СаЕН-4В (размеры гранул СКТ-4 и СаЕН-4В приблизительно равны). Результаты расчетов постоянных α и γ приведены в табл. 2.

Одним из основных положений рассматриваемой теории адсорбции в протяженных слоях адсорбента является практическое отсутствие десорбции (вследствие активированной диффузии) и перераспределения адсорбата вдоль слоя адсорбента. Для подтверждения этого положения экспериментально определялась интенсивность излучения изотопа Хе-133 при длительной выдержке адсорбента при азотной температуре в условиях вакуумирования после прекращения насыщения. Выдержка, продолжавшаяся в течение 3—5 сут, не приводила к какому-либо заметному перераспределению изотопа вдоль слоя адсорбента.

Проведенный анализ процесса активированной диффузии в протяженных слоях адсорбента правильно описывает эффект появления характерной длины (глубины слоя). Наибольшее отклонение от теоретической зависимости наблюдается вблизи границы слоя $x = 0$. По-видимому, это связано с некоторым отогревом адсорбента в результате выделения тепла при адсорбции.

Таким образом, несмотря на значительные инструментальные погрешности, как правило, имеющие место при аналогичных экспериментах в условиях высокого вакуума и низких температур, можно считать доказанным, что уравнение (3) с нелинейным стоком вполне удовлетворительно описывает активированную низкотемпературную диффузию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тодес О. М., Биксон Я. М. К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте // ДАН СССР.— 1950.— Т. 75, № 5.
2. Золотарев П. П., Радужкевич Л. В. К выводу уравнений динамики сорбции для недеформируемой пористой среды // ДАН СССР.— 1968.— Т. 182, № 3.
3. Золотарев П. П., Радужкевич Л. В. Вывод общих уравнений динамики адсорбции для неподвижной зернистой пористой среды // ЖФХ.— 1970.— Т. 44, № 4.
4. Макаров А. М. Расчетные модели высоковакуумных систем крупных криогенных барокамер // Основные направления и проблемы создания вакуумного откачного оборудования.— М.: Машиностроение, 1976.
5. Коган В. С., Бреславец К. Г., Танатаров Л. В. Особенности адсорбции газов микропористыми адсорбентами при малых заполнениях // Вопросы атомной науки и

- техники. Сер.: Низкотемпературная адсорбция и криогенный вакуум. Вып. 1(2). — Харьков: ХФТИ АН УССР, 1972.
6. Полуэктова А. Ю., Курьянов В. И. Определение характеристик слоев адсорбентов в криоадсорбционных насосах // Процессы и управление в криогенных установках и системах/Под ред. В. П. Белякова. — Балашиха Моск. обл., 1986.
 7. Павлов К. Б., Романов А. С. Об изменении области локализации возмущений в процессах нелинейного переноса // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1980. — № 6.
 8. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
 9. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров/Под ред. М. М. Дубинина. — М.: ИЛ, 1948.
 10. Розанов Л. Н. Вакуумная техника. — М.: Высш. шк., 1982.
 11. Танатаров Л. В., Коган В. С., Бреславец К. Г. Активированная адсорбция газов ультрамикropористыми адсорбентами // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Низкотемпературная адсорбция и криогенный вакуум. — Вып. 1(2). — Харьков: ХФТИ АН УССР, 1972.
 12. Танатаров Л. В. Диффузия адсорбата в транспортную пору // Там же.
г. Москва, г. Балашиха Поступила 25/VII 1988 г.

УДК 537.226:536.421.1

А. Г. Мержанов, В. А. Радучев, Э. Н. Руманов, А. С. Штейнберг

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ УДЕРЖАНИЯ РАСПЛАВА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ ПЛАВЛЕНИИ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ

В технологии тугоплавких диэлектриков способ индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ), разработанный первоначально для тугоплавких оксидов [1—3], получает все большее распространение. Важная стадия ИПХТ (предшествующая кристаллизации) — поддержание стационарного теплового режима, когда потери тепла из расплава компенсируются поглощением энергии ВЧ-поля. Из условия теплового баланса определяются температура расплава и ширина слоя твердой фазы между расплавом и стенкой тигля. Вопрос о тепловой устойчивости межфазной границы поставлен в [1], качественные соображения изложены в [4]. Данная система в ВЧ-поле имеет, очевидно, два устойчивых состояния: 1) холодная, непоглощающая твердая фаза; 2) расплав, высокая температура которого поддерживается ВЧ-поглощением. Наряду с устойчивым есть и неустойчивый режим с меньшим радиусом расплава. Слияние устойчивого и неустойчивого решений дает критические условия существования расплава.

Настоящая работа посвящена количественному изучению устойчивости расплава и определению критических условий из совместного решения тепловой и электродинамической задач (в отличие от [5—7]). Характеристики стационарных режимов получаются при этом в зависимости от параметров, заданных в условиях эксперимента (напряжения и частоты ВЧ-генератора, диаметра тигля и др.). Устойчивость исследуется в квазистационарном приближении.

1. Постановка задачи. Для анализа тепловой устойчивости расплава в ВЧ-поле используется модель, показанная на рис. 1. Бесконечный проводящий расплав 1 коаксиален с бесконечным соленоидом 4 (индуктором). Между расплавом и охлаждаемой стенкой тигля 3, прозрачного для ВЧ-поля, существует слой твердой фазы 2 (гарнисаж). На межфазной границе выполняется условие Стефана [8]

$$(1.1) \quad \rho L(da/dt) = q_+ - q_-$$

где ρ — плотность диэлектрика; L — теплота фазового перехода; a — радиус расплава; t — время; q_+ , q_- — потоки тепла на межфазной границе со стороны расплава и со стороны твердой фазы соответственно.

В стационарном режиме ИПХТ межфазная граница неподвижна ($da/dt = 0$). Ее положение определяется из решения уравнения $q_+(a) - q_-(a) = 0$. Значения потоков q_+ , q_- рассчитываются из уравнения теплопроводности.

Уравнение теплопроводности, описывающее тепловое состояние диэлектрика в стационарном режиме, в цилиндрической системе координат имеет вид

$$(1.2) \quad \frac{\lambda}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + Q(r) = 0.$$