

А. А. Иванова, Л. Г. Гальперин, А. С. Колпаков
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург
a.s.kolpakov@urfu.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В УСТАНОВКЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Технологии 3d печати сложных изделий требуют совершенствования способов получения порошков. Оптимальным способом получения качественных порошков является технология восстановления металлов из оксидов. В предлагаемой работе приводится пример расчета динамики восстановления металла из полидисперсной смеси частиц оксида в реакторах идеального перемешивания.

Ключевые слова: *порошкообразные материалы; восстановление; полидисперсная смесь.*

A. A. Ivanova, L. G. Gelperin, A. S. Kolpakov
Ural Federal University, Ekaterinburg

MODELING OF THE RESTORATION OF POLYDISPERSE METAL OXIDES IN THE SETTING OF IDEAL MIXING

The technology of 3d printing of complex products requires improved methods for producing powders. The best way to obtain high-quality powders is the technology of metal recovery from oxides. An example of the dynamics calculation of metal recovery from a polydisperse mixture of oxide particles in ideal mixing reactors is proposed.

Key words: *powdered materials; recovery; polydisperse mixture.*

Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов из оксидов подробно анализируются в [1]. Процессы, происходящие в полидисперсных средах, рассматриваются на основе анализа кинетического уравнения для плотности распределения частиц по радиусам $f(r, t)$ в процессах испарения (растворения) [2, 3]. Согласно [2], изменению $f(r, t)$ со временем формально соответствует течение некой фиктивной жидкости с плотностью $f(r, t)$ для которой некой

фиктивной жидкости с плотностью $f(r, t)$ для которой справедливо уравнение непрерывности. Указанное уравнение и начальное условие для него можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \{wf\} = 0; f(r, 0) = f_0(r); \int_0^{\infty} f_0(r) dr = 1, \quad (1)$$

здесь $f_0(r)$ – начальное распределение частиц смеси по радиусам; w – скорость изменения радиуса отдельной частицы.

В работе [3] вводится в рассмотрение более удобная для практических целей функция, характеризующая долю нерастворенного к моменту времени t вещества

$$y(t) = \frac{N \langle r^3 \rangle}{N_0 \langle R^3 \rangle} = \int_0^{\infty} \frac{r^3}{\langle R^3 \rangle} f(r, t) dr; \langle R^3 \rangle = \int_0^{\infty} R^3 f_0(R) dR. \quad (2)$$

Отсюда время полного растворения определится из условия $y(t_{\text{полн}}) = 0$.

Применение такого подхода к анализу процесса восстановления металла в полидисперсной смеси частиц оксида основано на следующих предположениях:

1. Частицы оксида имеют правильную сферическую форму, не изменяющуюся в процессе восстановления. Анализ кинетики процесса восстановления осуществляется в рамках модели химико-термических процессов для частиц с невзаимодействующим ядром в предположении равнодоступной поверхности.

2. Внешний радиус R частиц оксида в процессе восстановления не изменяется. С течением времени возрастает толщина слоя восстановленного металла, внутренняя граница которого $r(t)$ движется к центру частицы со скоростью $w(t) = dr/dt$. Следовательно, в дальнейшем рассматривается динамика распределения по размерам оксидного ядра частиц, что позволяет использовать методы работ [2, 3], развитые для моделей испарения (растворения) частиц системы.

3. Скорость движения границы ядра оксида к центру частицы определяется интенсивностью процессов диффузионного транспорта восстановителя через слой металла и химической реакции восстановления на границе раздела «металл – оксид». Движущей силой процесса в целом считается разность концентраций в объеме

вблизи частицы $C_{об}$ и равновесной концентрации на границе «металл – оксид» C_o . Таким образом, поток восстановителя, определяющий скорость процесса, находится по выражению

$$w = \frac{C_{об} - C_o}{b \cdot R_{\Sigma}}, \quad (3)$$

где $R_{\Sigma} = R_k + R_D$ – суммарное сопротивление процессов диффузии и химической реакции.

Для сферически симметричной задачи скорость движения границы определяется из выражения

$$w = \frac{dr}{dt} = \frac{\{C_{об} - C_o\}}{b \cdot \left\{ \frac{1}{k} + \frac{r^2}{D} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \right\}} = \frac{kD\{C_{об} - C_o\}}{b \cdot \left\{ D + k \cdot \left[r - \frac{r^2}{R} \right] \right\}}. \quad (4)$$

$k = k_1 + k_2$, k_1 , k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций восстановителя; b – стехиометрический коэффициент реакции восстановления. Диффузионное сопротивление в выражении (4) определено в предположении квазистационарности поля концентраций в процессе восстановления. Обоснование такого допущения для процессов с формированием новой фазы в среде приводится в [4, гл. III]. Дополнительно предполагается, что химическая реакция протекает непосредственно на границе «металл – оксид».

Простое решение, определяющее динамику распределения по размерам ядра оксида в процессе восстановления, соответствует случаю зависимости скорости движения границы в виде функции времени $w(t)$ или константы. Для нахождения решения задачи (1) используем аналогично [3] преобразование Лапласа по переменной r

$$f(r, t) \rightarrow \bar{f}(p, t). \quad (5)$$

Исходное уравнение при этом приобретает вид

$$\frac{d\bar{f}}{dt} + p w \bar{f} = 0. \quad (6)$$

С учетом начального условия к задаче (1) решение уравнения (6) определяется выражением

$$\bar{f} = \bar{f}_0(p) \cdot \exp \left\{ -p \int_0^t w(t) dt \right\}; f_0(r) \square \rightarrow \bar{f}_0(p). \quad (7)$$

Переходя к оригиналам, получим

$$f(r, t) = f_0 \left\{ r - \int_0^t w(t) dt \right\}. \quad (8)$$

В случае зависимости скорости от координат (4) исходное уравнение можно преобразовать переходом к новой искомой функции

$$\vartheta(r, t) = w(r) \cdot f(r, t); \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \{ wf \} = 0 \right\} \rightarrow \frac{1}{w} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = 0. \quad (9)$$

Для решения этого уравнения удобно использовать преобразование Лапласа по переменной t

$$\vartheta(r, t) \rightarrow \bar{\vartheta}(r, p); \frac{1}{w} \cdot \{ p \cdot \bar{\vartheta} \} + \frac{\partial \bar{\vartheta}}{\partial r} = 0. \quad (10)$$

Решение (10) при очевидном условии $\bar{\vartheta}(R, p) = \vartheta_0 / p$ имеет вид

$$\bar{\vartheta}(r, p) = \frac{\vartheta_0}{p} \cdot \exp \left\{ -p \int_R^r \frac{dr}{w(r)} \right\}. \quad (11)$$

Оригинал выражения (11)

$$\vartheta(r, t) = \vartheta_0 \left\{ r, t + \int_R^r \frac{dr}{w(r)} \right\}; f(r, t) = f_0 \left\{ r, t + \int_R^r \frac{dr}{w(r)} \right\}, \quad (12)$$

при $t = 0$ граница ядра частицы совпадает с ее поверхностью, $r = R$, $f(r, 0) = f_0(r)$.

Совместное рассмотрение (12) и выражения (2) позволяет рассчитать время полного восстановления полидисперсной смеси простых оксидов с заданным начальным распределением по размерам.

Список использованных источников

1. Чуфаров Г. И., Журавлева М. Г., Балакирев В. Ф. Состояние теории восстановления металлов // Механизм и кинетика восстановления металлов : сб. науч. тр. / отв. ред. А. М. Самарин. М. : Наука, 1970. С. 7–14.
2. Буевич Ю. А. О кинетике массообмена полидисперсной системы частиц с окружающей средой // ПМТФ. 1966. № 1. С. 50–57.
3. Буевич Ю. А., Ясников Г. П. Кинетика растворения полидисперсной системы частиц // Теоретические основы химической технологии. 1982. Т. XVI, № 5. С. 597–603.
4. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М. : Наука, 1981. 296 с.