

ИНФОРМАЦИОННЫЕ CALS-ТЕХНОЛОГИИ (ISO-10303 STEP) ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

© А.М.Бессарабов, А.Н.Пономаренко, М.Я.Иванов, А.М.Ярошенко, Г.Е.Заиков

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», Москва,
Институт биохимической физики РАН, Москва

Поступило в Редакцию 16 марта 2006г.

На основе концепции CALS (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) разработана информационная модель плазмохимических процессов получения нанодисперсных и ультрадисперсных оксидных материалов на примере оксида олова особой чистоты.

На основе современных CALS-технологий [1] разработана информационная модель плазмохимического процесса получения нанодисперсных и ультрадисперсных оксидов особой чистоты. Проведено термодинамическое моделирование процесса в широком интервале температур, давлений и соотношений компонентов. Для аналитического мониторинга целевых оксидных материалов применена разработанная система компьютерного менеджмента качества (КМК-система) [2].*

Особо чистые оксидные материалы широко используются для решения важнейших фундаментальных и практических задач в наиболее перспективных и наукоемких областях российской экономики [3]. При получении оксидов особой чистоты очень важно, чтобы побочный продукт синтеза не загрязнял целевые продукты и не вступал во взаимодействие с технологической аппаратурой, принимая на себя дополнительное количество примесей. Для решения этой задачи перспективно применение низкотемпературной плазмы, позволяющее создать комплекс современной аппаратуры с минимальным фоном по микропримесям [4]. Еще одним достоинством этого метода является возможность получения ультрадисперсных и даже нанопорошков, что практически невозможно при использовании других методов.

Низкотемпературная плазма позволяет проводить исследования и создавать технологию при температурах $2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ К, различных значениях давления и времени пребывания 10^{-5} – 10^{-3} с. Низкотемпературная плазма может успешно применяться там, где равновесие смещено в сторону высоких температур; высокий выход достигается в существенно неравновесных условиях; скорости реакций резко возрастают с повышением температуры.

Любое исходное вещество в плазмохимическом синтезе претерпевает изменения своего агрегатного состояния, физических и химических свойств. В плазмохимическом синтезе широко применена следующая реакционная схема: $A \rightarrow B + C$, где А – исходное вещество, В – особо чистый продукт, С – побочный продукт синтеза. В этом случае важно, чтобы побочный продукт синтеза С не загрязнял особо чистое вещество и не вступал во взаимодействие с технологической аппаратурой, тем самым исключая дополнительные примеси.

Многие исследователи использовали в качестве исходных продуктов хлориды и элементоорганические соединения. Преимущество использования хлоридов состоит в большом удобстве введения их в плазменный факел по сравнению с гетерогенными системами. Однако побочными продуктами синтеза из хлоридов являются HCl , ClO , $MeCl_{n-1}$, где $n=2-4$ [4]. Указанные продукты существенно ограничивают чистоту готового продукта. При использовании исходных элементоорганических соединений одним из наиболее нежелательных побочных продуктов синтеза является углерод [5].

Плазмохимическая технология включает в себя ряд узлов и технологических переделов. В результате исследования поведения микропримесей при плазмохимическом синтезе особо чистых веществ (оксидов) получены данные о влиянии лимитирующих аппаратурно-технологических факторов на чистоту готового продукта [3]. Анализ этих данных показывает, что основное загрязнение в готовый продукт вносится на стадиях улавливания, выгрузки и упаковки.

Одной из первых работ в этой области было получение нанодисперсного и ультрадисперсного оксида олова [6]. Оксид олова особой чистоты является широко востребованным химическим продуктом, идущим

* Система разработана во ФГУП «ИРЕА» на основе CALS-технологии.

щим на производство специальных стекол и керамики. Очень многие эмали содержат в своем составе оксид олова, без которого производство соответствующей кислотостойкой и огнестойкой химической аппаратуры было бы невозможно. Исходя из этого, оксид олова должен обладать определенным гранулометрическим составом, удельной поверхностью и содержать менее 0.01% микропримесей. Современная керамическая технология стала потреблять нанопорошки. Существующая многостадийная промышленная технология, которая была разработана в конце 30-х годов XX в., естественно, не могла обеспечить получение оксида олова наноразмеров. Кроме того, эта многостадийная технология требует больших объемов хлороводородной кислоты, процедуры нейтрализации и многосуточного поэтапного прокаливания [6].

Была проведена разработка одностадийной технологии с получением наноразмерного порошка оксида олова (30–100 нм). Этому удалось достичь только с использованием плазмохимии как одного из наиболее перспективных инструментов современной химической технологии.

Разработка плазмохимического процесса проведена в рамках наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1]. В основе концепции CALS лежит комплекс единых информационных моделей, стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации по международным стандартам (ISO-10303 STEP). При этом обеспечиваются единообразные способы управления процессами и взаимодействия всех участников разработки. По

прогнозам зарубежных специалистов, после 2005 г. невозможно будет продать на внешнем рынке высокотехнологическую продукцию без соответствующей международной CALS-стандартам (ISO-10303 STEP) электронной документации [1]. Таким образом, применение CALS-технологий необходимо для перспективных отечественных разработок. С учетом этого в рамках концепции CALS был рассмотрен ряд перспективных процессов получения биологически активных добавок [7] и особо чистых материалов [8].

При разработке плазмохимического процесса получения оксида олова особой чистоты в рамках CALS-проекта была создана типовая схема (протокол применения) – «Исходные данные на проектирование» (рис. 1).

В соответствии со стандартом по химической промышленности в структуру исходных данных входит 17 обязательных разделов [8]. Все эти разделы занесены в CALS-проект. На экранной форме (рис. 1) дополнительные подпункты отображены только в разделе № 12 (данные для расчета и выбора технологического оборудования). Однако реально в CALS-проект занесена дополнительная специфическая для химической промышленности информация по всем разделам.

Конструкторское электронное описание в соответствии со стандартом STEP (рис. 1) содержит структуру и варианты конфигурации изделия, геометрические модели и чертежи, свойства и характеристики составных частей. Стандарт STEP может быть применен несколькими способами.

1. Данные могут храниться в виде текстового обменного файла. В этом виде их удобно передавать между автоматизированными системами, имеющими соот-

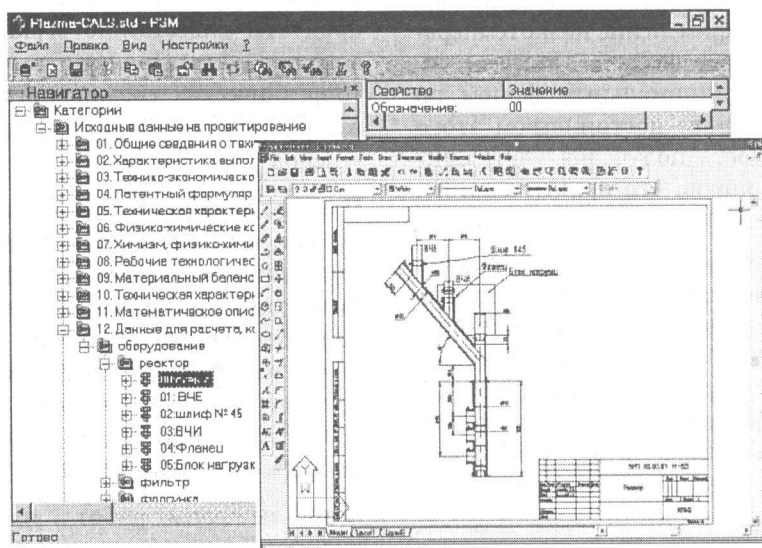


Рис. 1. Элемент CALS-проекта – плазмохимический реактор для синтеза оксида олова особой чистоты.

ветствующий конвертор работы с файлом в формате STEP.

2. Структуры данных могут быть созданы в готовой PDM системе путем ее соответствующей настройки и разработки необходимых визуальных приложений. Могут быть использованы и готовые решения.

Для работы с информацией используется разработанная в «НИЦ CALS-технологий» система PDM STEP Suite 2.5 [9]. Применение международного CALS-стандарта для определения структуры данных и программных интерфейсов доступа дает возможность параллельной работы с информацией из различных предметных областей, а также позволяет интегрироваться с любыми информационными системами. Таким потенциалом для развития не обладает в настоящий момент ни одна другая PDM система [9].

Разрабатываемая универсальная плазмохимическая установка позволяет подавать в реактор (рис. 1) не только исходный твердофазный продукт посредством порошкового питателя, но и жидкофазные реагенты (хлориды и алкоксиды) с помощью специальной форсунки (рис. 2).

Универсальность установки позволяет получать на ней ультрадисперсные оксиды легких и переходных металлов II и III групп Периодической системы элементов Д.И.Менделеева (алюминия, бериллия, кадмия, магния, скандия, иттрия, циркония). Эти продукты относятся к перспективному научному направлению «Керамические стекломатериалы и сверхтвердые материалы».

В разделе № 11 (математическое описание процесса) CALS-проекта (рис. 1) приведены результаты моделирования процесса плазмохимического синтеза оксида олова особой чистоты. Рассмотрение химических и тепло-массообменных процессов при повышенных температурах уже на этапе постановки задачи моделирования приводит к значительным трудностям. В качестве первого приближения оправданно использование термодинамических методов моделирования [6]. Они предполагают, что рабочее тело в рассматриваемых процессах образует условно замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное термодинамическое равновесие (ЛТР). В таком приближении состояние системы определяется лишь содержанием в ней химических элементов и значением двух параметров состояния. Правомочность использования термодинамически равновесного приближения оправдана высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние ЛТР.

Расчет равновесия изолированных многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого максимумом энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы рабочего тела и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

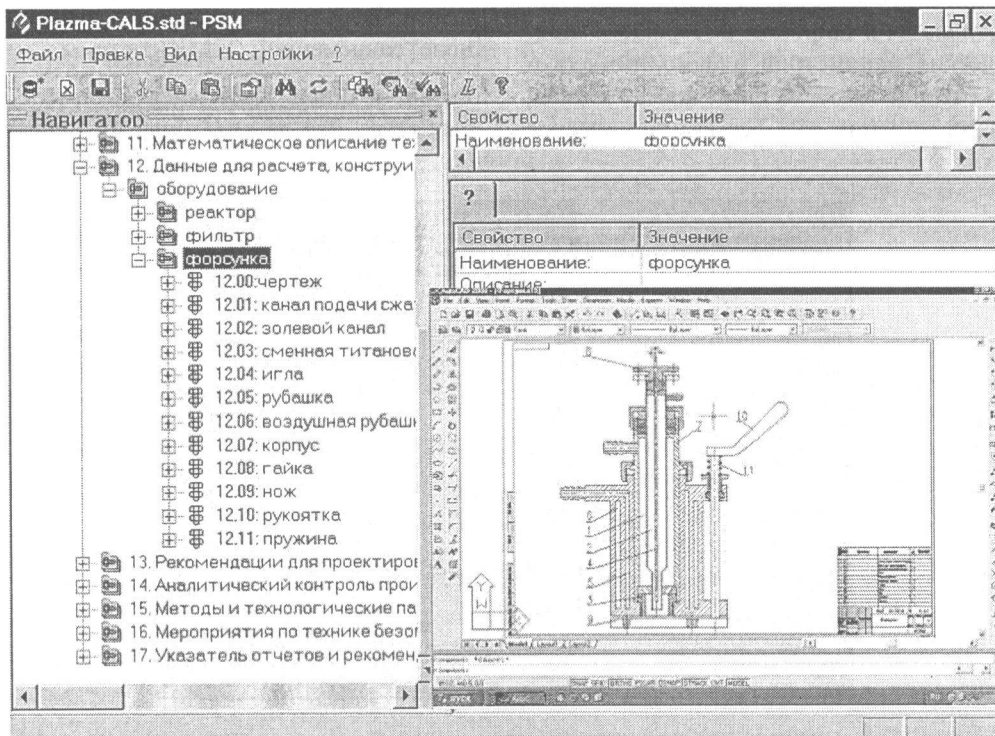


Рис. 2. Элемент CALS-проекта – пневматическая форсунка для подачи жидкофазных исходных реагентов в реактор.

В общем случае газообразная система состоит из нейтральных и электрически заряженных (ионизированных) компонентов газовой фазы и отдельных конденсированных фаз. Для газовой фазы в целом и для каждого ее компонента в отдельности справедливо уравнение состояния идеального газа. Конденсированные фазы будем считать однокомпонентными и несмешивающимися. Содержание в системе компонентов газовой фазы ($l=1,2,\dots,k$) и отдельных конденсированных фаз ($i=1,2,\dots,L$) будем выражать в молях на единицу массы n_i и n_l . Энтропия такой системы

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} n_i + \sum_{l=1}^L S_l n_l = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l$$

где $S_i^{(p_i)}$ – энтропия i -того компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i / v$, которое он будет иметь в равновесном состоянии; S_l – энтропия конденсированной фазы l , зависящая только от температуры; v – удельный объем всей системы; S_i^0 – стандартная энтропия i -того компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном 1 физ. атм.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении всех зависимых переменных, включая число молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума. Данная задача поиска экстремума энтропии системы с учетом уравнений связи решалась по программе «Астра-4», разработанной в МВТУ им. Н.Баумана [10].

Термодинамический расчет равновесных состояний системы осуществляется в широком интервале основных технологических параметров плазмохимического процесса: соотношений исходных компонентов, температур и давлений (рис. 3). Термодинамическое

моделирование позволяет выбрать условия синтеза, проанализировать экологическую безопасность производства и оценить механизм термодиссоциации исходных соединений.

С помощью CALS-технологии и термодинамического моделирования разработана опытная установка, на которой получение оксида олова происходит в одну стадию. Порошок металлического олова в непрерывном режиме подается в плазмохимический реактор. В реакторе порошок попадает в кислородсодержащую плазменную струю со среднемассовой температурой 4500 К. В зависимости от расхода исходного порошка олова, расхода плазмообразующего газа и вкладываемой мощности можно получать порошки оксида олова нанодисперсного (0.03–0.1 мкм) и ультрадисперсного размерного ряда: 0.1–0.3, 0.3–0.7, 0.7–1.2, 1.2–3, 3–7, 7–15, 15–40 мкм.

Использование данного проекта в промышленности позволит полностью заменить неэффективное, вредное для здоровья людей и окружающей среды производство оксида олова на химических предприятиях страны. Новая технология полностью лишена вредных выбросов. Но главным является получение качественно другого продукта с высокими потребительскими свойствами, способного составить конкуренцию на мировом рынке особо чистых материалов.

В последнее время существенно ужесточились требования к чистоте вещества и увеличилось число параметров, характеризующих качество продукта (оксиды осч.). Одновременно возросли требования к методам аналитического контроля особо чистых веществ. Решение этих задач возможно только на основе современной КМК-системы.

Разработанная КМК-система имеет иерархическую структуру баз данных (рис. 4). Выделены три основ-

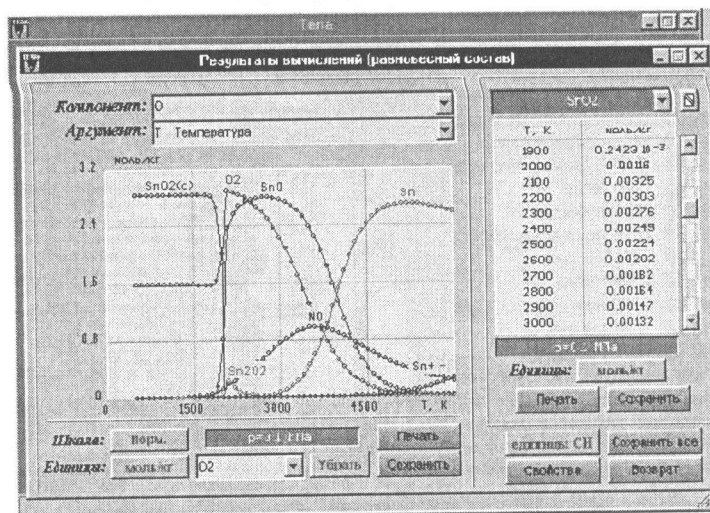


Рис. 3. Экранная форма результатов термодинамического моделирования плазмохимического синтеза оксида олова особой чистоты.

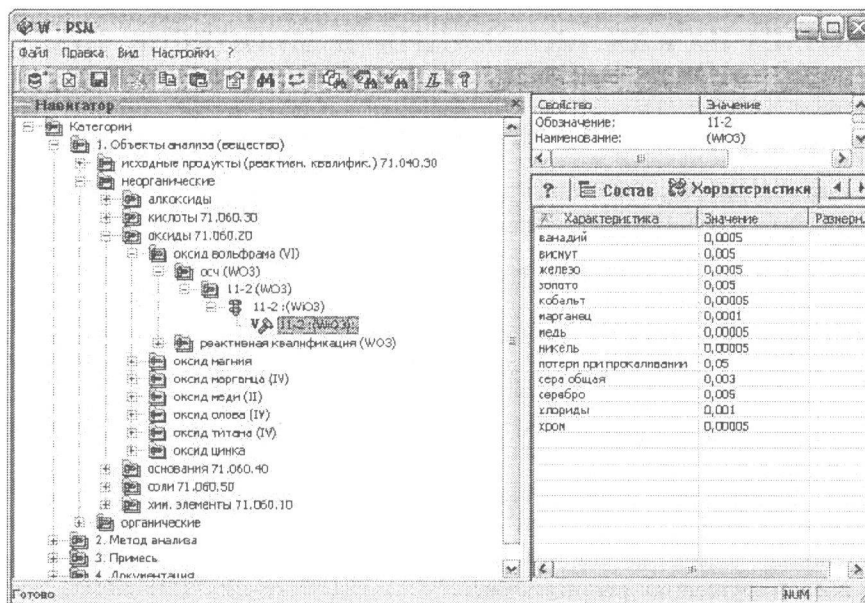


Рис. 4. Элемент CALS-проекта КМК-системы на примере оксида вольфрама ос.ч. 11-2.

ные информационные категории: анализируемое вещество, аналитические методы и технические средства анализа и пробоподготовки, выходная и нормативно-техническая документация. В каждую категорию включается несколько подкатегорий для систематизации данных по соответствующим каждой категории критериям. Таким образом, в категорию «вещество» включены следующие группировки: органические–неорганические, кислоты–соли–оксиды (рис. 4) и другие классы химических соединений и простых веществ.

Выводы

Внедрение CALS-технологий и современных систем компьютерного менеджмента качества при разработке наукоемких плазмохимических процессов позволяет увеличить производительность труда, сократить временные и материальные затраты. Это достигается путем упрощения доступа к информации, реорганизации деятельности (без изменения поставленных задач), компьютеризации рабочего окружения, существенного улучшения взаимосвязи между разработчиками-партнерами.

Работа выполнена при частичной поддержке европейского гранта ЕСОРНОS № 013359 (INCO).

Список литературы

- [1] Бессарабов А.М., Авсеев А.В., Авсеев В.В., Кутепов А.М. // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 229–233.
- [2] Бессарабов А.М., Жданович О.А. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 11. С. 1397–1404.
- [3] Бессарабов А.М. // Реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 50 с.
- [4] Рябенко Е.А., Иванов М.Я., Пархоменко В.Д. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1984. № 6. С. 646–650.
- [5] Иванов М.Я., Бессарабов А.М., Купряшкина Т.Н., Цыбина О.В. // Хим. пром-сть. 1985. № 1. С. 34–35.
- [6] Бессарабов А.М., Иванов М.Я., Жданович О.А., Пономаренко А.Н. // Хим. пром-сть сегодня. 2005. № 12. С. 33–37.
- [7] Бессарабов А.М., Мальшев Р.М., Демьянюк А.Ю. // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 343–348.
- [8] Бессарабов А.М., Афанасьев А.Н. // Хим. технология. 2002. № 3. С. 26–30.
- [9] Давыдов А.Н., Барабанов В.В., Судов Е.В. // Стандарты и качество. 2002. № 7. С. 12–18.
- [10] Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М: Наука, 1982. 385 с.