

ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ - КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

К.Г.Шкадинский^{1,2*}, Н.И.Озерковская¹, П.М.Кришеник¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, Черноголовка, Россия

* shkad@fcp.ac.ru

Горение высококалорийных смесей используется в высокотемпературном синтезе [1] для получения целевых продуктов. Оно протекает в экстремальных условиях: высокие температуры и давления, разброс расплава, взрывоопасный динамический фронтальный режим. В предлагаемой математической модели выделены три основных стадии процесса: горение; гравитационная (или центробежная) сепарация среды (металлическая фаза, керамика, газ-окислитель); остывание и кристаллизация продуктов. Управление процессом достигается за счет изменения температуры химического взаимодействия; изменения давления или центробежных сил; изменения дисперсности и качества перемешивания смеси, плотности исходной смеси. В работе предложена математическая «сквозная модель», которая учитывает взаимное влияние стадий на динамику процесса высокотемпературного синтеза. Учитывается, что высокие температуры во фронте горения переводят среду в жидкое состояние, которое при воздействии центробежных сил меняет условия транспорта реагентов в зону реакции. Массоперенос изменяет воздействие силового поля на реагирующую среду и процесс разделения фаз.

Процесс экзотермического химического взаимодействия смеси конденсированных реагентов исследуется в рамках механики многокомпонентных химически активных сплошных сред [2]. Анализ проводится на примере взаимодействия ($3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$) с учетом распада твердого окисла NiO на металлический никель и кислород при температуре выше 1503°K . Учитывается, что к этому моменту в пористом составе в зоне прогрева фронта синтеза присутствует расплавленный Al. Предполагается, что в условиях воздействия центробежных сил тугоплавкая окисная пленка частично растворяется и разрушается, и частично восстанавливается при взаимодействии кислорода с алюминием. Учитывается формирование интерметаллида при взаимодействии никеля и алюминия. При

увеличении температуры изначально прочный скелет пористой массы превращается в подвижный жидкий расплав, который в условиях центрифуги поджимается к исходной пористой среде. Это приводит к изменению проницаемости исходной среды в зоне прогрева, фильтрации образовавшегося активного газа в низкотемпературную исходную среду и в жидкие продукты.

В условиях экзотермического превращения гетерогенной смесевой системы за фронтом горения формируется суспензия жидкого металла, жидкой керамики и окислителя с некоторыми характерными размерами компонент и индивидуальными скоростями перемещения. Участвующие в химическом взаимодействии реагенты изменяют свою массу, а, следовательно, изменяется и поле центробежных сил. В конденсированном состоянии диффузионный перенос сосредоточен в зоне реакции и частично учитывается макрокинетическим описанием скорости химического взаимодействия. Для учета влияния конвективного переноса компонентов гетерогенной смеси в процессе горения в математической модели выделены три группы, из которых состоит система: металл, керамика и газ-окислитель. Проводится анализ горения с помощью трехскоростной, трехтемпературной модели, полагая, что в каждой группе характеристики среды зависят от ее местоположения.

Законы сохранения импульса для металла, керамики и газа-окислителя в условиях низкоскоростного по сравнению со скоростью звука движения смесевой среды сводятся к балансу основных сил, действующих на среду. Для компоненты металла: градиент давления, умноженный на площадь поперечного сечения уравновешивается силами центробежного воздействия на частицы металла, находящиеся в эмульсии, и силами вязкого взаимодействия с другими компонентами эмульсии при их относительном движении. Математическая модель учитывает обмен импульса между компонентами при массообмене в процессе горения. Учитывается, что центробежная сила зависит от расстояния от оси центрифуги до открытой поверхности реактора. Аналогичные уравнения справедливы для керамики и газа.

Законы сохранения энергии характеризуются уравнениями теплопроводности для трех групп (металла, керамики и газа) с учетом подвижности компонент эмульсии и теплообмена между группами и внешней средой. В качестве основных источников тепловыделения учитывается экзотермический характер химического взаимодействия в группе, обмен энергией, обусловленный массопереносом между группами в ходе горения.

Для анализа задачи используется квазигидростатическое приближение, так как процесс горения реализуется при скоростях движения компонентов смеси существенно меньших скоростей звука. Как и в [3], в предложенной модели возникает малый параметр, приводящий к ее сингулярности. Жидкие продукты горения переходят в напряженное состояние, меняющееся по мере изменения состава (плотности) и удаленности его от оси центрифуги. В условия гидростатического равновесия в смеси в процессе горения определяется эволюция давления в подвижной среде. С помощью предложенной модели, численного анализа нелинейной системы уравнений с соответствующими краевыми условиями, определены скорости движения газа, металла и керамики.

Результаты численного моделирования динамики процесса горения представлены на пространственно-временных графиках температуры, удельной доли химических реагентов и скоростей их конвективного переноса. Иницирование процесса осуществляется высокотемпературным источником (спиралью) с открытого торца реактора ($x = 0$). Формируется фронтальный процесс экзотермического химического взаимодействия смеси.

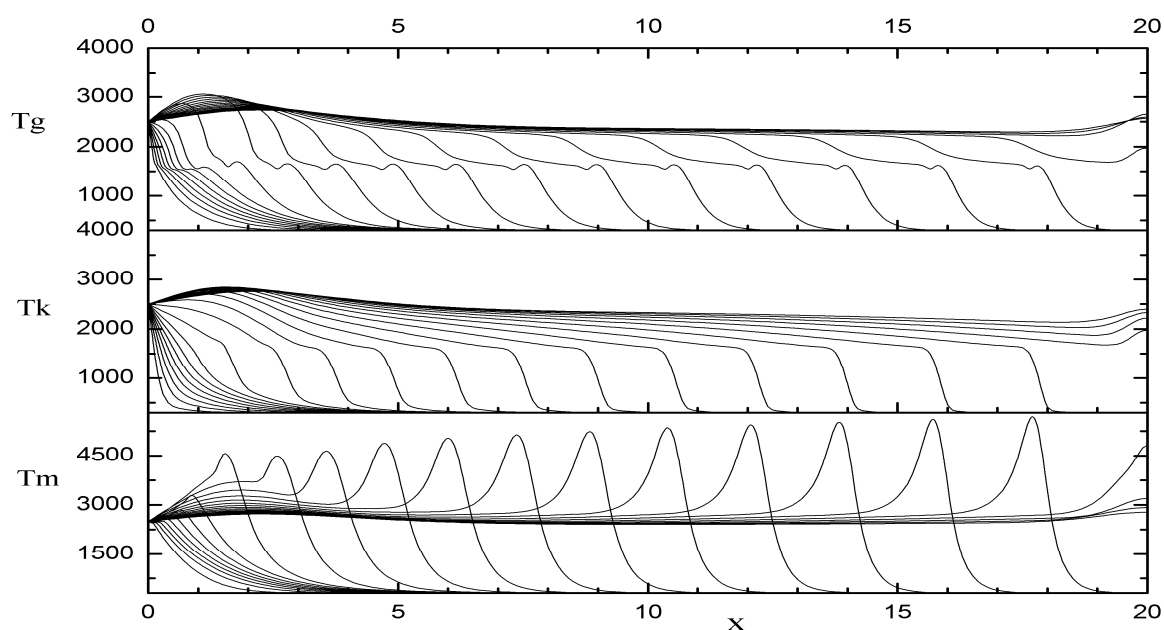


Рис. 1. Пространственно – временное распределение полей температуры газа, керамики и металла: температуры T_g -газа, T_k - керамики, T_m - металла.

На рис. 1 представлены последовательные распределения (слева – направо) полей температуры газа, керамики и металла через постоянный промежуток времени. Из этих

зависимостей следует, что под действием гравитационных сил в процессе горения формируется расширяющаяся направо высокотемпературная область среды. Структура правой кромки этой области (зона фронта) стабилизирует свои характеристики. В действительности они медленно меняются, поэтому фронт называется квазистационарным. Начальная стадия формирования (стадия зажигания) выделяется на фоне установившегося горения – это типичный режим индукционного зажигания среды относительно низкотемпературным источником. В период иницирования в системе создается избыток энтальпии, который передвигается вместе с фронтом. Избыток энтальпии играет существенную роль при анализе его устойчивости. Он влияет на распределение температуры среды при достижении фронтом донного торца реактора (окрестности $x=20$). Определяющую роль в процессе горения смеси играет экзотермическое превращение в металлической фазе. Единая структура фронта горения в смеси зависит от теплообмена между металлической и керамической фазами. Отметим, что особенности распределения температуры керамики и газа объясняются не только классическим кондуктивным теплообменом, но и энергообменом, обусловленным межфазным массообменом. В условиях адиабатического стационарного горения (на рис. 1 смесь горит при отсутствии теплообмена с внешней средой) за фронтом горения в продуктах устанавливается адиабатическая температура горения. В данном случае видно, что в металлической фазе в зоне реакции достигаются сверхадиабатические температуры. Это способствует увеличению скорости распространения фронта, которая представлена на рис.2.

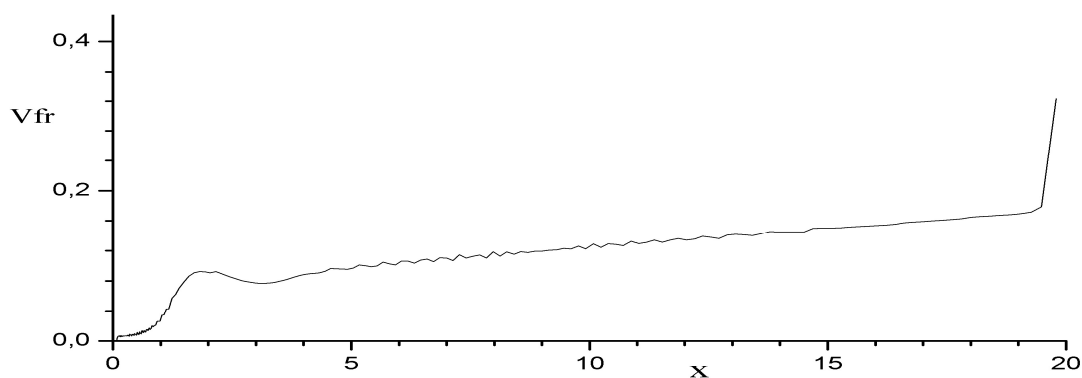


Рис.2. Квазистационарная скорость фронта горения: V_{fr} - скорость фронта.

Рисунок демонстрирует квазистационарный характер распространения фронта горения, обусловленный влиянием меняющегося поля центробежных сил. Поле зависит от перераспределения массы реагентов в процессе экзотермического химического

взаимодействия, динамика которого представлена на рис.3. Здесь, подобно рис.1, представлены пространственно-временные распределения (в те же самые моменты, что и поля температур) удельных объемов химических реагентов смеси в процессе ее горения.

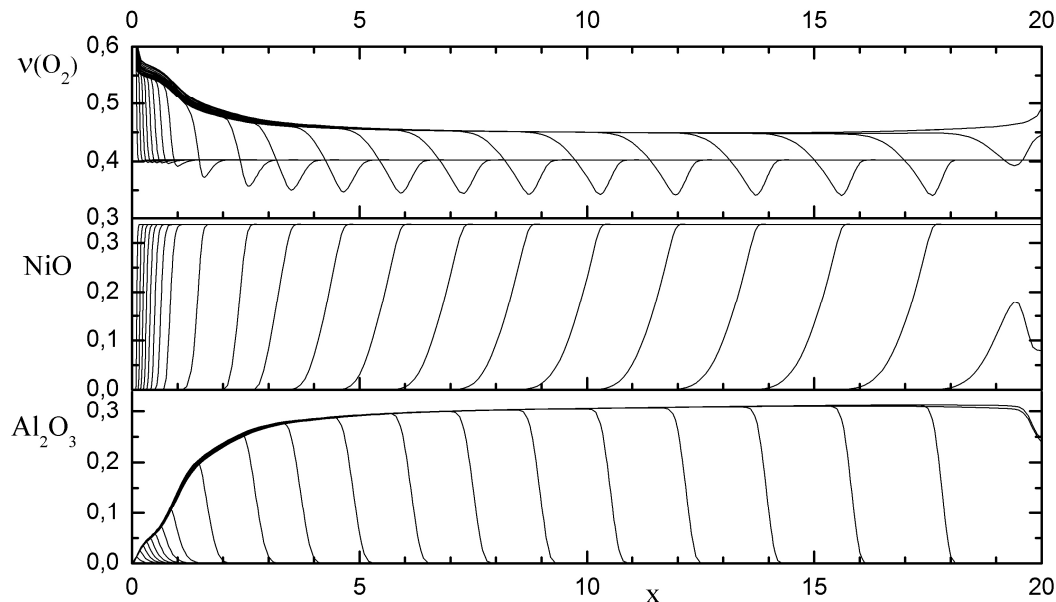


Рис.3. Пространственно – временное распределение удельных объемов реагентов металлической фазы в смеси; $v(O_2)$ – кислорода, NiO – окиси никеля, Al_2O_3 – окиси алюминия.

Меняется и состав смеси в процессе распространения фронта за счет химического взаимодействия и конвективного переноса расплава под действием центробежных сил. Конвективный перенос представлен пространственно-временным распределением полей скоростей на рис. 4. На стадии зажигания (малые x) мы видим отрицательные значения скоростей движения среды, что соответствует наблюдавшемуся экспериментально разбросу среды. В дальнейшем наблюдается движение расплава, обусловленное процессами уплотнения насыщенной газом среды из-за воздействия центробежных сил.

Таким образом, мы получаем значительный объем информации о процессе высокотемпературного синтеза. Прежде всего, следует отметить его фронтальный характер распространения фронта в условиях влияния центробежных сил. Фиксируя момент времени и анализируя соответствующие ему пространственные распределения температур, химического состава, скоростей конвективного движения реагентов, получаем информацию о структуре и динамике распространения фронта

экзотермического химического взаимодействия. Из представленных исследований следует отметить локализацию окислителя в зоне реакции.

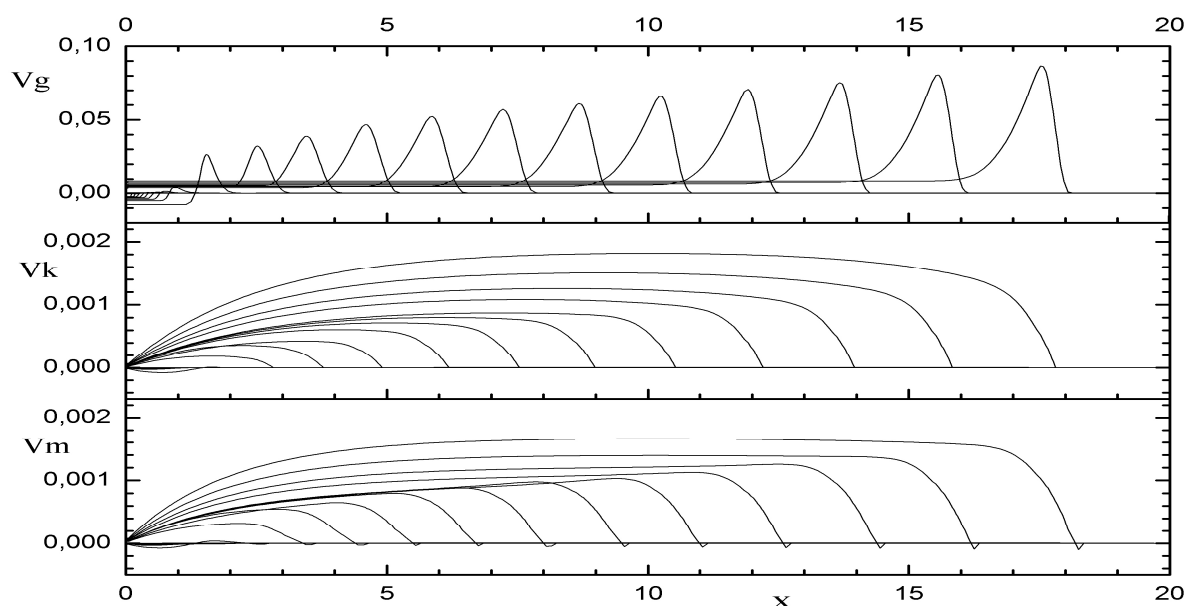


Рис. 5. Пространственно-временное распределение поля скоростей реагентов в смеси: газа, керамики, металла.

По мере движения волны синтеза меняется химический состав среды, ее плотность, которые в свою очередь меняют распределение силового воздействия на многокомпонентную среду. Меняются условия химического взаимодействия, и фронт синтеза выходит на квазистационарный режим. В зависимости от дальнейшего температурного состояния продуктов осуществляется их сепарация. В адиабатических условиях происходит расслоение. В придонной части реактора сосредоточена тяжелая металлическая. Выше располагается керамика, которая защищает металлическую фазу от контакта с газовой средой. Легкая газовая фаза вытесняется из расплава. Эти процессы описываются представленной моделью и реализуются в течение своих характерных времен.

Литература

- [1] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид, Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Изд. Дом МИСиС, Москва, 2011, С.377.
- [2] Р.И. Нигматулин, Динамика многофазных сред. Ч. 1., Наука. Гл. ред. Физ.-мат. Лит, Москва, 1987, С.464.
- [3] К.Г. Шкадинский, Хим. физика, 33(6), (2014) 42-46.