

# БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В УСЛОВИЯХ ГРАВИТАЦИОННОГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

К.Г. Шкадинский<sup>1</sup>, Н.И. Озерковская<sup>2</sup>, П.М. Кришеник<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\* [shkad@icp.ac.ru](mailto:shkad@icp.ac.ru)

В качестве ориентира будем рассматривать расплав алюмотермической смеси  $3\text{NiO} + 2\text{Al} \xrightarrow{W, Q} 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Предполагаем, что выделяющийся при высокотермической диссоциации NiO кислород “мгновенно” взаимодействует и полностью потребляется Al. При высоких температурах во фронте горения компоненты металлов и керамики находятся в подвижном состоянии и экзотермически химически реагируют. При интенсивном объёмном силовом воздействии (гравитации, воздействии центробежных сил) наблюдаются сепарационные процессы металла и керамики (шлака). Мы получаем разделенные конечные продукты (металл + керамика), структура которых может регулироваться уровнем силового воздействия (скоростью вращения центрифуги). Подобная технология используется при получении функционально градиентных материалов или процессов наплавки.

Отметим, что подобные фронтальные процессы протекают в экстремальных условиях, когда прямое экспериментальное исследование затруднено. Динамику экзотермического химического взаимодействия с учётом конвективного массопереноса компонентов расплава целесообразно исследовать методами математического моделирования, опираясь на фундаментальные законы физики и макрокинетики химического превращения. Математическая модель отражает законы сохранения массы, импульса и энергии; уравнений состояния многокомпонентной смеси среды и законы химической макрокинетики. Здесь возникают проблемы анализа нелинейных систем дифференциальных уравнений в частных производных и их решений. Исследованию комплекса возникающих проблем посвящена данная статья.

Математическая модель химического превращения в смеси среде должна включать законы сохранения масс для всех реагирующих компонент. В данном случае, мы будем предполагать существование “лимитирующего” процесса диссоциации NiO со скоростью  $W = k_0 v_{\text{NiO}} \exp(-E/RT)$ , который ведет химическое взаимодействие. Здесь

$k_0$  – константа,  $v_{NiO}$  – удельный объем NiO (аналог концентрации NiO в смесевом составе),  $T$  – текущая температура среды (для простоты, будем рассматривать приближенное однотемпературное описание).

$$\frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}} \left[ \frac{\partial v_{NiO}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO} v_{NiO})}{\partial x} \right] = -3W \frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}}; \quad (1)$$

$$\frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}} \left[ \frac{\partial v_{Al2O3}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al2O3} v_{Al2O3})}{\partial x} \right] = W \frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}}; \quad (2)$$

$$\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} \left[ \frac{\partial v_{Al}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al} v_{Al})}{\partial x} \right] = -2W \frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}}; \quad (3)$$

$$\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} \left[ \frac{\partial v_{Ni}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Ni} v_{Ni})}{\partial x} \right] = 3W \frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}}; \quad (4)$$

$$v_{NiO} + v_{Al2O3} = v_C; \quad v_{NiO} = v_{Al2O3} = v_C; \quad v_{Al} + v_{Ni} = v_M; \quad v_{Al} = v_{Ni} = v_M;$$

Здесь  $v_C$  - удельный объем керамики,  $v_M$  - удельный объем металла,  $v_C$  и  $v_M$  - их скорости,  $\mu_i$  - молекулярная масса  $i^{ой}$  компоненты. Предполагается хорошая адгезия между компонентами керамики и между компонентами металлов. Соответственно рассматривается упрощенное строение смесевой среды, она предполагается двухскоростной эмульсией (расплав керамики и металла). Здесь  $\rho_i^0$  - обозначает истинную плотность  $i^{ой}$  компоненты, компоненты предполагаются несжимаемыми жидкостями. Учитывая уравнения (1-4) и предполагая среду сплошной (не формируются газовые полости) получим следующие соотношения:

$$v_{NiO} + v_{Al2O3} + v_{Al} + v_{Ni} = 1; \quad (5)$$

$$\partial(v_C v_C + v_M v_M) / \partial x = -W; \quad (6)$$

Отдельно суммируя для керамики и металла:

$$\frac{\partial v_C}{\partial t} + \frac{\partial(v_C v_C)}{\partial x} = -2W; \quad (7)$$

$$\frac{\partial v_M}{\partial t} + \frac{\partial(v_M v_M)}{\partial x} = W; \quad (8)$$

Сохраним первое уравнение (1), как уравнение, определяющее макрокинетику химического взаимодействия:

$$\frac{\partial v_{NiO}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO} v_C)}{\partial x} = -3k_0 v_{NiO} \exp(-E / RT); \quad (9)$$

Законы сохранения импульса (10-13) :

$$\frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}} \left[ \frac{\partial(v_{NiO} v_{NiO})}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO} v_{NiO}^2)}{\partial x} \right] + v_{NiO} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}} v_{NiO} + a_{CM}^{NiO} (v_M - v_C) - 3W \frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}} v_C; \quad (10)$$

В данном уравнении учтены основные силовые воздействия. Первое слагаемое в правой части уравнения – это объёмные силы гравитационного воздействия (или центробежные силы). Второе слагаемое – это силы вязкого трения из-за разнородного движения керамики и металла, третье – потери импульса, обусловленные массообменом из керамики в металл. В левой части включена сила, обусловленная наличием градиента давления. Силовое воздействие можно дополнить силами, обусловленными собственной вязкостью расплава NiO, силами трения расплава с корпусом реактора. Для остальных компонент смеси законы сохранения импульса выписываются по той же схеме.

$$\frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}} \left[ \frac{\partial(v_{Al2O3} v_C)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al2O3} v_C^2)}{\partial x} \right] + v_{Al2O3} \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}} v_{Al2O3} g + a_{CM}^{Al2O3} (v_M - v_C) + W \frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}} v_M; \quad (11)$$

$$\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} \left[ \frac{\partial(v_{Al} v_M)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al} v_M^2)}{\partial x} \right] + v_{Al} \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} v_{Al} g + a_{CM}^{Al} (v_C - v_M) - 2W \frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} v_M; \quad (12)$$

$$\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} \left[ \frac{\partial(v_{Ni} v_M)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Ni} v_M^2)}{\partial x} \right] + v_{Ni} \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} v_{Ni} g + a_{CM}^{Ni} (v_C - v_M) + 3W \frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} v_C; \quad (13)$$

Учитывая законы сохранения массы можно упростить выражения для законов сохранения импульса керамики и металла (их смысл отражает закон Ньютона – масса умноженная на ускорение равна действующим силам).

$$\rho_C \left[ \frac{\partial v_C}{\partial t} + v_C \frac{\partial v_C}{\partial x} \right] + v_C \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_C g + a_{CM} (v_M - v_C) + 2 \frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} W (v_M - v_C); \quad (14)$$

$$\rho_M \left[ \frac{\partial v_M}{\partial t} + v_M \frac{\partial v_M}{\partial x} \right] + v_M \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_M g - a_{CM} (v_M - v_C) + 3 \frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} W (v_C - v_M); \quad (15)$$

Предположение о несжимаемости компонент эмульсии соответствует гипотезе о больших скоростях распространения звуковых возмущений. Рассматриваемые нами скорости  $v_C$  и  $v_M$  существенно меньше скорости звука. В этих условиях целесообразно рассматривать сумму уравнений (14-15) в квазистационарном состоянии, пренебрегая процессами установления (ускорением, субстациональными производными от скоростей).

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -(\rho_C + \rho_M)g + \left(2\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} - 3\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}}\right)W(v_M - v_C) \quad (16)$$

Это уравнение описывает гравитационное давление (или центробежные силы) в квазистационарном приближении. Здесь имеется возможность учесть силы трения о боковые стенки реактора и силы, обусловленные собственной вязкостью расплава. Следующее уравнение получается исключением градиента давления в системе (14,15), что позволяет исключить большие силы, аккуратно определять малые и более точно вычислять малые скорости  $v_C$  и  $v_M$ .

$$0 = (v_C\rho_M - v_M\rho_C)g + (v_M + v_C)a_{CM}(v_M - v_C) + \left(2\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} + 3\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}}\right)W(v_M - v_C). \quad (17)$$

Мы получили существенно более простые уравнения (6) и (17) для определения скоростей движения керамики и металла.

Замыкают математическую модель законы сохранения энергии взаимодействующих компонент. В принципе их температуры могут быть разные, можно рассматривать двухтемпературную модель (для керамики и металла). В данном случае, для простоты, мы рассмотрим однетемпературное приближение. Оно реализуется в условиях сильного теплообмена между компонентами (например, при малом размере капель в эмульсии).

$$(c_C\rho_C + c_M\rho_M)\frac{\partial T}{\partial t} + (c_C\rho_C v_C + c_M\rho_M v_M)\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ (\lambda_C v_C + \lambda_M v_M) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \alpha(T - T_0) + QW. \quad (18)$$

Здесь учтён конвективный теплообмен, теплопотери и химическое тепловыделение. Напомним, что гравитационные силы в модели могут быть заменены центробежными, если мы будем моделировать процессы горения в реакторе, помещённом в центрифугу.

Выводы. Мы стремились разработать простейшую модель безгазового горения для подвижных сред (эмульсий, расплавов и др.), которая позволяет оценить роль сепарационных процессов на фронт горения (структуру фронта, скорость его

распространения, компонентный состав). Отметим, что экспериментально подобные процессы наблюдают, используя для исходных сред порошковые смесевые составы. В зоне прогрева во фронте горения компоненты состава плавятся и мы имеем дело с расплавами (высокотемпературными эмульсиями). Однако у таких составов из-за достаточно высокой пористости неизбежно возникает газовая подвижная компонента, которая существенно усложняет как динамику процесса (разбрызгивание), так и модель для её описания. Заманчиво экспериментально рассмотреть "сплошную" смесевую среду, например сэндвичный пакет из фольги для разных компонент. Возможно, на данном пути удастся получить более плотную упаковку компонент. Инициировать горение можно как вдоль, так и поперёк, учитывая анизотропию созданной смесевой среды. Формулируя математическую модель, мы видим, что в неё входят нелинейные сингулярные дифференциальные уравнения в частных производных. Такие системы уравнений в математической литературе называются "жёсткими" из-за сложности анализа их решений даже численными методами. Проведенные в предлагаемой статье исследования и упрощения модели указывают на возможность их численного решения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00088.