УДК 546.1

ЭФФЕКТ ТЕПЛОВОГО И КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАСШИРЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ТИТАНАТА БАРИЯ В ПРЯМОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. А.А. Марков*

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия *e-mail: markov.ipm@yandex.ru Поступила в редакцию 28.08.2020 г. После доработки 17.04.2021 г. Принята к публикации 27.04.2021 г.

Развивается двухтемпературная модель для анализа эффектов теплового и концентрационного расширения при синтезе сложных оксидов методом горения углерода. Определяющая система уравнений включает уравнения Навье—Стокса для газовой фазы и уравнения термоупругости на основе соотношений Дюамеля—Неймана. Излагаются результаты исследования воздействия теплового и концентрационного расширения на переменную пористость в процессе синтеза микронных порошков титаната бария с рассмотрением тепловой и массовой дисперсии. Приведена безразмерная форма определяющих уравнений с параметрами подобия. Безразмерные уравнения применены к численному моделированию воздействия тепловой и массовой дисперсии при переменной пористости на синтез микронных частиц титаната бария в прямоточном реакторе. Сопоставлены результаты расчетов при различных коэффициентах расширения, включающие воздействие дисперсии, коэффициента извилистости пор, диаметра частиц, локальных величин чисел Пекле. Предлагаемая модель позволяет анализировать и оценивать влияние теплового и концентрационного расширения на скорость и однородность распределения в реакторе реагентов и продукта синтеза.

Ключевые слова: концентрационное расширение, дисперсия, синтез титаната бария методом горения, прямоточный реактор

DOI: 10.31857/S0040357121050109

введение

Моделированию синтеза сложных оксидов методом горения углерода (CCSO) [1] посвящены работы [2, 3], в которых размеры пор предполагались заданными априори. В работах [4-8] предложены модели усреднения микроуравнений на основе взаимопроникающих континуумов. При таком подходе утраченная детальная информация о микромасштабах, таких как конфигурация межфазных границ и т.п., присутствует в виде коэффициентов тепло- и массопереноса. Отмечается, что в усредненных уравнениях наряду с молекулярной диффузией тепла и вещества важную роль играет дисперсионный механизм тепло- и массопереноса и пористость реагентов и продуктов синтеза в реакторе. Причиной концентрационной и тепловой дисперсии являются флуктуации массового и теплового потока, тогда как диффузия массы и тепла вызвана случайным молекулярным движением. Различные модели тепловой дисперсии изложены в работах [4-11]. Следует заметить. что потоки тепла, вещества реагентов и продуктов через пористую среду существенно зависят от структуры пористой среды и особенностей межфазного взаимодействия. Размеры пор, как правило, неравномерно распределены в реакторе синтеза и меняются во времени. Это обстоятельство обусловливает важность моделирования изменения пористости смеси реагентов и продуктов в процессе синтеза мелкодисперсных порошков методом горения. Математические модели синтеза и спекания порошковых смесей основаны на совместном описании тепловых и химических процессов объемных изменений в условиях неоднородного нагрева. Химические превращения происходят с изменением объема и сопровождаются появлением механических напряжений и деформаций дополнительно к напряжениям и деформациям вследствие высоких градиентов температуры.

В работе [12] проведены теоретические и экспериментальные исследования формирования структуры и физико-механических свойств материала при спекании с целью получения минимальной пористости. Рассмотрены математические модели спекания порошковых смесей и синтеза в твердой фазе, основанные на совместном описании тепловых и кинетических процессов спекания в условиях нагрева, с учетом взаимовлияния процессов объемных изменений в процессе спекания. Вводятся наряду с тепловым расширением коэффициенты концентрационного расширения α_j , определяемые на основе термодинамики неравновесных процессов в химически активных гетерогенных си-

стемах [13] по формулам
$$\alpha_j = \frac{1}{\upsilon} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial Y_j} \right)$$
, где υ –

удельный объем, Y_j — концентрация компонента в газовой или твердой фазе. Процессы спекания частиц CoFe₂O₄ и BaTiO₃ изучены экспериментально в работе [14]. Был применен метод CCSO для быстрого и энергоэффективного производства композита из феррита кобальта и титаната бария с образованием матричной структуры янусоподобных частиц (названных в честь древнеримского бога с двумя лицами).

Целью данного исследования является обобщение модели [2] для расчета эффектов переменной пористости при синтезе мелкодисперсных частиц сложных оксидов в прямоточном реакторе при горении углерода. На основе двухфазной модели с учетом тепловой и массовой дисперсии [10, 11] исследуется влияние объемных изменений при синтезе мелкодисперсных порошков титаната бария методом CCSO. Прекурсором синтеза ВаТіО₂ служит ВаСО₂ [15]. Формулируются осредненные по пространству потоки массы компонент $C, BaCO_3, BaO, TiO_2, BaTiO_3, Ba_2TiO_4, завися$ шие от температуры газовой и твердой фазы при заданном межфазовом теплообмене, переменном коэффициенте пористости. Основной целью предлагаемого моделирования является оценка концентрационного расширения твердой фазы, теплопроводность которой существенно превосходит теплопроводность газовой фазы. Данное исследование опирается на результаты [12]. Изучение кинетики синтеза титаната бария рассмотрено в [15-17]. В связи с требованиями промышленного производства керамики на основе ВаТіО₂ возникает необходимость сбалансировать потребление энергии, время синтеза и качество конечного продукта, такого как форма и распределение частиц. В данной работе представлены результаты моделирования титаната бария в прямоточном реакторе на основе макроуравнений сохранения, записанных в безразмерных переменных. Представлены уравнения тепловой и массовой дисперсии. Проведено моделирование синтеза титаната бария методом CCSO в осесимметричном реакторе. Полученные результаты показывают существенное влияние объемных изменений в твердой фазе. Предлагаемая модель позволяет анализировать воздействие теплового и концентрационного расширения на распределение пористости частиц в реакторе на скорость синтеза и распределение продукта в зоне синтеза. Тепловая и массовая дисперсия интенсифицирует свободный теплообмен с внешней средой. В данной работе представлены результаты моделирования при размерах частиц реагентов и продуктов, превышающих микрон. Отметим, что при микронных размерах синтезируемых частиц характерные величины чисел Кнудсена малы и эффекты скольжения и скачков температуры [18] пренебрежимо малы. Однако для субмикронных размеров частиц и пор становится существенным влияние слоев Кнудсена в газе около поверхности пор и необходим учет эффектов скольжения [2, 18–20].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Кинетическая схема синтеза титаната бария. Рассмотрим схему синтеза BaTiO₃ с прекурсором BaCO₃ [15–17]:

$$O_{2} + C \xrightarrow{k_{1}} CO_{2}, BaCO_{3} \xrightarrow{k_{2}} CO_{2} + BaO,$$

$$TiO_{2} + BaO \xrightarrow{k_{2}} BaTiO_{3},$$

$$BaO + BaTiO_{3} \xrightarrow{k_{3}} Ba_{2}TiO_{4},$$

$$TiO_{2} + Ba_{2}TiO_{4} \xrightarrow{k_{3}} 2BaTiO_{3}.$$

(1)

Компонентами газа и твердой фазы являются O_2, CO_2 и C, BaO, BaCO₃, TiO₂, BaTiO₃, Ba₂TiO₄ соответственно. В реакции TiO₂+BaO синтез продукта BaTiO₃контролируется диффузией ионов бария через слой титаната бария [16].

В реакциях (1) для компонент твердой фазы реагенты не смешиваются на молекулярном уровне, диффундируют и движутся в пределах твердой фазы, Q_1 — тепловой эффект горения углерода. Реакции с тепловым эффектом Q_2, Q_3 предполагаются эндотермическими.

Коэффициенты расширения. Используем для компонент тензора напряжений обобщенные соотношения Дюамеля—Неймана линейной теории тер-

моупругости [21],
$$\sigma_{ij} = 2\mu_{S1}\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\left(\mu_{S2}\sum_{k}\varepsilon_{kk} - K\omega\right)$$

и соотношение между инвариантами $\sum_{k}\sigma_{kk} =$
 $= (2\mu_{S1} + 3\mu_{S2})\sum_{k}\varepsilon_{kk} - 3K\omega$, следующее из соот-

ношений Дюамеля–Неймана, где σ_{ij} – компоненты тензора напряжений и ε_{ij} – компоненты тензора деформаций, зависящие от коэффициентов расширения, μ_{S1}, μ_{S2} – коэффициенты Ламе, K – изотермический модуль всестороннего сжатия. Предполагаем, что давление газа на поверхность поры уравновешивается нормальным напряжением твердой границы, т.е. $\sum_{k} \sigma_{kk} = 3p$, тогда $\sum_{k} \varepsilon_{kk} = (K\omega + p)\mu_{S}^{-1}$, где $\mu_{S} = 2/3\mu_{S1} + \mu_{S2}$. При отсутствии воздействий внешних сил $\sigma_{ii} = 0$ и, следовательно, $\sum_{k} \varepsilon_{kk} = K\omega\mu_{S}^{-1}$. Величина $\omega =$

и, следовательно, $\sum_{k} \varepsilon_{kk} = K \omega \mu_{S}^{-1}$. Величина $\omega = \omega_{T} + \omega_{g} + \omega_{S} - суммарный коэффициент объемного расширения, в котором <math>\omega_{T} - коэффициент$

температурного расширения, $\omega_T = 3\alpha_T \left(-\frac{T_g}{T_g^0} + 1 \right),$

 ω_g, ω_S — коэффициенты концентрационного расширения компонентов газовой и твердой фазы. Величины ω_g, ω_S оцениваются через молярные объемы, занимаемые компонентами [12], $v_{lg} =$

 $=\frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}, v_{jS} = \frac{M_{jS}}{\rho_{jS}}$, и молярные концентрации

компонентов $\overline{\alpha}_{il} = \frac{1}{3} \frac{\nu_{lg}}{\sum_{l=1}^{2} \nu_{lg} + \sum_{j=1}^{6} \nu_{jS}}, \ l = 1, 2, \ \overline{\alpha}_{iS} =$

 $\frac{1}{3} \frac{\mathbf{v}_{iS}}{\sum_{l=1}^{2} \mathbf{v}_{lg} + \sum_{j=1}^{4} \mathbf{v}_{jS}}, i = 1,...,6 с использованием со-$

отношений
$$\omega_g = 3\left[\sum_{j=1}^{2} \alpha_{jg} \left(-B_{jg} + B_{jg}^{0}\right)\right]$$
 и $\omega_s = 3\left[\sum_{j=1}^{6} \alpha_{jS} \left(-B_{jS} + B_{jS}^{0}\right)\right]$, в которых $B_{lg} = \frac{Y_{lg}}{Y_{g,tot}}$, $B_{jS} = \frac{Y_{jS}}{Y_{S,tot}}, \quad Y_{lg} = \frac{\rho_{lg}}{M_{lg}}, \quad Y_{g,tot} = \sum_{l=1}^{3} Y_{lg}$ и $Y_{jS} = \frac{\rho_{jS}}{M_{jS}}$, $Y_{S,tot} = \sum_{l=1}^{6} Y_{jS}$, индекс "ноль" относится к величи-

нам в начальный момент времени.

Переменная пористость смеси реагентов и продукта синтеза титаната бария находится с учетом эффектов теплового и концентрационного расширения компонент газовой и твердой фазы по формуле

$$\chi(t,x,r) = \frac{\chi(0,x,r)(1+\omega_g(t,x,r))}{\chi(0,x,r)(1+\omega_g(t,x,r)) + (1-\chi(0,x,r))(1+E(t,x,r))},$$
(2)

где $E(t, x, r) = \sum_{k=1}^{3} \varepsilon_{kk}(t, x, r)$, далее $\chi(0, x, r) = \chi_0$. Из начального условия t = 0 : $\chi = \chi_0$ следует условие согласования $\omega_g(0, x, r) = E(0, x, r)$. Для моделирования воздействия давления газа на поверхность пор введем масштаб ζ_p . Используя условие согла-

сования, получим

$$\zeta_p = -\frac{K}{P(0,x,r)} \big(\omega_T(0,x,r) + \omega_S(0,x,r) \big). \tag{3}$$

УРАВНЕНИЯ В БЕЗРАЗМЕРНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Далее переходим к безразмерным переменным, отмеченным тильдой, характерные величины имеют индекс "ноль":

$$\begin{split} \tilde{\rho}_{g} &= \rho_{g} / \rho_{0}, \quad \tilde{\rho}_{jg} = \rho_{jg} / \rho_{0}, \quad j = 1, 2, 3, \\ \tilde{c}_{\rho g} &= C_{\rho g} / c_{p}, \quad \tilde{D} = D / D_{0}, \quad \tilde{\rho}_{lS} = \rho_{lS} / \rho_{C}, \\ l &= 1, \dots, 6, \quad \tilde{\kappa}_{0} = \kappa_{0} t_{0} A / (c_{p} \rho_{0} V), \quad \tilde{D}_{m} = D_{m} / D_{0}, \\ \zeta_{P} &= \rho_{0} / \rho_{0C}, \quad \tilde{\lambda}_{g} = \lambda_{air} / \lambda_{0}, \quad \tilde{\lambda}_{S} = \lambda_{S} / \lambda_{0}, \\ \tilde{c}_{S} &= C_{S} / c_{p}, \quad \mathrm{Ma}^{-2} = \frac{\gamma_{air} p_{0}}{\rho_{0} u_{0}^{2}}, \quad \mathrm{Re} = \frac{l_{0}^{2}}{t_{0} \nu_{air}}, \\ \mathrm{R}_{S} &= p_{0} \left(\zeta_{p} \mu_{S0} \right)^{-1} \mathrm{Pe}_{\mathrm{T}} = \frac{l_{0}^{2} \rho_{0} c_{p}}{t_{0} \lambda_{0}}, \quad \mathrm{Pe}_{1} = \frac{l_{0}^{2}}{t_{0} D_{0}}, \\ \tilde{Q} &= \frac{Q t_{0} k}{\rho_{0} C_{pg} T_{0}}, \quad p_{0} = \frac{R \rho_{0} T_{0}}{M_{0}}, \quad \tilde{K} = K / \mu_{S0}, \\ \tilde{\mu}_{solid} &= \mu_{solid} / \mu_{S0}, \quad \tilde{\mu}_{sj} = \mu_{sj} / p_{0}, \quad j = 1, 2, \end{split}$$

где [2] $l_0 = 0.007$ м, $t_0 = 2.215$ с, $u_0 = 7 \times 10^{-4}$ м с⁻¹, $A = 0.015 \text{ м}^2$ — характерная площадь реактора, $V = 1.1 \times 0^{-4}$ м³ – характерный объем реактора, $\rho_0 = \rho_{air} = 0.4 \text{ Kgm}^{-3}, \quad \lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06 \text{ Bgm}^{-1} \text{ K}^{-1},$ $D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ c}^{-1}, \text{ v}_{air} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ c}^{-1}, \text{ c}_p =$ = $C_{n,air}$ = 1114 Дж κ Γ^{-1} K⁻¹, μ_{S0} = 2×10⁹ Πa, ρ_{0C} = = 2267 кг м⁻³, $\rho_{1S} = \rho_C$, $p = \rho_g (1 + \beta \tilde{T}_g)$ – давление газа, $\rho_{1g}, \rho_{2g}, \rho_{3g}$ – плотности компонент O₂, N₂, CO₂ газовой фазы, $\rho_g = \rho_{1g} + \rho_{2g} + \rho_{2g}$, ρ_{1S} , ρ_{2S} , $\rho_{3S}, \rho_{4S}, \rho_{5S}, \rho_{6S}$ – плотности компонент C, BaCO₃ BaO, TiO₂, BaO, TiO₂, BaTiO₃, Ba₂TiO₄ твердой фазы, $\rho_S = \rho_{1S} + \rho_{2S} + ... + \rho_{6S}$, T_g , T_S – температура газа и твердого углерода. Температура газа и твердой фазы находится по формулам $T_g =$ $=T_0(1+\beta \tilde{T}_g), \quad T_S=T_0(1+\beta \tilde{T}_S)$ соответственно, $\beta = RT_0/E$ – безразмерный параметр, характеризующий энергию активации, R, E, Q – газовая постоянная, энергия активации, тепловой эффект горения, $\tilde{\kappa}_0$ – коэффициент теплообмена, $\tilde{c}_S, \tilde{c}_{pg}$ – теплоемкости, $\tilde{\lambda}_{s}, \tilde{\lambda}_{s}$ – коэффициенты теплопроводности, \tilde{D} – коэффициент диффузии, Ма – число Маха, Re – число Рейнольдса, Pe_т, Pe₁ – тепловое и диффузионное число Пекле, индекс "air" относится к параметрам для воздуха при нормальных условиях, $\tilde{\mu}_{si} = \mu_{si} / p_0$, $j = 1, 2 - \kappa_0$ эффициенты Ламе, $\tilde{u}_i = u_i/u_0$ и $\tilde{V}_{i,solid} = V_{i,solid}/u_0$, *i* = 1, 2, 3 – компоненты скорости газа и твердой фазы соответственно, $\tilde{p} = p/p_0$ – давление, $\tilde{x}_i = x_i/l_0$, $\tilde{t} = t/t_0$ – координаты и время, R_S – аналог числа Рейнольдса для твердой фазы. Система уравнений приводится ниже в безразмерных переменных (4), символ "тильда" опускается.

Базовые уравнения. Ниже приведены основные уравнения, используемые в работе.

Уравнения сохранения суммарной массы газовой и твердой фаз:

$$\frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \left(\chi \rho_g \mathbf{u} \right) = J_{S \to g}, \quad \frac{\partial (1 - \chi) \rho_S}{\partial t} = -J_{S \to g},$$
$$J_{S \to g} = \chi \left(1 - \chi \right) \rho_{1S} \rho_{1g} k \exp \left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1} \right).$$

Уравнения сохранения массы компонент O_2 , CO_2 , N_2 :

$$\frac{\partial \chi \rho_g C_1}{\partial t} + \nabla (\chi \rho_g C_1 \mathbf{u}) =$$

$$= \nabla \left(\frac{\chi}{\mathrm{Pe}_1} \rho_g \mathrm{D}_{\mathrm{mg}} \nabla C_1 \right) - \frac{M_{1g}}{M_S} J_{S \to g}, \qquad (5)$$

$$\frac{\partial \chi \rho_g C_3}{\partial t} + \nabla (\chi \rho_g C_3 \mathbf{u}) = \nabla \left(\frac{\chi}{\mathrm{Pe}_1} \rho_g \mathrm{D}_{\mathrm{mg}} \nabla C_3 \right),$$

$$C_2 = 1 - C_1 - C_3.$$

Компоненты тензора массовой дисперсии имеют следующий вид [7–11]:

$$D_{mg} = \begin{pmatrix} D_{1m} & 0 \\ 0 & D_{2m} \end{pmatrix}, \quad D_{1m} = D_m \left(\xi + \varphi_1 \left(\text{Pe}_{1m} \right) \right),$$
$$D_{2m} = D_m \left(\xi + \varphi_2 \left(\text{Pe}_{2m} \right) \right), \quad Pe_{1m} = \frac{|u|d_p}{D_m},$$
$$Pe_{2m} = \frac{|v|d_p}{D_m}, \quad C_1 = \rho_{1g}\rho_g^{-1}, \quad C_2 = \rho_{2g}\rho_g^{-1},$$
$$C_3 = \rho_{3g}\rho_g^{-1}, \quad \varphi_1 \left(\text{Pe}_{1m} \right) = \left(b_0 \text{Pe}_{1m} + b_1 \text{Pe}_{1m} \ln \text{Pe}_{1m} \right)$$
$$\varphi_2 \left(\text{Pe}_{2m} \right) = \left(b_0 \text{Pe}_{2m} + b_1 \text{Pe}_{2m} \ln \text{Pe}_{2m} \right).$$

Здесь b_0, b_1 — постоянные, ξ — коэффициент извилистости пор [8].

Уравнения сохранения массы компонент твердой фазы, включая диффузию оксида бария BaO, зависящую от концентрации титаната бария BaTiO₃ согласно кинетике синтеза (1):

$$\frac{\partial \rho_{1S}}{\partial t} = -J_{1S}, \quad \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} = -J_{2S}, \quad \frac{\partial \rho_{3S}}{\partial t} = \frac{M_{3S}}{M_{2S}} J_{2S} - \frac{M_{3S}}{M_{4S}} (J_{3S} + J_{4S}) J_{3S} + Ds_0 \exp(-\beta_D \rho_{5S}),$$

$$\frac{\partial \rho_{4S}}{\partial t} = -J_{3S} - J_{5S}, \quad \frac{\partial \rho_{5S}}{\partial t} = \frac{M_{5S}}{M_{4S}} (J_{3S} - J_{4S} + 2J_{5S}),$$

$$\frac{\partial \rho_{6S}}{\partial t} = \frac{M_{5S}}{M_{4S}} (J_{4S} - J_{5S}).$$
(6)

Здесь Ds_0 — коэффициент диффузии мигрирующей компоненты BaO, β_D — параметр, характеризующий зависимость диффузии от плотности титаната бария. Массовые потоки для компонент твердой фазы C, BaO, BaCO₃, TiO₂, BaTiO₃, Ba₂TiO₄ приводятся в [10, 11].

Уравнение движения газа в порах [2, 10]:

$$\frac{\partial \chi \rho_{g} \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla (\chi \rho_{g} \mathbf{u} \mathbf{u}) + \mathrm{Ma}^{-2} \nabla p = \mathrm{Re}^{-1} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}_{\mathrm{V}},$$

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \bigg[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{T} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \bigg],$$
(7)

где слагаемое распределенного сопротивления газа в порах $\mathbf{S}_{\mathbf{V}}$ имеет вид

$$(\mathbf{S}_{\mathbf{V}})_j = -u_j \mathbf{\eta}_j, \ \mathbf{\eta}_j = \alpha_j |\mathbf{u}| + \varsigma_j, \ j = 1, 2, 3,$$

 u_j — компоненты скорости в декартовой системе координат, $p = \rho_g (1 + \beta T_g)$ — давление газовой фазы.

Уравнение движения твердой фазы запишем в простейшем случае, пренебрегая влиянием работы механических напряжений на поле температуры [12]:

$$\frac{\partial (1-\chi) \rho_{S} V_{solid}}{\partial t} + \nabla ((1-\chi) \rho_{S} V_{solid} V_{solid}) = \mathbf{R}_{S}^{-1} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \qquad (8)$$
$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = 2\mu_{S1} \boldsymbol{\varepsilon}_{ij} + \delta_{ij} \left(\mu_{a} K \boldsymbol{\omega} \mu_{S}^{-1} - K \boldsymbol{\omega} \right),$$

где V_{solid} – скорость перемещения твердой фазы.

4

Уравнение баланса тепла в газовой фазе, включающее тепловую дисперсию [11]:

$$\rho_{g}c_{pg}\chi\left(\frac{\partial T_{g}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_{g}\right) + c_{g}T_{g}J_{S \to g} =$$

$$= \nabla \cdot \left(\chi \frac{\mathbf{D}_{\mathrm{Tg}}}{Pe_{Tg}} \nabla T_{g}\right) - \kappa (T_{g} - T_{S}) + Q_{r}, \qquad (9)$$

$$Q_{r} = QJ_{S \to g}.$$

В правой части уравнения (9) Q_r — тепловой поток химического превращения. Тензор тепловой дисперсии [6, 10] учитывает продольную и

поперечную дисперсию:
$$\mathbf{D}_{Tg} = \begin{pmatrix} \lambda_{1g} & 0\\ 0 & \lambda_{2g} \end{pmatrix}$$
, где
 $\lambda_{1g} = \lambda_g \left(\xi + \varphi_1 \left(\mathrm{Pe}_{1t} \right) \right), \lambda_{2g} = \lambda_g \left(\xi + \varphi_2 \left(\mathrm{Pe}_{2t} \right) \right).$

Уравнение баланса тепла в твердой фазе:

$$\rho_{S}c_{S}(1-\chi)\left(\frac{\partial T_{S}}{\partial t}+V_{solid}\cdot\nabla T_{S}\right)-c_{S}T_{S}J_{S\to g} =$$

$$=\nabla\cdot\left((1-\chi)\frac{\lambda_{S}}{\operatorname{Pe}_{T_{S}}}\nabla T_{S}\right)+\kappa\left(T_{g}-T_{S}\right)+Q_{r}.$$
(10)

Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами в (9), (10) описывается с помощью фор-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 5 2021



Рис. 1. Схема реактора синтеза. Показаны холодная область (1), фронт горения (2) и горячая область (3), фронт горения движется снизу вверх, кислород поступает снизу (рис. 1а). Температура газовой фазы $T_g(t, x_j, r)$ (рис. 1б) и твердой фазы $T_S(t, x_j, r)$ (рис. 1в) в момент времени t = 0.3 при коэффициенте расширения $K_{\alpha} = 1$.

мулы Левека [2, 22], $\kappa = \kappa_0 \left(1 + \operatorname{Re}_{loc}^{0.3} \operatorname{Pe}_{Tloc}^{0.3}\right)$, где $\operatorname{Re}_{loc} = \operatorname{Re} |\mathbf{u}| \rho_g$, $\operatorname{Pe}_{Tloc} = \operatorname{Pe}_T |\mathbf{u}| \rho_g$ — локальные числа Рейнольдса и Пекле [2].

Граничные и начальные условия. Ставятся следующие соотношения в осесимметричном реакторе (рис. 1), состоящем из внешней зоны *I*: 0 < x < L, 1 - d < r < 1, в которую поступает поток смеси кислорода и азота, а также пористой зоны *2*: 0 < x < L, 0 < r < 1 - d, которая является двухфазной средой реагентов, продуктов газа и мелкодисперсных частиц реагентов и продуктов синтеза, $\partial/\partial n$ обозначает производную по нормали.

Граничные условия на входе x = 0 в зоны реактора:

$$t > 0; \ x = 0; \ 1 - d < r < 1: u = u_{in}, \ v = 0,$$

$$p = p_{in}, \ \frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_f(t), \ \frac{\partial \rho_g C_1}{\partial n} = -0.27O_{2f},$$

$$\frac{\partial \rho_g C_3}{\partial n} = -0.73O_{2f}, \ \frac{\partial C_2}{\partial n} = 0, \ t > 0; \ x = 0;$$

$$0 < r < 1 - d, \ u = 0, \ v = 0, \ p = p_{in},$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_f(t), \ \frac{\partial T_S}{\partial n} = -q_f(t), \ \frac{\partial \rho_g C_1}{\partial n} = -0.27O_{2f},$$

$$\frac{\partial \rho_g C_3}{\partial n} = -0.73O_{2f}, \ \frac{\partial C_2}{\partial n} = 0, \ \frac{\partial \rho_{jS}}{\partial n} = 0, \ j = 1, \dots, 6.$$

Граничные условия на выходе x = L из зон реактора:

$$t > 0; \quad x = L; \quad 0 < r < 1: \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad v = 0, \quad p = p_{ex},$$
$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_g \right), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_S \right),$$
$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Граничные условия на наружной стенке реактора r = 1:

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_g \right), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_S \right), \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0,$$
$$i = 1, 2, 3, \ u = 0, \quad v = 0.$$

Граничные условия на оси симметрии реактора:

$$t > 0, r = 0 : v = 0, \frac{\partial T_g}{\partial n} = 0,$$

 $\frac{\partial T_s}{\partial n} = 0, \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, i = 1, 2, 3.$

Граничное условие на внутренней границе r = 1 - d:

$$t > 0; \ 0 < x < L; \ r = 1 - d : T_s = T_g.$$

Начальные условия t = 0:

$$t = 0; \quad 0 < x < L; \quad 0 < r < 1 : u = 0,$$

$$v = 0, \quad C_1 = C_1^0, \quad C_2 = 0, \quad C_3 = C_3^0, \quad T_g = T^0,$$

$$t = 0; \quad 0 < x < L; \quad 0 < r < 1 - d : \quad T_S = T^0,$$

$$\rho_{jS} = \rho_{jS}^0 \quad j = 1, \dots, 6,$$

где верхний индекс "ноль" относится к значению переменной в начальный момент времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование синтеза титаната бария в реакторе с порами микронного размера проведено при следующих безразмерных параметрах [10, 11]: L = 3, d = 0.2, $Q_f = 10-500$, $t_{init} = 0.25-0.5$, Ma = 0.2, $\alpha_j = 0$, $\zeta_j = 50$, $\beta \approx 0.075-0.1$, $Q_1 = 60$, $Q_2 = -6$, $\chi_0 = 0.05-0.6$, $R_S = 10^{-3}$, $k_1 = 0.0023$, $k_2 = 0.5$, $k_3 = 0.01$, $Ds_0 = 0.1$, $\beta_D = 0.092$, Re = 0.24, Pe_{Ts} = 0.2, Pe_{Ts} = 0.6, $\kappa_0 = 1200$, $\zeta_p = 3.6 \times 10^{-4}$, K = 56.4.

Здесь t_{init} – продолжительность инициации горения. Инициация горения производится тепловым потоком $q_f(t)$, $q_f(t) = Q_f$, $0 \le t \le t_{init}$; $q_f(t) = 0$, $t \ge t_{init}$. Задавался поток кислорода $O_{2f} = 100$, поступающий с входного сечения пористого образца углерода (рис. 1а).

Расчеты тепловой дисперсии проведены при диаметре частиц $d_p = 3 \times 10^{-4}$ м для начальной пористости $\chi_0 = 0.2$ и 0.6 при следующих начальных условиях: $T^0 = 0$, $\rho_{1g}^0 = 0.27\chi_0$, $\rho_{2g}^0 = 0$, $\rho_{3g}^0 = 0.73\chi_0$, $\rho_{1S}^0 = (1 - \chi_0)$, $\rho_{2S}^0 = 16.47(1 - \chi_0)$, $\rho_{3S}^0 = 0$, $\rho_{4S}^0 = 5.7(1 - \chi_0)$, $\rho_{5S}^0 = 0$, $\rho_{6S}^0 = 0.08(1 - \chi_0)$, где числовые множители при χ_0 и $(1 - \chi_0)$ равны отношению молярной массы соответствующих компонент к молярной массе углерода. Горение инициировалось потоком тепла на входе в реактор $Q_f = 500$, $t_{init} = 0.5$.

В работе анализируются процессы синтеза титаната бария в осесимметричном реакторе (рис. 1). В начальный момент времени заданы следующие коэффициенты расширения:

 $t = 0: \overline{\alpha}_{lS} = \alpha_{lS}^{0}, l = 1,...,6, \alpha_{1S}^{0} = 0.018, \alpha_{2S}^{0} = 0.653/K_{\alpha}, \alpha_{3S}^{0} = 2.915/K_{\alpha}, \alpha_{4S}^{0} = 0.295/K_{\alpha}, \alpha_{5S}^{0} = 2 \times 10^{-3}, \alpha_{6S}^{0} = 4 \times 10^{-3},$ где α_{lS}^{0} – начальные ко-эффициенты концентрационного расширения, K_{α} – параметр, характеризующий величину начальных коэффициентов расширения.

Расчеты при нулевых начальных величинах концентрационного расширения газовых компонент $\alpha_{1g}^0 = \alpha_{2g}^0 = \alpha_{3g}^0 = 0$ для начальной пористости $\chi_0 = 0.6$, $K_{\alpha} = 1,3,6$, представлены на рис. 1–

8, результаты при $\alpha_{1g}^0 = 6.6 \times 10^{-4}$, $\alpha_{2g}^0 = 0.012$, $\alpha^0_{_{3g}}=7.1\!\times\!10^{^{-5}}$ для начальной пористости $\chi_0=0.2,$ $K_{\alpha} = 1$, приведены на рис. 9, 10. Коэффициент температурного расширения $\alpha_T = \alpha_T^0 = 5 \times 10^{-5}$ пред-полагался постоянным. Результаты расчетов осесимметричной нестационарной модели горения пористого углерода в осесимметричном реакторе на рис. 1 демонстрируют движение волны горения при заданном теплообмене между газом и твердой фазой к₀. Как видно из рис. 16 и 1в, температура газовой и твердой фаз существенно различна. В силу большей температуропроводности компонент твердой фазы происходит более быстрый рост T_S в сравнении с T_g . Молекулярная диффузия и тепловая дисперсия приводят к расширению области нагрева в газе в большей степени, чем в твердой фазе. Влияние $K_{lpha}=1$ на температуру газа (рис. 1б) и твердой фазы (рис. 1в) указывает на существенную неравномерность распределения температуры в зоне реактора. На начальных временах работы реактора максимальная величина температуры достигается вблизи границы газа с пористой зоной реактора 0 < x < L, r = 1 - d, однако на больших временах максимум температуры газа и твердой фазы смещается к оси симметрии (рис. 1а).

Влияние переменной пористости на синтез титаната бария иллюстрируется на рис. 2-5. На рис. 2 сравниваются распределения плотности титаната бария в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6$, 3 и 1 (рис. 2а, 2б и 2в соответственно). Можно отметить увеличение зоны равномерного распределения плотности BaTiO₃ при K_{α} = 1. На большом времени моделирования плотность отрезке ВаТіО₃ примерно на 30% больше при малом расширении $K_{\alpha} = 6$ в сравнении с $K_{\alpha} = 1$. Это можно объяснить увеличением удельного объема $1 - \gamma$ твердой фазы при соответствующем уменьшении удельного объема χ газовой фазы. На рис. 3 сравниваются распределения плотности оксида бария в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6, 3$ и 1 (рис. 3а, 36 и 3в соответственно). На рис. 4 сопоставляются распределения плотности оксида титана в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6, 3$ и 1 (рис. 4а, 4б и 4в соответственно). Изменение пористости $\chi(t, x, r)$ показано в момент времени t = 0.5 на рис. 5 для $K_{\alpha} = 6$, 3 и 1 (рис. 5а, 5б и 5в соответственно). Область с наибольшей пористостью расположена вблизи оси симметрии. Минимальные величины пористости равны 0.49, 0.47 и 0.36 соответственно для коэффициентов расширения $K_{\alpha} = 6, 3$ и 1.

Влияние параметра $K_{\alpha} = 6, 3$ и 1 на распределение плотности продукта $\rho_{5s}(t, x, r)$, плотности реагентов синтеза $\rho_{2s}(t, x, r)$, $\rho_{3s}(t, x, r)$, $\rho_{4s}(t, x, r)$ (рис. 2–4) и пористости $\chi(t, x, r)$ (рис. 5) указывает на существенную неравномерность распределе-



Рис. 2. Плотность титаната бария $\rho_{5s}(t, x, r)$ в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6$ (a), 3 (б) и 1 (в).



Рис. 3. Плотность оксида бария $\rho_{3s}(t, x, r)$ в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6$ (a), 3 (б) и 1 (в).

ния указанных величин поперек пористой зоны реактора. Наиболее интенсивно химические реакции протекают в наиболее прогретой области, которая мигрирует со временем от границы пористой зоны 0 < x < L, r = 1 - d вдоль оси реактора к области, расположенной вблизи оси симметрии 0 < x < L, r = 0. Неравномерность распределения реагентов влияет на распределение плотности титаната бария на больших временах синтеза. Динамика синтеза представлена на рис. 6-8 при различных коэффициентах концентрационного расширения. С ростом объемного расширения температура газа и твердой фазы повышается (рис. 6). Сопоставляя рис. 16 и 1в, а также рис. ба и 6б, можно отметить более высокую температуру твердых частиц в сравнении с температурой газовой смеси ввиду больших величин коэффициента температуропроводности в твердой фазе.

Пары кривых (1, 5), (2, 6), (3, 7) и (4, 8) на рис. 6 относятся к изменению температуры со временем в точках с координатами (0, 0.5), (0.15, 0.5), (0.375,0.5) и (0.75,0.5) соответственно. Сравнение динамики температуры газа $T_g(t, x_j, 0.5)$ (рис. 6а) и температуры твердой фазы $T_S(t, x_j, 0.5)$ (рис. 6б) в контрольных точках сечения реактора 0 < x < L, r = 0.5 указывает на увеличение температуры газа и твердой фазы с увеличением коэффициентов концентрационного расширения и объясняется уменьшением удельного объема газа



Рис. 4. Плотность оксида титана $\rho_{2s}(t, x, r)$ в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6$ (a), 3 (б) и 1 (в).



Рис. 5. Распределение пористости $\chi(t, x, r)$ в момент времени t = 0.5 для $K_{\alpha} = 6$ (a), 3 (б) и 1 (в).

и соответствующим увеличением удельного объема твердой фазы при уменьшении пористости. Это заключение демонстрируется сплошными кривыми и точками на рис. ба и бб. Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам концентрационного расширения $K_{\alpha} = 1$ и б.

Из зависимостей от времени пористости в контрольных точках с координатами (0, 0.5), (0.15, 0.5), (0.75, 0.5), (1.5, 0.5), (2.25, 0.5), (3, 0.5) на рис. 7 можно видеть динамику уменьшения пористости с ростом концентрационного расширения. Расчеты показали, что в среднем по поперечному сечению при $K_{\alpha} = 6$ пористость уменьшается от начальной величины 0.6 до 0.46, в то

время как при $K_{\alpha} = 1$ пористость уменьшается от 0.6 до 0.23. Данные на рис. 7а и 76 иллюстрируют неравномерность изменения пористости в зависимости от радиальной координаты. Приведена динамика пористости $\chi(t, x_j, 0.25)$ и $\chi(t, x_j, 0.5)$ в контрольных точках ($x_j, 0.25$) и $\chi(t, x_j, 0.5)$. Пары кривых (1, 4), (2, 5) и (3, 6) иллюстрируют изменение пористости от времени в точках с координатами (0,0.5), (0.15,0.5) и (0.75,0.5) соответственно. Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам $K_{\alpha} = 1$ и 6.

Данные на рис. 8 иллюстрируют влияние концентрационного расширения на динамику распреМАРКОВ



Puc. 6. Динамика температуры газа $T_g(t, x_j, 0.5)$ (a) и температуры твердой фазы $T_S(t, x_j, 0.5)$ (b) для $x_1 = 0$, $x_2 = 0.15$, $x_3 = 0.375$, $x_4 = 0.75$. Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам концентрационного расширения $K_{\alpha} = 1$ и 6. Пары кривых (1, 5), (2, 6), (3, 7) и (4, 8) относятся к изменению температуры со временем в точках с координатами (0,0.5), (0.15,0.5), (0.375,0.5) и (0.75,0.5) соответственно.



Рис. 7. Динамика пористости $\chi(t, x_j, 0.25)$ (a) и $\chi(t, x_j, 0.5)$ (б) в контрольных точках ($x_j, 0.25$) и ($x_j, 0.5$). Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам $K_{\alpha} = 1$ и 6. Пары кривых (1, 4), (2, 5) и (3, 6) иллюстрируют изменение пористости со временем в точках с координатами (0, 0.5), (0.15, 0.5) и (0.75, 0.5) соответственно.

деление плотности реагента синтеза $\tilde{\rho}_{3S}(t, x_j, r_0)$ (рис. 8а) и плотности продукта $\tilde{\rho}_{5S}(t, x_j, r_0)$ (рис. 8б). Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам концентрационного расширения $K_{\alpha} = 1$ и 6. Можно отметить уменьшение плотности реагента и продукта на больших временах (близких к времени выхода на стационарный режим работы реактора) с уменьшением пористости. Этот вывод можно объяснить увеличением иористости, ср. пары кривых (1, 4), (2, 5) и (3, 6), показывающие изменение плотности реагента и продукта со временем в точках с координатами (0,0.5), (0.15, 0.5) и (0.75, 0.5) соответственно. На рис. 9 и 10 иллюстрируется динамика пористости и плотности титаната бария при начальной величине $\chi_0 = 0.2$ для $K_{\alpha} = 1$. На рис. 9а приведено распределение пористости от времени: $\chi(t, x_j, 0.25)$ – сплошные кривые и $\chi(t, x_j, 0.5), j = 1$, 2, 3 – точки. На рис. 9б показана динамика пористости $\chi(t, x, 0.4)$ – сплошные кривые и динамика плотности $\rho_{5s}(t, x, 0.4) \times 0.25$ титаната бария – точки. Кривые 1, 2 и 3 относятся к $x_1 = 0, x_2 = 0.1$, $x_3 = 0.625$ соответственно. Отметим неравномерность изменения пористости в сечениях r = 0.25и 0.5 (сплошные кривые и точки на рис. 9а) и волновой процесс изменения пористости и плотности титаната бария (рис. 9б), что указывает на су-



Puc. 8. Динамика плотности оксида бария $\rho_{3s}(t, x, r_0)$ (a) и титаната бария $\rho_{5s}(t, x_j, r_0)$ (б) в контрольных точках с координатами (x_j, r_0) . Сплошные кривые и точки относятся соответственно к параметрам концентрационного расширения $K_{\alpha} = 1$ и 6. Пары кривых (1, 4), (2, 5) и (3, 6) показывают изменение плотности реагента и продукта со временем в точках с координатами (0,0.5), (0.15,0.5) и (0.75,0.5) соответственно.



Puc. 9. Распределение пористости от времени для $K_{\alpha} = 1$: (a) – динамика пористости $\chi(t, x_j, 0.25)$ (сплошные кривые) и $\chi(t, x_j, 0.5), j = 1, 2, 3$ (точки); (б) – динамика пористости $\chi(t, x, 0.4)$ (сплошные кривые) и динамика плотности $\rho_{5s}(t, x, 0.4) \times 0.25$ титаната бария (точки). Кривые *1*–*3* относятся к $x_1 = 0, x_2 = 0.1, x_3 = 0.625$ соответственно.

щественную температурную неравновесность в работе реактора.

На рис. 10 приведена динамика реагентов для $K_{\alpha} = 1$, показана плотность реагентов $\rho_{2s}(t, x, 0.4)$, $\rho_{4s}(t, x, 0.4)$ (рис. 10а) и $\rho_{3s}(t, x, 0.4)$, $\rho_{6s}(t, x, 0.4)$ (рис. 10б). Линии 1-3 иллюстрируют динамику плотности реагентов при $x_1 = 0$, $x_2 = 0.1$, $x_3 = 0.625$ соответственно. Можно видеть скорость расходования реагентов ВаСО₃ и TiO₂ согласно кинетике (1) при заданных начальных величинах концентраций этих компонентов (сплошные кривые и точки на рис. 10а). На рис. 10б показана динамика промежуточных реагентов: ВаО и Ва₂TiO₄. Можно отметить немонотонность изменения во вре-

мени плотности $\rho_{3s}(t, x, 0.4)$, обусловленную образованием и последующим расходом промежуточных реагентов, а также диффузией оксида бария, которая зависит от концентрации титаната бария.

Заметим, что моделирование проводилось при большой величине коэффициента межфазового обмена $\kappa_0 = 1200$. В наших расчетах при постоянной пористости [10] температуры газа и твердой фазы отличались незначительно при том же межфазовом теплообмене. Результаты данной работы позволяют утверждать существенное влияние переменной пористости на межфазовый теплообмен и динамику синтеза в рассматриваемом проточном реакторе.

МАРКОВ



Рис. 10. Динамика плотности реагентов для $K_{\alpha} = 1$: (a) $-\rho_{2s}(t, x, 0.4)$ (сплошные кривые), $\rho_{4s}(t, x, 0.4)$ (точки); (б) - $\rho_{3s}(t, x, 0.4)$ (сплошные кривые), $\rho_{6s}(t, x, 0.4)$ (точки). Кривые 1–3 относятся к $x_1 = 0, x_2 = 0.1, x_3 = 0.625$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование роли объемных изменений в кинетических закономерностях процесса синтеза титаната бария в осесимметричном реакторе с протоком [2] с применением двухтемпературной модели при тепловой и массовой дисперсии [10, 11]. Коэффициенты концентрационного расширения находятся в процессе распространения фронта горения в пористой зоне реактора в зависимости от кинетики синтеза титаната бария при заданных начальных величинах плотности реагентов в газовой и твердой фазе. Оценка объемных деформаций, возникающих вследствие изменения температуры и концентраций смеси реагентов и продуктов синтеза титаната бария методом CCSO, позволяет утверждать, что изменение температуры в процессе горения углерода существенно зависит от начального фазового состава и влияет на изменение массы продукта синтеза и времени протекания процесса. Проведенное моделирование синтеза показывает рост температуры обеих фаз с уменьшением пористости. Пористость неравномерно распределена в реакторе. Получены зависимости коэффициента пористости, температур и плотностей компонент синтеза от начальных коэффициентов теплового и концентрационного расширения.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А20-120011690135-5.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Aплощадь, м²
$$B_{lg} = \frac{Y_{lg}}{Y_{g,tot}}$$
мольные доли газовых ком-
понент $B_{jS} = \frac{Y_{jS}}{Y_{S,tot}}$ мольные доли компонент
твердой фазы

b_0, b_1	безразмерные константы зависимости тензоров дис- персии от локального числа Пекле
C_{j}	массовые доли газовых компонент, $j = 1, 2, 3$
c _p	характерная теплоемкость газовой фазы при постоян-
	ном давлении, $c_p = C_{p,air}$,
	Дж $\kappa \Gamma^{-1} \mathbf{K}^{-1}$
$\tilde{c}_S, \tilde{c}_{pg},$ $\tilde{c}_S = C_S / c_p \tilde{c}_{pg} = C_{pg} / c_p$	безразмерные теплоемкости твердой и газовой фазы
D_0	характерная величина коэф- фициента диффузии, равная
	$2 \times 10^{-5} \mathrm{m^2 c^{-1}}$
<i>Ď</i>	безразмерный коэффициент
-	диффузии, $\tilde{D} = D/D_0$
D_L, D_{Tr}	компоненты продольной и поперечной лисперсии
	массы, $M^2 c^{-1}$
D_{mg}	дисперсионный тензор диф-
.0	фузии массы, $M^2 c^{-1}$
D_{Tg}	дисперсионный тензор диф-
0	фузии тепла, Вт M^{-1} K^{-1}
d_p	диаметр частиц, м
I	единичный тензор
$J_{is}, i = 1,, 5$	массовые потоки синтеза
- 15,	BaTiO ₃ , кг m^{-2} c^{-1}
K	изотермический модуль все- стороннего сжатия, Па

ЭФФЕКТ ТЕПЛОВОГО И КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАСШИРЕНИЯ

K _α	параметр масштабирования коэффициентов концентра-	α_g
l.	ционного расширения	$\alpha_i, j =$
ĸ	Aррениуса с ⁻¹	J
I.	характерный размер, м	
л ₀ М.	характерная молярная масса.	
	кг мол ⁻¹	$\overline{\alpha}_{ig}, \overline{\alpha}_{iS}$
M_{1g}, M_{2g}, M_{3g}	молярные массы газовых	
-0 -0 -0	компонент, кг мол ⁻¹	β
$M_{iS}, i = 1, \dots 5$	молярные массы компонент	
	синтеза ВаТіО ₃ , кг мол ⁻¹	$F - \Sigma$
p_0	характерное давление, Па	$L - \sum_{k}$
p_g	давление газа, Па	ϵ_{ij}
Q	тепловой эффект химиче-	ς_j
	ской реакции, Дж кг ⁻¹	
Q_r	теплота химической реак-	
	ции, Вт м ⁻²	
$\mathbf{S}_{\mathbf{V}}$	слагаемое распределенного сопротивления газа в порах,	η_j
	Пам ⁻¹	
T_0	характерная температура, равная 1000 К	κ
T_g, T_S	температура газа и твердой фазы, К	$\tilde{\kappa} = \kappa t_0$
$ ilde{T}_g, ilde{T}_S$	безразмерная температура $T_{\sigma} = T_0 (1 + \beta \tilde{T}_{\sigma}),$	κ_0
	$T_S = T_0 \left(1 + \beta \tilde{T}_S \right)$	λ
t	время, с	, 0 0
t_0	характерное время, с	
ĩ	безразмерное время, $\tilde{t} = t/t_0$	$\tilde{\lambda}_{\sigma}, \tilde{\lambda}_{S}$
V	удельный объем, м ³ /кг	8' 5
$V_{i,solid}$	компоненты скорости твер-	
	дой фазы, м c^{-1}	
ρ_{lg}	молярные плотности компо-	μ
$I_{lg} = \frac{U}{M_{lg}}$	нент газовой фазы, мол м ⁻³	11 or 11
ρ_{jS}	молярные плотности компо-	μ_{S1}, μ_{S2}
$I_{jS} = \frac{1}{M_{jS}}$	нент твердой фазы, мол м ⁻³	<i>N</i>
$V = \sum_{i=1}^{3} V$	суммарная молярная плот-	$v_{lg} = -$
$\mathbf{I}_{g,tot} = \sum_{l=1}^{I} \mathbf{I}_{lg}$	ность газовой фазы, мол м ⁻³	
$V = \sum_{i=1}^{6} V$	суммарная молярная плот-	$v_{jS} = -$
$I_{S,tot} = \sum_{j=1}^{N} I_{jS}$	ность твердой фазы, мол м ⁻³	

$$\alpha_j, j = 1, 2,$$

3

$$\overline{\alpha}_{i\sigma}, \overline{\alpha}_{iS}$$

$$E = \sum_{k} \varepsilon_{kk}$$
$$\varepsilon_{ij}$$

$$\tilde{\kappa} = \kappa t_0 A / (c_p \rho_0 V)$$

$$v_{lg} = \frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}$$
$$v_{jS} = \frac{M_{jS}}{\rho_{jS}}$$

коэффициенты в формуле
распределенного сопротив-
ления пористости
$$\eta_j = \alpha_j |\mathbf{u}| + \zeta_j$$
, Па м⁻² с
безразмерные коэффици-
енты концентрационного
расширения
безразмерный параметр
энергии активации горения,
 $\beta = RT_0/E$
первый инвариант тензора
деформаций Коши
тензор деформаций
компоненты распределен-
ного сопротивления пори-
стости, $\eta_j = \alpha_j |\mathbf{u}| + \zeta_j, j = 1$,
2, 3, Па м⁻¹
распределенное сопротивле-
ние пористости, $\eta_j =$
 $= \alpha_j |\mathbf{u}| + \zeta_j, j = 1, 2, 3, Па м^{-1}$
коэффициент теплообмена,
Вт K⁻¹ м⁻²
безразмерный коэффициент

коэффициент температуропроводности газа, $M^2 c^{-1}$

размерный коэффициент в формуле Левека, $BT K^{-1} M^{-2}$ характерная величина коэффициента теплопроводности, $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06 \text{ Bt } \text{м}^{-1} \text{K}^{-1}$

безразмерные коэффициенты теплопроводности газовой и твердой фаз,

 $\tilde{\lambda}_{g} = \lambda_{air}/\lambda_{0}, \ \tilde{\lambda}_{S} = \lambda_{S}/\lambda_{0}$ коэффициент динамической вязкости газа, кг м $^{-1}$ с $^{-1}$ коэффициенты Ламе твердой фазы, Па молярный объем компонента газовой фазы, м³/моль

молярный объем компонента твердой фазы, м³/моль

r S

$\rho_{1g}, \rho_{2g}, \rho_{3g}$	массовые плотности компо-
	-3
	фазы, кг м
$\rho_g = \rho_{1g} + \rho_{2g} + \rho_{3g}$	суммарная плотность компо-
	нент газовой фазы, кг м ⁻³
$\rho_{1S}, \rho_{2S}, \rho_{3S}, \rho_{4S}, \rho_{5S}, \rho_{6S}$	массовые плотности компо- нент С, BaCO ₃ , BaO, TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ твердой
	фазы, кг м ⁻³
6	суммарная плотность компо-
$\rho_S = \sum_{j=1}^{N} \rho_{jS}$	нент твердой фазы, кг м ⁻³
$\rho_{tot} = \rho_g + \rho_S$	суммарная массовая плот-
	ность, кг м ⁻³
σ_{ij}	тензор напряжений в твердой фазе, Па
χ	коэффициент пористости
χ_0	начальная пористость
$\omega = \omega_T + \omega_g + \omega_S$	безразмерный суммарный коэффициент объемного расширения
ω_T	вклад в расширение измене- ния температуры
ω_g, ω_S	эффект концентрационного расширения компонентов газовой и твердой фазы
Ma	число Маха
Pe ₁	диффузионное число Пекле
Pe_{Tg}, Pe_{Ts}	тепловые числа Пекле для газовой и твердой фазы
Pe _{Tloc}	локальное число Пекле
Pe_{1t}, Pe_{2t}	локальные числа Пекле для продольной и поперечной дисперсии тепла
Re	число Рейнольдса
Re _{loc}	локальное число Рейнольдса
$\mathbf{R}_{S} = p_0 \left(\zeta_p \boldsymbol{\mu}_{S0} \right)^{-1}$	аналог числа Рейнольдса для твердой фазы

ИНДЕКСЫ

Нижние индексы

0	характерное значение переменной
air	воздух
g	газовая фаза
<i>i, j</i>	номера компонент
loc	локальное значение переменной

химическое превращение
твердая фаза

Т тепловой параметр

Верхние индексы

0	значение переменной в начальный
	момент времени

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Martirosyan K.S., Luss D.* Carbon combustion synthesis of complex oxides: Process demonstration and features // AIChE J. 2005. V. 51. № 10. P. 2801.
- 2. Марков А.А., Обосян М.А., Мартиросян К.С. Исследование синтеза ферритов за волной горения с применением моделей скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на поверхности пор твердой фазы // Физ.-хим. кинет. газов. дин. 2015. Т. 16. № 1. С. 1.
- 3. *Markov A.A., Filimonov I.A., Martirosyan K.S.* Modeling of submicron complex oxides synthesis // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 1. Р. 27. [*Марков А.А., Филимонов И.А., Мартиросян К.С.* Моделирование синтеза сложных оксидов субмикронной дисперсности // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 1. С. 31.]
- 4. *Fatehi M., Kaviany M.* Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. № 11. P. 2607.
- Oliveira A.A.M., Kaviany M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media // Prog. Energy Combust. Sci. 2001. V. 27. P. 523.
- Pereira F.M., Oliveira A.A.M., Fachini F.F. Theoretical analysis of ultra- lean premixed flames in porous inert media // J. Fluid Mech. 2010. V. 657. P. 285.
- Fatehi M., Kaviany M. Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. № 11. P. 2607.
- Delgado J.M.P.Q. Longitudinal and transverse dispersion in porous media // Chem. Eng. Res. Des. 2007. V. 85. P. 1245.
- 9. *Quintard M., Whitaker S.* Theoretical Analysis of Transport in Porous Media // Handbook of Heat Transfer in Porous Media / Eds. Hadim H., Vafai K. New York: Marcel Dekker, 2000. Ch. 1. P. 1.
- 10. *Markov A.A.* On Thermal and Mass Dispersion Effect on Barium Titanate Synthesis via CCSO // Phys.-Chem. Kinet. Gas Dyn. 2019. V. 20. № 4. P. 1.
- 11. Марков А.А. О влиянии тепловой и массовой дисперсии на синтез микронных частиц титаната бария // Вестн. Пермск. нац. исслед. политех. унив. Хим. технол. биотехнол. 2020. № 2. С. 160. https://doi.org/10.15593/2224-9400/2020.2.12
- 12. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Связанная модель спекания порошков системы Ті–ТіАІ₃ // Изв. Томск. политех. унив. 2009. Т. 314. № 2. С. 96.
- 13. *Князева А.Г.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Томск: Иван Федоров, 2014.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 5 2021

- De Leo C.T., Dannangoda G.C., Hobosyan M.A., Held J.T., Samghabadi F.S., Khodadadi M., Litvinov D., Mkhoyan K.A., Martirosyan. K.S. Carbon combustion synthesis of Janus-like particles of magnetoelectric cobalt ferrite and barium titanate // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5415.
- 15. Martirosyan K.S., Luss D. Carbon combustion synthesis of complex oxides: Process demonstration and features // AIChE J. 2005. V. 51. № 10. P. 2801.
- 16. *Brzozowski E., Sanchez J., Castro M.S.* BaCO₃–TiO₂ Solid State Reaction: A Kinetic Study // J. Mater. Synth. Process. 2002. V. 10. № 1. P. 1.
- 17. Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C. Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃. Part 1 Effect of the gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system $BaCO_3$ -TiO₂ // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 3041.

- Markov A.A. Jump-slip simulation technique for combustion in submicron tubes and submicron pores // Comput. Fluids. 2014. V. 99. P. 83.
- 19. Markov A.A., Hobosyan M.A., Martirosyan K.S. Ferrite Synthesis Simulation via Carbon Combustion using Slip, Temperature, and Concentration Gas Species Jump at Pore Surface // Phys.-Chem. Kinet. Gas Dyn. 2015. V. 16. № 1. P. 1.
- 20. Markov A.A., Hobosyan M.A., Martirosyan K.S. Simulation of heat and mass transfer in pores as applied to synthesis of magnesium–zinc and nickel–zinc ferrite nanoparticles // Nanomech. Sci. Technol.: Int. J. 2015. V. 6. № 3. P. 209.
- 21. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.
- 22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.