

© Гусаров В. В.*, Альмяшев В. И.*, Хабенский В. Б.**,
Бешта С. В.**, Грановский В. С.**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С СУММАРНЫМ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

* *Институт химии силикатов им. И. В. Гребениčkова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

** *Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский
технологический институт им. А. И. Александрова»,
Россия, 188540, Ленинградская область, Сосновый Бор*

Дано описание нового типа горения — горения материалов без нагревания окружающей среды. Проанализированы условия, при которых возможно протекание такого процесса. Показана роль микроструктуры материала в обеспечении такой возможности. На примере взаимодействия материала на основе оксидов железа и алюминия с расплавом Fe—Zr—O определены характеристики материала, при которых реализуется жидкофазное горение без повышения температуры расплава.

Введение. В работах [1—3] был описан частный случай взаимодействия оксидных материалов с расплавом, обладающим высокой восстановительной способностью. Изучение этого процесса представляло практический интерес для разработки так называемых жертвенных материалов пассивной системы безопасности ядерных реакторов [4, 5]. Было показано, что кинетика взаимодействия этих материалов с расплавом, имитирующим расплав активной зоны ядерного реактора, может быть описана в рамках теории горения [6]. При этом особенностью рассматриваемого процесса являлось то, что, несмотря на достаточно большой экзотермический эффект, характерный для реакции окисления компонентов расплава при их взаимодействии с некоторыми компонентами оксидного материала (горение), суммарный тепловой эффект взаимодействия расплава с материалом оказывался таким, что приводил к понижению температуры расплава. Так как горение материала происходило при взаимодействии с расплавом и образующиеся продукты реакции также были, по крайней мере частично, жидкофазными, то этот тип горения в соответствии с классификацией химических реакций, приведенной в работе [7], был описан как жидкофазное горение. В связи с тем что горение веществ без повышения температуры окружающей среды, в частности с суммарным эндотермическим эффектом, по-видимому, может реализоваться и при других типах химического взаимодействия твердых веществ с расплавами и, следовательно, может охватывать более широкий круг химических процессов и иметь более широкую область прикладного использования, является важным изучение механизма и анализ условий протекания таких процессов.

Физико-химическое моделирование и расчет. Схематически процесс взаимодействия материала с расплавом в режиме горения, т. е. при протекании на границе

контакта твердой и жидкой фаз экзотермической химической реакции, приводящей к повышению температуры на фронте взаимодействия и, следовательно, к увеличению скорости химической реакции, изображен на рис. 1. Лимитировать скорость горения (скорость продвижения фронта горения) может либо скорость прогрева материала до температуры, при которой активируется химическое взаимодействие, либо скорость подвода реагентов из жидкой фазы или отвода продуктов из зоны реакции, либо скорость самих химических реакций в зоне горения (рис. 1). Режимы горения, лимитируемые указанными процессами, описаны в многочисленных работах (например, [6, 8—13]). Общим для всех вариантов процесса горения является стационарное продвижение фронта горения (включая, как это принято в термодинамике неравновесных процессов, колебательный режим [14]) и повышение температуры окружающей среды вследствие экзотермичности процесса. Как указывалось выше, в некоторых случаях представляется важным осуществление химического взаимодействия материалов с расплавами с продвижением фронта взаимодействия, характерным для горения, но без повышения температуры окружающей среды.

Общим принципом горения материалов с суммарным эндотермическим эффектом является совмещение в области фронта горения двух процессов, одного — с выделением тепла ($\Delta H_{\text{экзо}}$), другого — с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{эндо}}$), так чтобы суммарный тепловой эффект удовлетворял условию

$$\Delta H_{\text{экзо}} + \Delta H_{\text{эндо}} > 0. \quad (1)$$

Если при этом, в силу кинетических причин экзотермический процесс несколько опережает эндотермический, то можно ожидать продвижения фронта взаимодействия материала с расплавом в режиме, характерном для горения. Важным условием реализации описанного процесса является обеспечение быстрого подвода реагентов и отвода продуктов. При взаимодействии материалов с расплавом это условие означает, что продукты химического взаимодействия должны находиться в жидком или дисперсном состоянии.

Перечисленные выше условия могут быть реализованы, например, в трехкомпонентной системе, изображенной на рис. 2, в области температуры T_0 . В этом случае материал, состоящий из компонентов А и В, находится в твердом состоянии, так как температура в системе (T_0) ниже температуры эвтектики: $T_0 < T_{e(A-B)}$ (рис. 2). Если при контакте расплава на основе компонента С при температуре T_0 с фазой А образуется твердый раствор $C_{1-x}A_x$ (рис. 2), который препятствует дальнейшему взаимодействию компонентов, то при контакте с фазой В образуется легкоплавкое соедине-

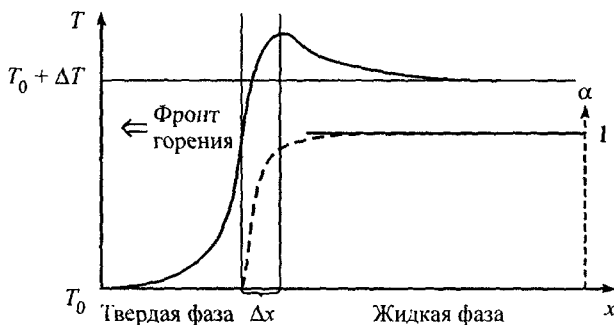


Рис. 1. Характерные для процесса горения изменения температуры и степени превращения реагентов (пунктирная линия) в области их активного взаимодействия (Δx) и в примыкающих к ней твердой и жидкой фазам.

T_0 — исходная температура материала; $T_0 + \Delta T$ — среднее значение температуры, до которой нагреваются компоненты материала при взаимодействии с расплавом, x — пространственная координата.

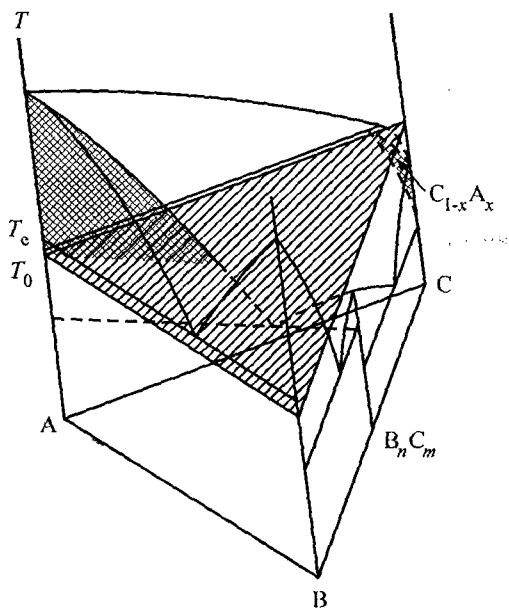


Рис. 2. Фазовая диаграмма гипотетической системы А—В—С, в которой может быть реализован режим горения без нагревания окружающей среды.

ние B_nC_m , переходящее в расплав и практически не препятствующее дальнейшему взаимодействию компонентов В и С. В тех случаях, когда реакция



является экзотермической и протекает быстро, а компонент А переходит в расплав по эвтектическому механизму с эндотермическим эффектом, причем относительно медленно, в зоне химического взаимодействия (рис. 3, а, область II) возможно локальное повышение температуры, которое и приводит к взаимодействию расплава с материалом в режиме горения. Переход компонента А в расплав, состоящий после протекания экзотермической реакции из компонентов B_nC_m и С, как указывалось выше, является эндотермическим процессом, поэтому в областях III и IV взаимодействия материала с расплавом происходит понижение температуры. При определенном соотношении компонентов А и В в материале будет выполняться условие (1) и общая температура в системе будет понижаться до исходного уровня или ниже (рис. 3, а). Отметим, что интегральное понижение температуры окружающей среды, т. е. в данном случае расплава, взаимодействующего с материалом, может быть частично обусловлено также потерями тепла на нагрев материала (отвод тепла из системы при этом не рассматривается).

Обеспечение необходимых для поддержания реакции (2) скоростей подвода реагентов (компонента С) и отвода из зоны реакции продуктов взаимодействия (в данном случае соединения B_nC_m) возможно не только при определенном уровне значений коэффициентов диффузии или других параметров, характеризующих подвижность указанных компонентов в расплаве (если они находятся в нем в виде дисперсной фазы), но и при определенном соотношении геометрических параметров, в частности при определенном отношении \bar{d} / \bar{l} (рис. 3, а). Это соотношение, в свою очередь, зависит от микроструктурных параметров материала и от соотношения скоростей продвижения фронта горения (фронта взаимодействия компонентов В и С) и перехода компонента А в расплав.

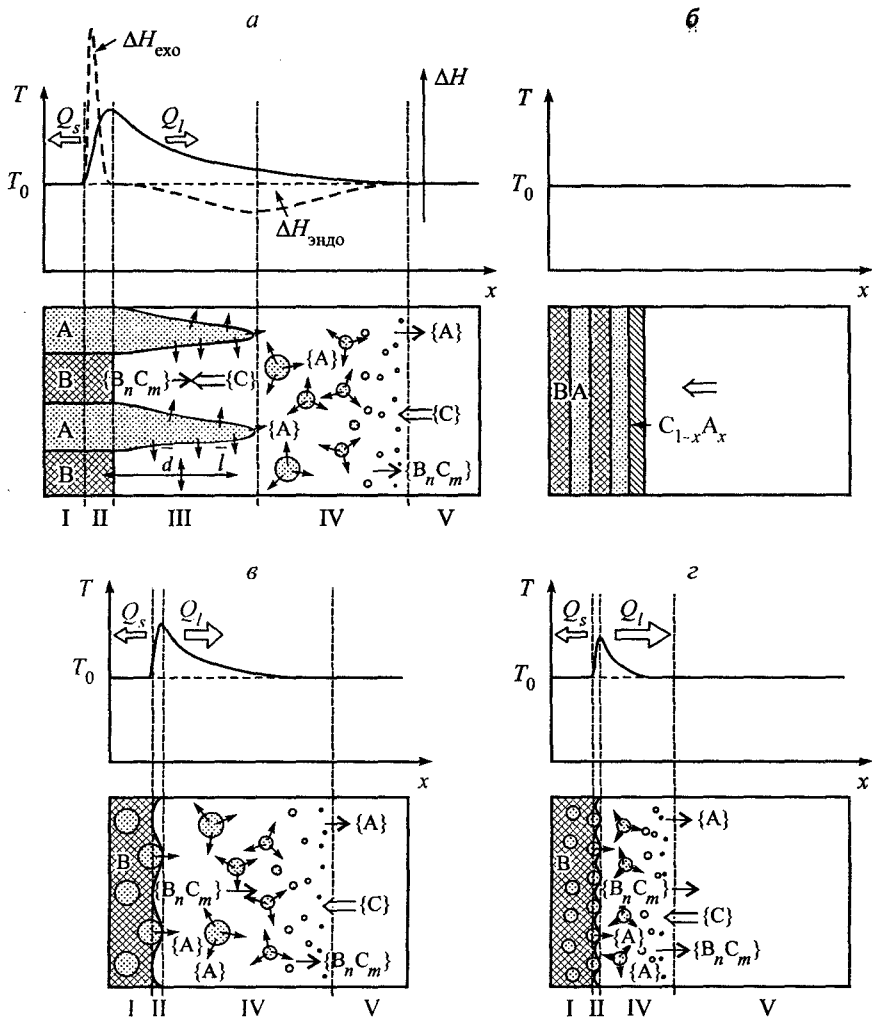


Рис 3. Возможные варианты взаимодействия материала с расплавом в зависимости от микроструктурных параметров материала.

a — компоненты А и В в равной степени доступны для реакции; *б* — возможно ограничение доступа к компоненту А; *в* и *г* — компонент А равномерно распределен в матрице В. I — исходный материал; II — зона химического взаимодействия с экзотермическим эффектом; III, IV — зоны взаимодействия с эндотермическим эффектом; V — исходный расплав. *d* — средняя ширина зоны растворения компонента В в материале, *l* — средняя динамическая глубина растворения компонента В в материале, Q_s — подвод тепла к материалу, Q_l — отвод тепла в расплав. \leftarrow — подвод компонентов расплава в зону взаимодействия; \rightarrow — отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия в расплав; \rightarrow — подвод компонентов из материала в зону взаимодействия; {...} — компонент.

Роль микроструктуры материала в обеспечении возможности протекания взаимодействия его с расплавом в режиме горения хорошо иллюстрируется примером, изображенным на рис. 3, б. В этом случае при том же соотношении долей компонентов А и В, что и для варианта, изображенного на рис. 3, а, расположение фаз относительно границы контакта с расплавом другое. Это приводит к образованию на границе материал—расплав твердого раствора $C_{1-x}A_x$, препятствующего взаимодействию компонентов материала и расплава.

В случае, когда соотношение долей компонентов А и В, обеспечивающее выполнение неравенства (1), в материале таково, что компонент А может быть распределен в виде включений в матрице на основе компонента В, зона взаимодействия III

вырождается, и за фронтом горения непосредственно будет следовать зона IV (рис. 3, в, з). Для такого варианта микроструктуры материала будет значительно облегчен подвод реагентов в зону реакции и отвод продуктов. В данном случае на ход взаимодействия материала с расплавом большое влияние будет оказывать размер частиц компонента А. При уменьшении размера частиц фазы А область, в которой происходит переход компонента А в расплав с эндотермическим эффектом, сужается, что приводит, с одной стороны, к облегчению массопереноса компонентов и, следовательно, к потенциальному увеличению скорости продвижения фронта горения, а с другой стороны, к понижению температуры в зоне экзотермического взаимодействия вследствие увеличения потока тепла, отводимого от фронта горения в расплав (рис. 3, з), т. е. к потенциальному понижению скорости распространения фронта горения.

Отметим, что экзотермическая реакция (2), так же как и эвтектическое взаимодействие компонента А с расплавом (рис. 2), приведены в качестве примера. Для реализации рассматриваемого типа горения могут быть использованы любые химические реакции, удовлетворяющие трем условиям: 1) реакции должны быть экзотермическими; 2) образующиеся продукты должны растворяться или/и диспергироваться в исходном расплаве в виде капель второй жидкости или частиц твердой фазы так, чтобы подвод компонентов расплава в зону реакции не был затруднен; 3) продукты реакций не должны препятствовать переходу других компонентов материала в расплав с эндотермическим эффектом. Кроме компонентов, взаимодействующих с расплавом с экзотермическим эффектом, в материале должны содержаться компоненты, удовлетворяющие следующим условиям: 1) они должны химически взаимодействовать с расплавом, плавиться, растворяться, испаряться, диспергироваться в расплаве, образуя двухфазную (многофазную) дисперсную среду, с эндотермическим эффектом; 2) скорость превращения этих компонентов должна быть меньше скорости взаимодействия компонентов с расплавом, происходящего с экзотермическим эффектом, настолько, чтобы на фронте взаимодействия существовало локальное повышение температуры, обеспечивающее режим горения материала; 3) описываемые компоненты или продукты их взаимодействия с расплавом должны растворяться, диспергироваться или выделяться из расплава, обеспечивая достаточную скорость отвода продуктов взаимодействия и подвода реагентов к фронту горения.

В тех случаях, когда компоненты материала удовлетворяют перечисленным выше условиям, взаимодействие материала с расплавом будет проходить по механизму горения, т. е. с повышением температуры в зоне реакции и характерным для горения продвижением фронта реакции, но суммарный тепловой эффект всех процессов при этом может быть нулевым или эндотермическим.

Проведенный анализ условий протекания описанных выше процессов показал, что возможности для реализации процесса горения материалов с суммарным эндотермическим эффектом значительно шире, чем рассмотренные в работах [1—3].

В общем случае фазы А и В, из которых состоит материал, могут быть сложными веществами. Расплав также может состоять из нескольких компонентов, но, как следует из приведенного выше анализа, должен содержать по крайней мере одно вещество С, взаимодействующее, например, с фазой В с экзотермическим эффектом,



Здесь P_i ($i = 1, \dots, k$) — продукты реакции (3), a_i ($i = 1, \dots, k$) — стехиометрические коэффициенты реакции (3), в частном случае ($i = 1$), это может быть один продукт, как в реакции (2).

Эндотермическое превращение с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{тдо}}$ связано с переходом вещества А в расплав (плавление), в газовую фазу (испарение) и возможным протече-

канием в расплаве химических реакций между компонентами расплава, в число которых входят и продукты реакции (3), и компонентами вещества А, перешедшими в жидкое состояние. С учетом перечисленных процессов суммарное превращение вещества А, имеющее эндотермический эффект $\Delta H_{\text{эндо}}$, условно можно записать в виде



где нижние индексы показывают агрегатные состояния фаз — твердое и жидкое (газообразное), в которых находятся компоненты вещества А до и после его взаимодействия с расплавом.

В качестве граничной поверхности взаимодействия материала с расплавом можно с определенной степенью условности принять границу между областями I и II (рис. 3), отвечающую температуре эвтектики системы А—В (рис. 2). Продвижение фронта взаимодействия может быть описано системой уравнений тепло- и массопереноса с учетом химических реакций (3), фазовых превращений (4) и соответствующих им тепловых эффектов [15], как это было осуществлено, например, в работе [1].

Следует отметить, что использование представлений об узких зонах реакции, развитое Я. Б. Зельдовичем [16, 17] в теории распространения пламени и позволившее получить приближенное аналитическое решение для скорости горения, в данном случае невозможно прежде всего из-за принципиальной растянутости процесса жидкофазного горения материалов с суммарным эндотермическим эффектом по координате, параллельной направлению движения фронта горения (рис. 3). В связи с этим для рассматриваемого случая горения материала необходимо либо развить новые подходы к поиску аналитического решения, либо использовать численные методы решения системы нелинейных дифференциальных уравнений с подвижной границей. Как было показано в работе [18], перспективным в данном случае является использование метода клеточных автоматов.

В соответствии с описанной выше физико-химической моделью процесса проведены численные расчеты взаимодействия материала на основе системы FeO—Al₂O₃ и расплава на основе системы Fe—Zr—O. При этом температура расплава принималась равной 1800 °С, а температура материала варьировалась от 200 °С до температуры, равной температуре расплава. Результаты расчета в виде зависимости области реализации жидкофазного горения материала без повышения температуры расплава от состава материала и условий процесса приведены на рис. 4.

Обсуждение результатов. Анализ результатов расчета взаимодействия материала на основе оксидов FeO и Al₂O₃ с расплавом на основе системы Fe—Zr—O, приведенных на рис. 4, показывает, что при определенных соотношениях компонентов и значениях исходных температур материала и расплава возможно протекание взаимодействия твердой и жидкой фаз в режиме, характерном для горения, т. е. проходящим с выделением тепла вследствие экзотермической окислительно-восстановительной реакции оксида железа с цирконием на границе контакта материал—расплав и, следовательно, с локальным повышением температуры. Вместе с тем вследствие эндотермичности процесса плавления оксида алюминия общий тепловой эффект взаимодействия материала с расплавом при $x_{\text{FeO}} < 0.13$ мол. дол. будет эндотермическим (рис. 4). Так как при определенных размерах частиц оксида алюминия его расплавление будет протекать более медленно, чем экзотермическая химическая реакция восстановления ионов железа цирконием, то фронт взаимодействия материала с расплавом при этом растянется по толщине и вследствие этого произойдет пространственное разделение процессов, различных по знаку теплового эффекта (рис. 3, а), что в совокупности с их суммарным эндотермическим тепловым эффектом создаст условия для реализации процесса жидкофазного горения материала с общим эндотермическим эффектом. Если материал и расплав в исходном состоянии находятся при разных температурах, то, как следует из результатов расчета, приведенных

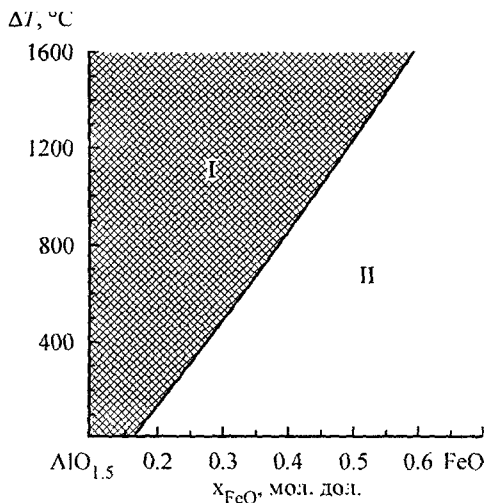


Рис. 4. Влияние состава и исходной температуры материала на возможность его взаимодействия с расплавом в двух режимах горения.

Без разогрева расплава (область I), с повышением температуры расплава (область II). ΔT — то же, что и на рис. 1.

на рис. 4, область составов материала, в которой возможен процесс жидкофазного горения без повышения температуры расплава, значительно расширяется. Отметим, что экспериментальные исследования по взаимодействию материала, близкого по составу к рассматриваемому с U—Zr-содержащими расплавами [1—2], также подтверждают справедливость вывода о возможности протекания процесса жидкофазного горения без повышения температуры расплава.

Заключение. Теоретически показано, что вследствие протекания нескольких процессов, инициирующих друг друга, тепловой эффект которых в зоне реакции различается по знаку, общий тепловой эффект может оказаться эндотермическим, однако реакция протекает в режиме горения.

Выводы, сделанные на основании физико-химического анализа процесса жидкофазного горения материалов, подтверждены расчетами на примере системы «расплав на основе системы Fe—Zr—O—материал, состоящий из смеси оксидов железа и алюминия». Показано, что даже в случае одинаковой температуры материала и расплава суммарный эффект в зоне реакции будет оставаться эндотермическим вплоть до 0.13 мол. дол. FeO. Учет количества теплоты, которое необходимо затратить на разогрев материала до температуры расплава, существенно расширяет область составов, в которой возможно протекание процесса жидкофазного горения без повышения температуры расплава.

Обнаруженная принципиальная возможность жидкофазного горения материалов без повышения температуры окружающей среды имеет экспериментальное подтверждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-49971).

Список литературы

1. Гусаров В. В., Бешта С. В., Хабенский В. Б., Грановский В. С., Альмяшев В. И., Витоль С. А., Крушинов Е. В. Кинетика и механизм химического взаимодействия жертвенного материала системы безопасности атомных электростанций с расплавом активной зоны ядерного реактора // Тр. Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка, ИСМАН, 2002. С. 99–103.
2. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 1. С. 71—90.
3. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Взаимодействие материала на основе оксидов алюминия и железа с расплавом сталей // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 4. С. 541—548.
4. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Столярова В. Л., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С., Анискевич Ю. П., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Саенко И. В., Сергеев Е. Д., Петров В. В., Тихомиров В. А., Мигаль В. П., Можжегерин В. А., Сакулин В. Я., Повиков А. Н., Салагина Г. П., Штерн Е. А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2212719. Приоритет от 12.10.2001. Дата публикации 20.06.2003.
5. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора // Рос. хим. ж. 2005. Т. 49. № 4. С. 42—53.
6. Зельдович Я. Б. Горение углерода. М.; Л.: Наука, 1949.
7. Гусаров В. В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959—1964.
8. Блинов В. И., Худяков Г. Н. Диффузионное горение жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1961. 208 с.
9. Вильямс Ф. А. Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
10. Williams F. A. Theory of combustion in laminar flows // Ann. Rev. Fluid Mech. 1971. V. 3. P. 171—188.
11. Нохал П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 318 с.
12. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвеладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 490 с.
14. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
15. Лыков А. В. Теплообмен. Справочник. М.: Энергия, 1978. 480 с.
16. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. К теории равномерного распространения пламени // ДАН СССР. 1938. Т. 19. С. 693—798.
17. Зельдович Я. Б. К теории распространения пламени // ЖФХ. 1948. Т. 22. № 1. С. 27.
18. Альмяшев В. И., Бешта С. В., Грановский В. С., Гусаров В. В. Применение метода конечных автоматов для кинетического анализа химического взаимодействия материалов с расплавами // Тр. научно-практ. совещ. «Компьютерное моделирование при оптимизации технологических процессов электротермических производств». СПб. ИТИ (Технологический университет), 2000. С. 39—56.