УДК 620.91
П 20

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ІНІЦІЮВАННЯ РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ МЕТАЛІВ

В. М. Патлайчук, канд. техн. наук, доц.
Національний університет кораблебудування, м. Миколаїв

Анотація. Розглянуті питання ініціювання хімічних реакцій горіння лужних металів у закритому об'ємі в середовищі газоподібного окиснювача. Наведена математична модель, яка дозволяє визначати температурне поле, теплові потоки, масу і габарити термітних зарядів, достатніх для забезпечення стійкого горіння лужного металу після його початкового плавлення й розігріву.
Ключові слова: джерело енергії, лужні метали, хімічний реактор, теплова енергія, реакції окиснення.

Аннотация. Рассмотрены вопросы инициирования химических реакций горения щелочных металлов в закрытом объеме в среде газообразного окислителя. Приведена математическая модель, позволяющая определять температурное поле, тепловые потоки, массу и габариты термитных зарядов, достаточных для обеспечения устойчивого горения щелочного металла после его начального плавления и разогрева.
Ключевые слова: источник энергии, щелочные металлы, химический реактор, тепловая энергия, реакции окисления.

Abstract. The issues of initiation of chemical combustion of alkali metals in closed volume in the medium of a gaseous oxidant are considered. A mathematical model that allows to determine the temperature, heat flow, mass and dimensions of thermite charges is developed.
Keywords: energy source, alkali metals, chemical reactor, heat energy, oxidation.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

До одного з конструктивних заходів, що гарантують безпечну експлуатацію підводних технічних засобів, належить розробка надійної системи життєзабезпечення, складовим елементом якої є джерело енергії. Перспективним є створення автономних джерел теплової енергії на основі різних типів екзотермічних хімічних реакцій, з яких найбільш значними щодо теплового ефекту та найбільш прийнятними для практичної реалізації є реакції взаємодії ряду лужних і лужноземельних металів (літій, натрій, кальцій) з газоподібними галогеновими сполуками (хладони, шестифториста сірка). Джерела енергії цього типу цілком автономні. Відсутність якихнебудь шкідливих впливів на навколишнє середовище визначає їхню екологічну чистоту.

Вирішення практичних питань створення джерел енергії на основі окиснення металів обумовлює необхідність детального дослідження процесів ініціювання цих реакцій.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Розробкою джерел енергії даного типу займається ряд учених у США, Росії, Україні та інших країнах. В останніх публікаціях з цієї тематики розглядаються питання розробки математичної моделі горіння рідкого металу при інжекції окиснювача як на його поверхню, так і в його об'єм [4, 6]; аналізуються можливості практичної організації регульованого спалення металів, зокрема чимало уваги приділяється подоланню негативного впливу на цей процес тугоплавких оксидів, які утворюються протягом нього [5, 7]; розглядається можливість застосування різноманітних інгредієнтів (як металів, так і газів) [7]; наводяться результати конструювання джерел енергії даного типу [2, 3].

Незважаючи на це, процес дослідження не можна визнати повним і завершеним.

МЕТА РОБОТИ — моделювання процесів ініціювання реакцій горіння лужних металів у закритому об’ємі в середовищі газоподібного окиснювача.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Горіння лужних і лужноземельних металів доцільно проводити в замкнутому об'ємі з дозованою подачею в нього окиснювача. Для початку хімічної реакції реагенти повинні бути нагріті до певної температури (температури запалення). Забезпечити це призначена система початкового розігріву хімічного реактора, яка входить у склад джерела енергії. Створення таких систем для автономних джерел можливе за двома основними напрямками:

– через використання електротермічного устаткування (трубчасті електронагрівники, електричні печі опору);

– через використання додаткових екзотермічних реакцій.

У ряді галузей (наприклад, океанотехніці) застосування цих джерел обумовлює необхідність мінімізації часу початкового розігріву, протягом якого подача енергії споживачу не відбувається. Використання електричних нагрівників, з огляду на високі значення температури запалення лужних металів (600…800 К

для літію в середовищі даних окиснювачів), теплоти плавлення і теплоємності, по-перше, робить початковий розігрів співвідносним за часом з основним процесом окиснення металу; по-друге, обумовлює необхідність розміщення додаткового досить ємного джерела електричної енергії, що значно погіршує масогабаритні характеристики установки.

Можливим є попереднє, заздалегідь проведене розплавлювання заряду металу з подальшим збереженням його в розігрітому стані. Однак при проектуванні подібних конструкцій необхідно враховувати високу корозійну активність рідких лужних металів при підвищених температурах, що негативно позначається на стійкості елементів джерела енергії.

Найбільш перспективною для автономних джерел є система початкового розігріву реактора, що базується на застосуванні швидкоплинних високоекзотермічних хімічних реакцій, з яких найбільш прийнятні характеристики мають реакції горіння термітних сумішей. Використання подібних речовин дозволяє забезпечити тривале збереження заряду металу при температурі навколишнього середовища, швидке (протягом декількох секунд) плавлення і доведення реагенту до температури запалення.

Термітні суміші доцільно розміщати в об'ємі лужного металу виконаними у формі циліндричних зарядів. Запалення термітів може здійснюватися через перехідну речовину, наприклад, за допомогою електричної іскри або нагрітого тіла.

Інжекційний пристрій подачі окиснювача в хімічний реактор може розташовуватися під або над поверхнею розплаву. В першому випадку, згідно зі статтею [5], безпосереднє запалення літію починається після прориву газом захисної плівки на поверхні розплаву. Якщо форсунка з окиснювачем розміщена над поверхнею металу, то запалення можна здійснити трьома способами: механічним розривом поверхневої плівки, формуванням електричної дуги на поверхні та введенням краплі води на поверхню розплаву.

Конструктивне виконання джерел енергії, які використовують горіння металів у замкнутому об'ємі з дозованою подачею в нього окиснювача, дозволяє обмежитися початковим розігрівом тільки деякої, близько розташованої до форсунок подачі окиснювача, частини лужного металу. Розігрів іншого металу передбачається надалі за рахунок тепла, яке виділиться від самої реакції горіння. Величина початкового об'єму й, отже, кількість використовуваної термітної речовини значною мірою впливають на масогабаритні показники хімічного реактора і характеристики джерела енергії в цілому.

Зміну температурного поля в об'ємі хімічного реактора в процесі розігріву його термітним зарядом розглянемо для фізичної моделі, схема якої наведена на рис. 1 [2]. Циліндричний заряд металу радіусом R_2 розміщений у сталевій обичайці

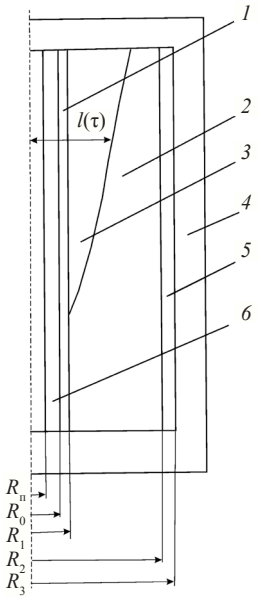

Рис. 1. Розрахункова схема хімічного реактора: *1* — металева обичайка термітного заряду; *2* — твердий лужний метал; *3* — розплавлений лужний метал; *4* — теплова ізоляція; *5* — корпус реактора; *6* — продукти згоряння термітного заряду

із зовнішнім радіусом R_3. У центрі реактора розташована циліндрична трубка, в яку запресована термітна суміш. Зовні реактор покритий шаром теплоізоляційного матеріалу.

Термітний заряд запалюється з верхньої або нижньої торцевої частини (наприклад, від нитки розжарювання). Фронт горіння терміту переміщується лінійно з деякою сталою швидкістю. При цьому продукти горіння, які мають густину більшу, ніж густина запресованого терміту, осаджуються на внутрішній поверхні трубки, утворюючи шар із внутрішнім радіусом $R_п$.

Розрахунок температурного режиму хімічного реактора в процесі початкового розігріву виконується з такими прийнятими допущеннями:

– теплообмін реактора з навколишнім середовищем відсутній;

– на поверхні термітного заряду не відбувається кипіння лужного металу;

– трубка зі шлаками (продуктами горіння терміту) розглядається як одне ціле (стінка, що гріє), а її теплофізичні властивості осереднюються;

– фазові переходи в продуктах горіння терміту не розглядаються;

– зовнішня обичайка вважається термічно тонкою;

– вільна конвекція, яка має місце в розплавленому металі, враховується введенням еквівалентного коефіцієнта теплопровідності, який залежить від числа Грасгофа.

Задача є нестаціонарною квазідвовимірною. Її одновимірне розв'язання для деякого одиничного поперечного перерізу дозволяє інтерпретувати результат для реактора в цілому.

З урахуванням наведених допущень рівняння теплопровідності для рідкої фази

$$\rho_{рд}C_{рд}\frac{\partial T_{рд}}{\partial \tau}=\frac{\lambda_{рд}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{рд}}{\partial r}\right) \quad \text{за} \quad R_1<r\le l(\tau),$$

де $\rho_{рд}$ — густина рідкої фази лужного металу, кг/м^3; $C_{рд}$ — теплоємність рідкої фази, Дж/(кг·К); $T_{рд}$ — температура рідкої фази, К; $\lambda_{рд}$ — коефіцієнт еквівалентної теплопровідності, Вт/(м·К); r — змінний радіус, м; R_1 — зовнішній радіус трубки, що гріє, м; $l(\tau)$ — змінне за часом τ положення межі поділу твердої та рідкої фаз лужного металу, який плавиться, м.

Для твердої фази

$$\rho_{тв}C_{тв}\frac{\partial T_{тв}}{\partial \tau}=\frac{\lambda_{тв}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{тв}}{\partial r}\right) \quad \text{за} \quad l(\tau)\le r<R_2,$$

де $\rho_{тв}$ — густина твердої фази лужного металу, кг/м^3; $C_{тв}$ — теплоємність твердої фази, Дж/(кг·К); $T_{тв}$ — температура твердої фази, К; $\lambda_{тв}$ — теплопровідність твердого металу, Вт/(м·К).

Для стінки, що гріє,

$$\rho_w C_w\frac{\partial T_w}{\partial \tau}=\frac{\lambda_w}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_w}{\partial r}\right) \quad \text{за} \quad R_п\le r<R_1,$$

де ρ_w — середня густина стінки, кг/м^3; C_w — середня теплоємність стінки, Дж/(кг·К); T_w — температура стінки, К; λ_w — середня теплопровідність стінки, Вт/(м·К).

Гранична умова на поверхні стінки, що гріє,

$$-\lambda_w\frac{\partial T_w}{\partial r}=-\lambda_{рд}\frac{\partial T_{рд}}{\partial r} \quad \text{за} \quad r=R_1.$$

Стрибкоподібна зміна теплового потоку на поверхні поділу фаз характеризується умовою Стефана

$$-\lambda_{рд}\frac{\partial T_{рд}}{\partial r}=-\lambda_{тв}\frac{\partial T_{тв}}{\partial r}+\rho_{тв}h_{пл}\frac{dl}{d\tau} \quad \text{за} \quad r=l(\tau),$$

де $h_{пл}$ — теплота плавлення лужного металу, Дж/кг.

Система диференціальних рівнянь у частинних похідних з відповідними граничними і початковими умовами розв'язується з використанням інтегрального методу, який дозволяє звести їх до системи звичайних диференціальних рівнянь. Перевага останньої полягає у тому, що вона дозволяє знайти розв'язок в замкнутій аналітичній формі. Даний розв'язок при цьому задовольняє не вихідні рівняння нестаціонарної теплопровідності, а осереднені рівняння теплового балансу [1].

Приймається, що миттєвий розподіл температур у перерізі хімічного реактора підлягає наступним залежностям:

$$T_w=T_т(\tau)-\left[T_т(\tau)-T_c(\tau)\right]\frac{(r-R_п)^2}{(R_1-R_п)^2} \quad \text{за} \quad R_п\le r\le R_1,$$

де $T_т$, T_c — температура відповідно зовнішньої та внутрішньої поверхонь стінки, що гріє, К;

$$T_{рд}=T_c(\tau)-\left[T_c(\tau)-T_{пл}\right]\frac{r-R_1}{l(\tau)-R_1} \quad \text{за} \quad R_1<r\le l(\tau),$$

де $T_{пл}$ — температура плавлення лужного металу, К;

$$T_{тв}=T_{пл}-\left[T_{пл}-T_{зн}(\tau)\right]\frac{\ln(r/l(\tau))}{\ln(R_2/l(\tau))} \quad \text{за} \quad l(\tau)<r\le R_2,$$

де $T_{зн}$ — температура зовнішньої поверхні лужного металу, К;

$$T_к=T_{зн}(\tau) \quad \text{за} \quad R_2<r\le R_3,$$

де $T_к$ — температура корпусу хімічного реактора, К.

Відповідний графік розподілу температур для довільного моменту часу в одиничному поперечному перерізі хімічного реактора зображений на рис. 2, *а*.

Оскільки зовнішня поверхня хімічного реактора теплоізольована від навколишнього середовища (через швидкоплинність процесу втратами можна знехтувати), приймаємо, що сумарна кількість тепла в системі в будь-який момент часу є сталою і дорівнює теплу, яке виділилося при горінні термітного заряду.

Оскільки в розплавленому металі відбувається вільна конвекція, то еквівалентна теплопровідність рідкої фази залежить від змінного за часом числа Релея:

$$\lambda_{рд}=0{,}18\,\mathrm{Ra}^{0{,}25}\lambda^0,$$

де λ_0 — коефіцієнт теплопровідності рідини, Вт/(м·К).

При числі Релея менше 1000 вільна конвекція не враховується.

Після диференціювання за часом, знаходження інтегралів, підстановки виразів для визначення температурних залежностей одержуємо систему диференціальних рівнянь теплового балансу.

Початкові умови для розв'язання системи

$$\tau=0, \quad l=l_0, \quad T_{зн}=T_0, \quad \lambda_{рд}=\lambda_0,$$

де l_0 — початковий радіус плавлення, м; T_0 — початкова температура лужного металу (відповідає температурі його зберігання), К.

Початковий радіус плавлення задається відмінним від зовнішнього радіуса трубки R_1 на дуже малу, але скінченну величину. При цьому шар рідкої фази в початковий момент часу виявляється досить тонким і теплопередача через нього здійснюється лише теплопровідністю.

Відповідно,

$$\left.\frac{d\lambda_{рд}}{d\tau}\right|_{\tau=0}=0.$$

По досягненні фронтом плавлення поверхні корпусу хімічного реактора весь метал у ньому стає розплавленим.

Подальший процес теплообміну відрізняється від описаного вище відсутністю твердого металу і фазового переходу. Відповідний розподіл температур

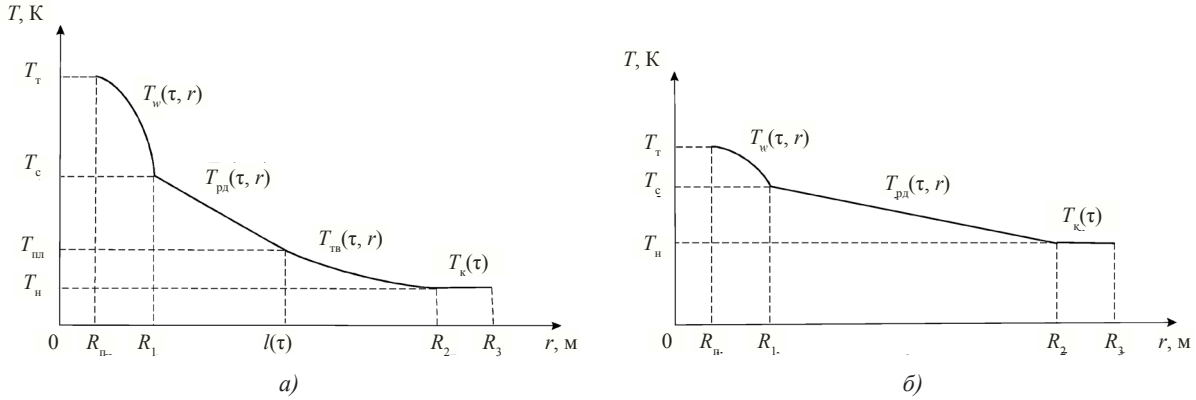

Рис. 2. Розподіл температур для довільного моменту часу в поперечному перерізі хімічного реактора: *а)* — режим неповного розплавлення лужного металу; *б)* — режим повного розплавлення лужного металу

у поперечному перерізі хімічного реактора наведений на рис. 2, *б*.

Температурні залежності при цьому мають вигляд

$$T_w = T_т(\tau) - \left[T_т(\tau) - T_с(\tau)\right]\frac{(r - R_п)^2}{(R_1 - R_п)^2} \quad \text{за} \quad R_п \le r \le R_1;$$

$$T_{рд} = T_с(\tau) - \left[T_с(\tau) - T_{зн}(\tau)\right]\frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \quad \text{за} \quad R_1 < r \le R_2;$$

$$T_к = T_{зн}(\tau) \quad \text{за} \quad R_2 < r \le R_3.$$

Задача розігріву хімічного реактора на цьому етапі зводиться до розв'язання системи рівнянь, умова переходу до якої

$$l(\tau) \ge R_2 .$$

Початковими умовами в даному випадку є значення функцій і похідних, що відповідають моменту часу, при якому $l(\tau) = R_2$, та обчислюються на останньому кроці інтегрування попередньої системи.

Якщо тепла від термітного заряду недостатньо для проплавлення всього запасу лужного металу, то наявність холодних шарів буде сприяти кристалізації вже розплавленої частини. При цьому або настає динамічна рівновага фронту фазового переходу, або, якщо недогрів значний, рідка фаза зникає зовсім, що є неприйнятним. Умова затвердіння металу

$$l(\tau) \le R_1.$$

Проведено дослідження температурних полів та інтегральних характеристик систем плавлення металевого літію піротехнічним зарядом на основі залізоалюмінієвого терміту (Fe_2O_3+Al).

На рис. 3 зображений типовий розподіл характерних температур і положення фронту фазового переходу в залежності від часу τ для довільного перерізу хімічного реактора. Криві побудовані для реактора з внутрішнім радіусом $R_2 = 0{,}09$ м і відношенням маси терміту до маси лужного металу 0,6.

Вплив фазового переходу наочно проявляється у зміні температур поверхонь, між якими розташований лужний метал. Перерозподіл тепла після згорання терміту в стінці, що гріє, приводить до початкового підвищення температури її зовнішньої частини $T_с$. Далі протягом віддачі енергії літію ця температура

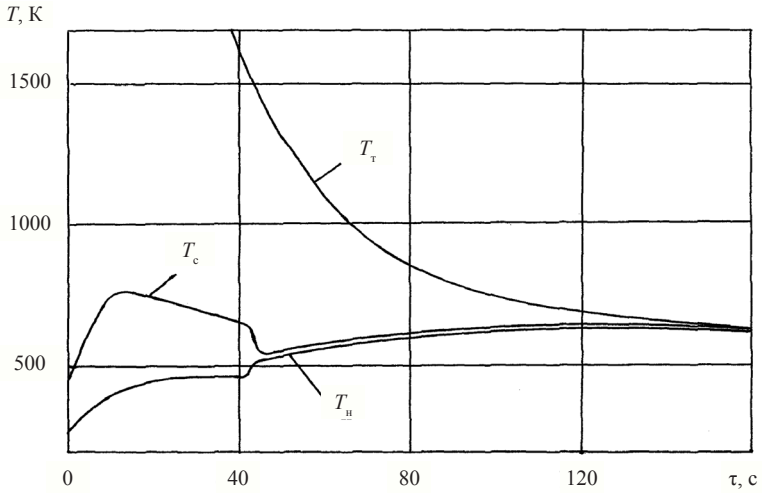

Рис. 3. Типовий розподіл характерних температур залежно від часу для довільного перерізу хімічного реактора

плавно зменшується. При цьому фронт фазового переходу діє дещо гальмуюче на шляху поширення тепла в лужному металі.

Після закінчення плавлення спостерігається швидке вирівнювання поля температур в об'ємі металу, теплопровідність якого є досить високою, чим і пояснюється злам кривих $T_c = f(\tau)$ і $T_{зн} = f(\tau)$ у цей період.

ВИСНОВКИ

1. Одним з можливих шляхів ініціювання реакцій горіння лужних металів є використання термітних сумішей, виконаних у вигляді зарядів циліндричної форми. 2. Розроблена математична модель є основою для розрахунку і вибору параметрів систем початкового розігріву хімічних реакторів джерел енергії даного типу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] **Коздоба, Л.А.** Методы решения нелинейных задач теплопроводности [Текст] / Л.А. Коздоба. — М. : Наука, 1975. — 420 с.

[2] **Левенберг, В.Д.** К решению задачи плавления металла термитным зарядом [Текст] / В.Д. Левенберг, В.Ю. Козырев, В.Н. Патлайчук // Судовое энергомашиностроение : сб. науч. тр. — Николаев : НКИ, 1993. — С. 8–16.

[3] **Левенберг, В.Д.** Нетрадиционные источники энергии в океанотехнике [Текст] / В.Д. Левенберг. — Л. : ЦНИИ «Румб», 1991. — 178 с.

[4] **Makino, A.** Ignition and combustion of a falling, single sodium droplet [Text] / A. Makino // Proc. Combust. Instut. — 2005. — Vol. 31. — P. 2047–2054.

[5] **Meinkohn, D.** Liquid oxide surface layers in metal combustion [Text] / D. Meinkohn // Combustion Theory & Modelling. — 2004. — Vol. 8. — №2. — P. 315–338.

[6] **Parnell, L.A.** Characteristics of reaction zones in closed liquid metal combustion [Text] / L.A. Parnell, J.T. Gilchrist, D.G. Edmunds // AAIA Pap. — 1988. — №2891. — P. 1–6.

[7] Studies of metal combustion [Text] : final report submitted to Sandia National Laboratories / L.S. Nelson, P.W. Brooks, R. Bonazza, M.L. Corradini. — Albuquerque : NM, 2002. — 60 p.

© В.М. Патлайчук

Надійшла до редколегії 24.01.2012

Статтю рекомендує до друку член редколегії Вісника НУК
д-р техн. наук, проф. *С.І. Сербін*

Статтю розміщено у Віснику НУК №2, 2012