

# Ferrite Synthesis Simulation via Carbon Combustion using Slip, Temperature, and Concentration Gas Species Jump at Pore Surface

A.A. Markov<sup>1</sup>, M.A. Hobosyan<sup>2</sup>, and K.S. Martirosyan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *IPMech RAS, Moscow 119526, Russia*

markov.ipm@yandex.ru

<sup>2</sup> *Department of Physics, University of Texas at Rio Grande Valley, Brownsville, TX 78520, USA*

hobosyan@gmail.com, karen.martirosyan@utrgv.edu

## Abstract

The Carbon Combustion of Solid Oxides (CCSO) is a promising method to fabricate nanosized complex oxides. Although successfully utilized for many systems, there is lack of complete theoretical model to predict the combustion parameters for CCSO systems.

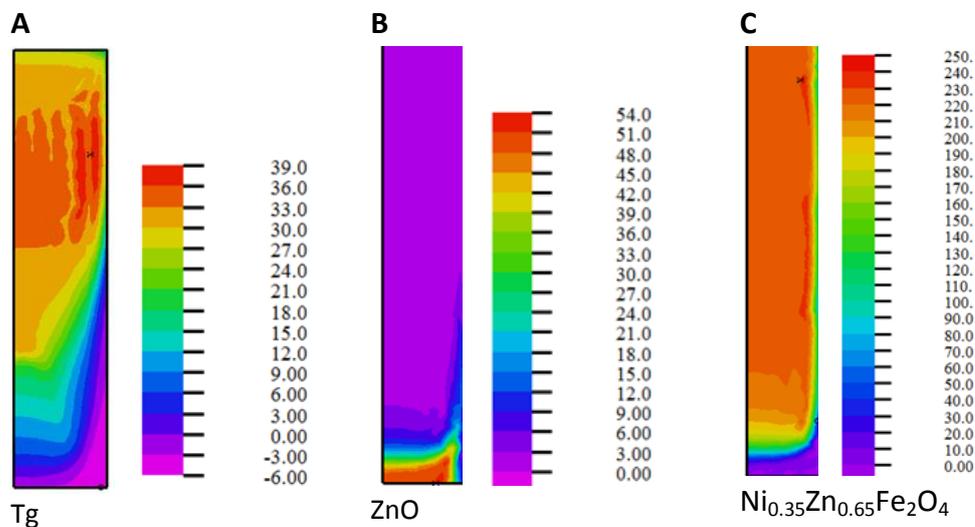
For a typical CCSO synthesis for cylindrical samples we measured the ignition temperature, estimated the combustion wave axial temperature distribution, activation energy, combustion heat and thermal losses experimentally.

We developed a two level model of chemically active nanodispersed mixture combustion using the experimentally measured ignition temperature and combustion parameter values, using the slip-jump method for high Knudsen numbers.

The theoretical calculations for highly porous samples, when the flow resistivity is small and the gas can easily flow through the cylindrical sample, are in good agreement with the experiment (differences less than 15%).

Using the developed theoretical model, we predict the combustion characteristics for the lower porosity values, where the surface combustion takes place due to high flow resistivity of the sample. We observed finger combustion features at this regime. Look at the picture below as an example.

Keywords: carbon combustion, submicron tubes and pores, gas slippage, temperature and concentration jumps



# Исследование синтеза ферритов за волной горения с применением моделей скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на поверхности пор твердой фазы

А.А. Марков<sup>1</sup>, М.А. Обосян<sup>2</sup>, К.С. Мартиросян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИИПМех РАН, РФ, Москва, 119526 Пр. Вернадского 101 к.1

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Texas at Rio Grande Valley,  
Brownsville, TX 78520, USA  
markov.ipm@yandex.ru

## Аннотация

Получение новых материалов в процессе горения углерода (метод CCSO) зарекомендовал себя как эффективный метод синтеза частиц сложных оксидов субмикронной дисперсности. Несмотря на успешное экспериментальное применение метода CCSO для различных материалов, следует отметить отсутствие достаточно полной теории, которая позволила бы предсказывать протекание процесса и параметры синтеза субмикронных частиц. В данной работе для типичных параметров CCSO синтеза проведены экспериментальные измерения температуры, энергии активации и теплотеря при синтезе никель-цинкового феррита. Развита теоретическая модель синтеза нано-дисперсных частиц в процессе горения смеси реагентов в цилиндрическом реакторе. Модель использует экспериментально определяемые энергии активации и температуры зажигания, параметры скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на поверхности пор при больших числах Кнудсена. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с измеренными величинами температуры. Теоретическая модель позволяет предсказывать характеристики волны горения как при большой так и при малой пористости образца, когда происходит поверхностный тип горения.

Ключевые слова: горение углерода, трубки и поры субмикронных масштабов, скольжение, скачки температуры и концентраций.

## 1. Введение

Недавние экспериментальные исследования конвективного и диффузионного переноса в нанотрубках углерода [1–7] показали ускорение переноса на 2–3 порядка и более по сравнению с оценками на основе теории сплошной среды. Частично явления интенсификации переноса удается объяснить прямым моделированием движения ансамбля молекул методом молекулярной динамики (МД). Следует заметить, что длина свободного пробега молекул газа в порах углерода превышает диаметр пор. Столкновения молекул с границей нанотрубки доминируют над соударением молекул между собой. Числа Кнудсена достигают величин 10–70.

В работах [8–12] изучались течения газа в микроканалах на основе уравнений Навье-Стокса и уравнений Грэда, отмечались особенности переноса количества движения и тепла, такие как несовпадение направления переноса с антиградиентом количества движения и тепла, немонотонные зависимости молекулярного переноса от числа Кнудсена и др. Пере-

нос вещества в реагирующих системах не рассматривался. Эффекты молекулярного переноса тепла и вещества в пористых средах с субмикронными порами мало изучены. Мотивация данного исследования заключается в следующем: понять природу и особенности сложных газодинамических и тепловых процессов в волнах горения на субмикронных масштабах, имеющие применение в синтезе nano частиц.

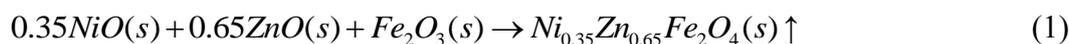
Граничные условия на стенке трубки с учетом скольжения, скачка температуры для больших чисел Кнудсена в случае разреженного однородного потока газа без химических реакций около тел макро масштаба рассмотрены в [13–15].

На субмикронных масштабах построены модели с условиями скольжения в сочетании со скачками концентраций и температуры газа на поверхности изолированной трубки либо в порах в [16, 17] с применением [18]. В работах [19–33] изучались процессы распространения волн горения с применением к синтезу частиц твердой фазы методом СВС (самораспространяющихся волн горения) и CCSO (синтез оксидов при горении углерода). Развивался самосогласованный метод расчета процессов тепло – и массопереноса на макро– и микромасштабах. Развитые модели были применены к синтезу частиц никель-цинкового феррита методом CCSO для достаточно крупных частиц (при малых числах Кнудсена). Различные применения моделей CCSO самосогласованного расчета микро- и макропроцессов при достаточно малых числах Кнудсена изложены в [19–34].

В данной работе для типичных параметров CCSO синтеза проведены экспериментальные измерения температуры, энергии активации и теплотеря при синтезе никель-цинкового феррита. Развита теоретическая модель синтеза nano-дисперсных частиц в процессе горения смеси реагентов в цилиндрическом реакторе. Модель использует экспериментально определяемые энергии активации и температуры зажигания, параметры скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на поверхности пор при больших числах Кнудсена. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с измеренными величинами температуры. В работе представлены и проанализированы результаты моделирования процессов тепло –и массопереноса при различных числах Кнудсена. Модель является двухтемпературной и включает наряду с плотностями твердой и газовой фазы, также третью фазу, а именно, значения плотности компонент газовой фазы на поверхности пор. Обсуждаются особенности влияния процессов скольжения, скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на распространение волны горения и синтез никель-цинкового феррита в канале с охлаждаемой боковой стенкой и порами субмикронного диаметра. Найдены структуры тепловых полей с протяженными узкими зонами локального максимума (типа фингеров) около охлаждаемой боковой поверхности канала. Отмечены эффекты роста давления и плотности газа в порах вследствие скольжения и термодиффузии. Скачок температуры на границе пор увеличивает плотность  $CO_2$ , приводит к повышению давления газа в порах. Рост давления газа обусловлен интенсификацией образования  $CO_2$  вследствие термодиффузии. Чем больше параметр скачка температуры, тем больше макропотоки, обусловленные скачками концентрации  $CO_2$  на границах пор. Эффект скольжения замедляет процесс синтеза субмикронных частиц никель-цинкового феррита. Интенсивный поток газа из зоны горения и из образца в целом, обуславливает потери тепла и замедляет процесс горения при скольжении. Горение переходит из диффузионного режима в конвективно-диффузионный режим.

## 2. Экспериментальная часть

Проведен эксперимент синтеза никель-цинкового феррита  $Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$  при горении углерода в реакторе цилиндрической формы методом CCSO. Брутто-схема реакции синтеза имеет вид:



где  $2 < \alpha < 14$ . Реагенты были приобретены на фирме Sigma Aldrich и использованы в том же виде, как приобретены. Реагентами являются  $NiO$  (нанопорошок с частицами  $< 50$  nm),  $Fe_2O_3$  (нанопорошок с частицами  $< 50$  nm),  $ZnO$  (нанопорошок с частицами  $< 100$  nm), и активированный углерод  $C$ .

Реагенты смешивались в сферические гранулы и плотно заполняли вертикальную трубку с кварцевой стенкой (Рис. 1). Высота образца составляла 4 mm при относительной плотности  $\sim 0.12$ . Поток газообразного кислорода (99.994 % степени чистоты) поступал с массовым расходом 3 L/min и проводилось измерение расхода на входе и на выходе реактора синтеза. Направление потока кислорода и волны горения совпадали. Температура измерялась термопарами, которые помещались в различных точках на оси симметрии и внешней границе реактора. Проводилась запись показаний датчиков температуры с частотой 1 kHz, результаты обрабатывались на PC. Волна горения инициировалась кратковременным лазерным импульсом (продолжительности  $< 3$  s) и мощности (1.5 W). Процесс горения и синтеза записывался на скоростную видеокамеру.

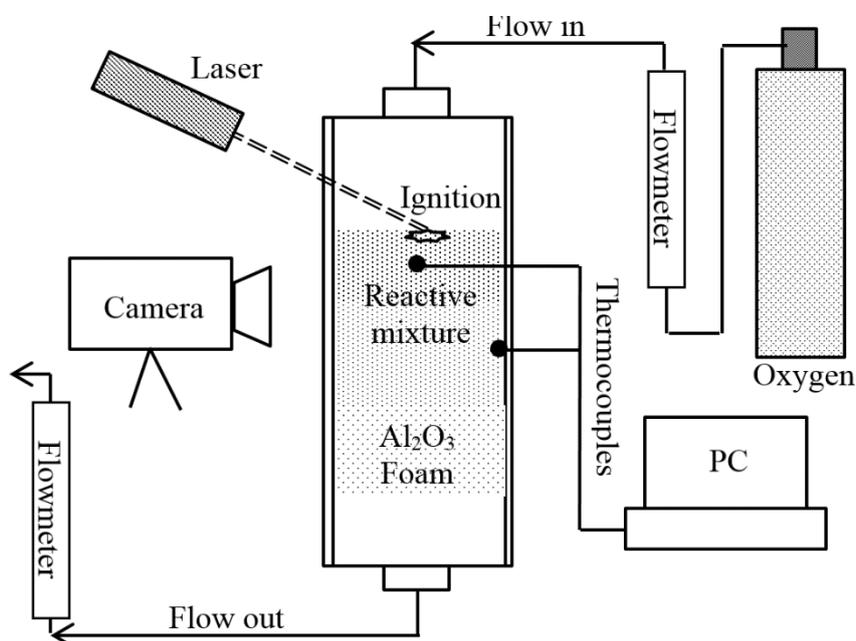


Рис. 1. Схема эксперимента

Проводился термогравиметрический анализ (TGA) данных измерений с использованием дифференциального сканирующего калориметра (DSC) с чувствительностью

$\mu g$  ( $Q-600$ , TA Instruments). На рис. 2а представлены результаты TGA–DSC измерений при нагревании углерода со скоростью  $20$  °C/min. Голубая, зеленая и красная линии показывают изменение веса, теплового потока и точки пика теплового потока соответственно. Эти данные использовались для определения теплового эффекта реакции синтеза феррита. Испарение адсорбированной воды заканчивалось при температуре около  $100$  °C при энергии горения около  $822$  J/g, когда изменение массы вследствие испарения составляло 23.64%. Инициация процесса горения с выделением энергии  $7645$  J/g проводилась при температуре  $\sim 405$  °C. Рис. 2b демонстрирует результаты, аналогичные рис. 2а для системы (1) при  $\alpha=10$ . В виду малой концентрации углерода адсорбированная вода была около 9 % смеси при энергии испарения порядка  $\sim 208$  J/g до достижения температуры  $100$  °C. Получены следующие величины температуры инициации горения и теплового эффекта реакции горения  $366$  °C,  $5470$  J/g соответственно. Таким образом, синтез оксидов (эндотермический процесс) потребляет энергию  $\sim 2175$  J/g.

Проводилась оценка энергии активации реакции синтеза на основе измеренных данных DSC с использованием метода Старика [34]. Получено следующее уравнение

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = -1.0008 \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad (2)$$

Где  $E_a$  обозначает энергию активации (kJ/mol);  $\beta$  – скорость нагрева для термоанализа (K/min);  $T$  – пик температуры кривой тепловыделения (K);  $R$  – универсальная газовая постоянная. Величина  $E_a$  оценивается по наклону графика зависимости  $\ln(\beta/T^{1.92})$  от  $1/T$ .

На рис. 3. Показаны зависимости параметров для закона Арениуса в случае горения углерода (треугольники) и горения смеси при  $\alpha = 10$  (квадраты). Экспериментальные данные получены при скорости нагревания 5 – 25 °C/min.

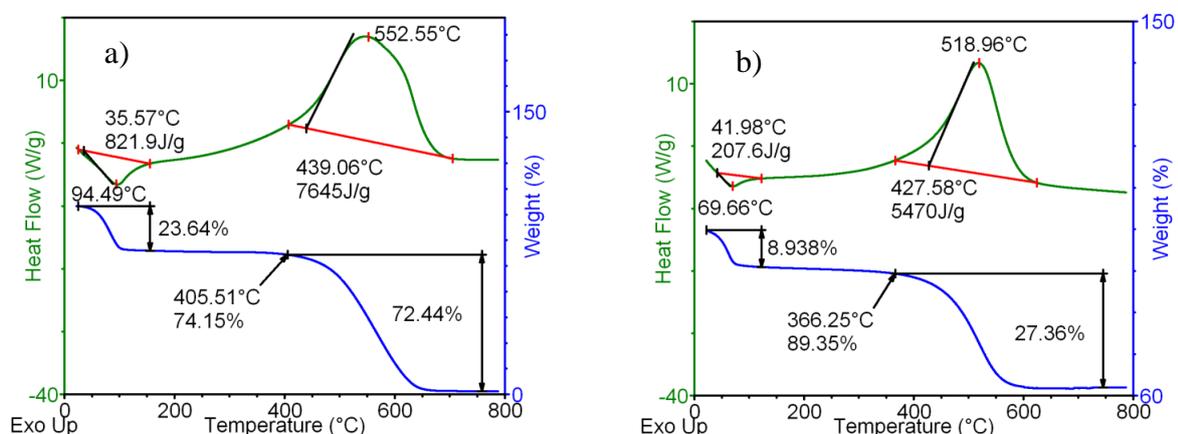


Рис. 2. а) DTA–TG кривые для горения углерода при скорости нагрева 20 °C/min, б) DTA–TG кривые для смеси  $\alpha = 10$  при скорости нагрева 20 °C/min.

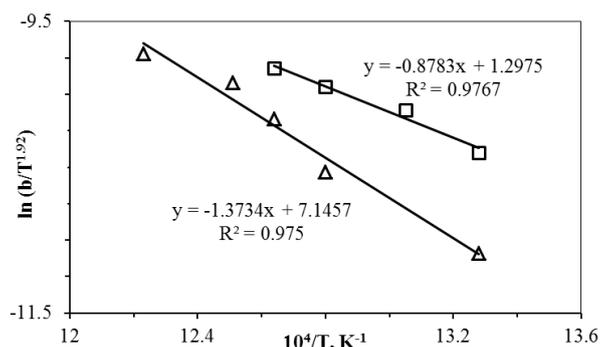


Рис. 3. Зависимости параметров для закона Арениуса в случае горения углерода (треугольники) и горения смеси при  $\alpha=10$  (квадраты). Экспериментальные данные получены при скорости нагревания 5–25 °C/min.

Получена энергия активации  $114 \pm 3.4$  kJ/mol для процесса горения углерода без реагентов и энергия активации  $73 \pm 2.2$  kJ/mol процесса синтеза (1). Полученные данные, см. табл. 1, энергии активации и температуры инициации процесса синтеза используются ниже в теоретическом моделировании.

Таблица 1.

## Экспериментальные данные, использованные в расчетах

Система	$T_{\text{ign}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{act}}, \text{kJ/mol}$	$E_{\text{heat}}, \text{kJ/g}$	Пористость, vol. %	$T_{\text{c,max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{wall}}, ^\circ\text{C}$	O2 Поток кислорода, $\text{Lmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$
Углерод в кислороде	405	114±3.4	7645	88	1108	570	1.95
Смесь $\alpha=10$ в кислороде	366	73±2.2	5770	88	780	520	1.95

### 3. Теоретический анализ

Далее используем переход к безразмерным переменным Франк–Каменецкого [35].

Характерные масштабы времени и длины связаны с энергией активации и скоростью реакции горения, а также с теплопроводностью, теплоемкостью и плотностью газа следующим образом

$$t_0 = \frac{\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)}{k}, \quad l_0^2 = \lambda_0 t_0 / (c_V \rho_0)$$

Безразмерные переменные отмечены тильдой. Для Декартовых координат имеет место соотношение:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_k = x_k / l_0, \quad \tilde{t} = t / t_0, \quad \tilde{u}_k = u_k / u_0, \quad \tilde{p}_g = p_g / p_0, \quad u_0 = l_0 / t_0, \quad k = 1, 2, 3 \\ \tilde{\rho}_g = \bar{\rho}_g / \rho_0, \quad \tilde{\rho}_{jg} = \bar{\rho}_{jg} / \rho_0, \quad j = 1, 2 \quad \tilde{\rho}_s = \bar{\rho}_s / \rho_0; \quad p_0 = \frac{R\rho_0 T_0}{M_0} \end{aligned} \quad (3)$$

В переменных Франк–Каменецкого безразмерные уравнения сохранения тепла и вещества содержат основные параметры  $\beta = RT_0/E$ ,  $\gamma = c_p T_0 \beta / Q$ . Температура находится по формуле  $\tilde{T} = (T - T_0)E / RT_0^2$ . Справедливы соотношения:

$$l_0 = \sqrt{\lambda_0 t_0 / (c_V \rho_0)}, \quad T = T_0 (1 + \beta \tilde{T})$$

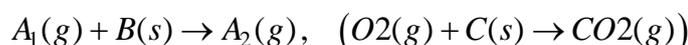
Введем локальные числа Рейнольдса и Прандтля

$$\text{Re}_{loc} = \text{Re}_0 \frac{\tilde{u} \tilde{\rho}_g}{u_0 \rho_0}, \quad \text{Pe}_{loc} = \text{Pe}_T \frac{\tilde{u} \tilde{\rho}_g}{u_0 \rho_0}$$

Здесь  $\tilde{u}$  – продольная компонента скорости в цилиндрической системе координат.

#### 3.1. Базовые уравнения на макроуровне, полученные после усреднения по мезо объемам

Как отмечалось выше, на макро уровне базовые уравнения наряду с плотностями  $\bar{\rho}_{1g}, \bar{\rho}_{1g}$  газовых компонент включают также величины этих плотностей на границе пор, обозначаемые далее  $\bar{\rho}_{1gS}, \bar{\rho}_{1gS}$ . Черта относится к истинным величинам плотностей, а именно, масса на единицу объема, занимаемую данной фазой. Уравнения притока тепла содержат температуру  $T_g$  газовой смеси и температуру  $T_s$  твердой фазы, а также уравнения обмена веществом и теплом между газовой и твердой фазами. Рассматривается простейшая кинетика горения углерода. Теплоемкости предполагаются постоянными.



Молярные массы и теплоемкости связаны соотношениями

$$\frac{M_{1g}}{M_S} + 1 = \frac{M_{2g}}{M_S}, \quad \frac{M_{1g}}{M_S} c_{1g} + c_{1S} = \frac{M_{2g}}{M_S} c_{2g}, \quad \rho_S = (1 - \chi) \bar{\rho}_S$$

Система уравнений приводится ниже в безразмерных переменных (3), тильда опускается.

Уравнение сохранения плотности газовой фазы

$$\frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u}) = (1 - \chi) (J_{S \rightarrow g}^{macro} + J_{C, jump, 1}^{macro} + J_{C, jump, 2}^{macro})$$

$$J_{C, jump, l}^{macro} = A_{C, l} (-\rho_g C_{g, l} + \rho_{gS, l}) + D_T Pe_l Q_{jump}^{macro}, \quad l = 1, 2$$

$$J_{S \rightarrow g}^{macro} = \rho_S \rho_{1g} k \exp\left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1}\right)$$

Уравнения сохранения массы компонент O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>

$$\frac{\partial \chi \rho_g C_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g C_1 \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left( \frac{D_{1g}}{Pe_1} \rho_g \nabla C_1 \right) - \frac{M_{1g}}{M_S} J_{S \rightarrow g}^{macro} + J_{C, macro, 1}^{macro}, \quad C_2 = 1 - C_1$$

Уравнения сохранения вещества компонент твердой фазы

$$\frac{\partial \rho_{1gS}}{\partial t} = -J_{1gS}^{macro}, \quad \frac{\partial \rho_{2gS}}{\partial t} = J_{2gS}^{macro}, \quad \frac{\partial \rho_S}{\partial t} = -J_{S \rightarrow g}^{macro}, \quad J_{gS} = \rho_S \rho_{1gS} k \exp\left(\frac{T_S}{\beta T_S + 1}\right)$$

Уравнение движения газа в порах

$$\frac{\partial \chi \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + Ma^{-2} \nabla p = Re^{-1} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + S_V + \bar{J}_{slip}^{macro}, \quad \boldsymbol{\tau} = \mu \left[ \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right]$$

Где слагаемое распределенного сопротивления газа в порах имеет вид

$$(\mathbf{S}_V)_i = -u_i \kappa_i, \quad \kappa_i = \alpha_i |u| + \zeta_i, \quad i = 1, 2, 3$$

Макропоток, обусловленный скольжением газа в порах

$$\bar{J}_{slip}^{macro} = A_u \mathbf{u} \sqrt{p_g \rho_g}$$

Уравнение баланса тепла в газовой фазе записывается в виде

$$\chi \rho_g c_g \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_g \right) = \nabla \cdot \left( \frac{\lambda_g}{Pe_T} \nabla T_g \right) - \kappa (T_g - T_S) + Q_g^{macro} + Q_{jump}^{macro}$$

$$Q_g^{macro} = Q J_{S \rightarrow g}^{macro}$$

В правую часть уравнения включены тепловые потоки  $Q_g^{macro}$ ,  $Q_{jump}^{macro}$  химических превращений и скачка температуры газа на поверхности пор

$$Q_{jump}^{macro} = A_T \sqrt{\rho_g P_g} \left( (-T_g + T_S) + \frac{b_W}{b_T \beta} (1 + \beta T_S) \right) \left( \frac{1 + \beta T_g}{1 + \beta T_S} \right)^\alpha$$

Уравнение баланса тепла в твердой фазе имеет вид

$$(1 - \chi) \sum_j \rho_{jS} c_{jS} \frac{\partial T_S}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\lambda_S}{Pe_T} \nabla T_S \right) + Q_{gS}^{macro}, \quad Q_{gS}^{macro} = Q J_{gS}$$

Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами описывается с помощью формулы Левека [35] в виде:

$$\kappa = \kappa_0 \left( 1 + \text{Re}_{loc}^{0.3} \text{Pe}_{Tloc}^{0.3} \right) \quad (4)$$

Здесь  $\rho_s = \rho_{C(s)}$ ; давление газа  $P_g = \rho_g (1 + \beta T_g)$ ; плотности компонент газовой фазы  $\rho_{1g} = \rho_{O_2(g)}$ ,  $\rho_{2g} = \rho_{CO_2(g)}$ . Величины  $\rho_{1gs}$ ,  $\rho_{2gs}$  — обозначают плотности газа  $\rho_{1g}$ ,  $\rho_{2g}$  на поверхности пори  $T_s$  температура твердого углерода.

#### 4. Результаты моделирования и обсуждение

Представленные результаты вычислений волн горения углерода в трубках и порах субмикронного размера проведены при следующих параметрах:

$$\beta_k = \frac{RT^*}{E_k}, k = 1, 2; \quad \beta = \frac{RT^*}{E_1}, \gamma = \frac{c_p T^* \beta}{Q}$$

$$\beta \approx 0.24, \gamma \approx 0.288 \quad \chi = 0.5 \quad \tilde{\alpha}_R = 0, \tilde{\beta}_R = 50$$

$$t_{init} = 0.25 \div 0.5$$

$$Ma = 0.2, \quad Q_f = 600, \quad Q = 60, \quad \text{Re} = 10^{-2} \div 10^{-1}, \quad \text{Pe} = 10^{-2} \div 10^{-1}$$

Представлены результаты численного моделирования процессов тепло- и массопереноса при горении углерода в пористой среде с субмикронными порами. Анализируются эффекты теплового излучения, эффекты скольжения газа, скачков температуры газа и концентраций компонент  $O_2$  и  $CO_2$  на поверхности пор.

Безразмерные параметры распределенного сопротивления пористости равны  $\alpha_i = 0$ ,  $\zeta_i = 50$ .

Числа Маха и Рейнольдса для безразмерных переменных (3) равны  $Ma = 0.2$ ;  $\text{Re} = 10^{-2}$ . Интенсивности скольжения, скачков температуры и концентраций варьировались в диапазонах  $A_u = 1 \div 10^3$ ;  $A_T = 1 \div 10^2$ ;  $\alpha = 0$ ;  $A_{O_2} = 1 \div 10^2$ ;  $A_{CO_2} = 1 \div 10^2$ .

Цилиндрический пористый образец расположен вертикально. Зажигание производится с нижнего сечения  $x = 0$ . На рисунках независимые переменные изменяются в интервале  $0 \leq r \leq 1, 0 \leq x \leq 5$ .

Схематическое изображение фронта горения показано на рис. 4. Фронт горения распространяется снизу вверх. В процессе движения фронта образуется поток  $CO_2$  и вверх распространяется поток смеси  $O_2$  и  $CO_2$ .

Горение инициировалось тепловым потоком, поступающим сверху см. рис. 4.

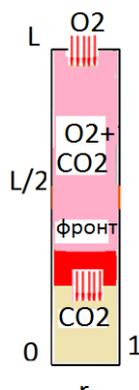


Рис. 4. Схематическое изображение модели горения. Фронт движется сверху вниз. Кислород подается сверху. Смесь компонент газа движется вниз

$$q_f(t) = Q_f, 0 \leq t \leq t_{init}; \quad q_f(t) = 0, t \geq t_{init},$$

где  $Q_f = 1200$ . Задавался поток кислорода  $O_{2f} = 10$ , поступающий с верхнего сечения пористого образца углерода см. рис. 4. В начальный момент времени задавались плотности компонент твердой и газовой фазы  $\rho_s^0 = 5, \rho_g^0 = 5.2, \rho_{O_2}^0 = 5.2, \rho_{CO_2}^0 = 5.2, \rho_C^0 = 2.5$ . Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами вычисляется по формуле (4).

На рис. 5–12. представлены результаты моделирования для охлаждаемой внешней поверхности образца при отсутствии скачка температуры на внешней боковой поверхности, так что скачки температуры моделировались только на поверхности пор внутри образца.

#### 4.1. Сопоставление с экспериментом

Расчет проведен при следующих интенсивностях скольжения и скачках температуры и концентраций:  $A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10$ ,

Тепловой поток и тепловой эффект реакции синтеза равны нулю.

На рис. 5А приводится сопоставление эксперимента (точки) и расчетной температуры газа на оси симметрии реактора ( $r = 0, x$ ), в точке с координатами  $(0, 0.3)$ .

Данные относятся к микронным частицам, расчет проведен без скольжения и скачков  $A_u = A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 0$ .

На рис. 5В приводится сопоставление эксперимента (точки) и расчетной температуры газа на оси симметрии реактора ( $r = 0, x$ ), в точке с координатами  $(0, 0.3)$ .

Данные относятся к субмикронным частицам, расчет проведен для скольжения и скачков  $A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10$ .

Тепловой поток и тепловой эффект реакции синтеза были равны соответственно:  $J_T = \text{const}, Q_2 = -0.01$ .

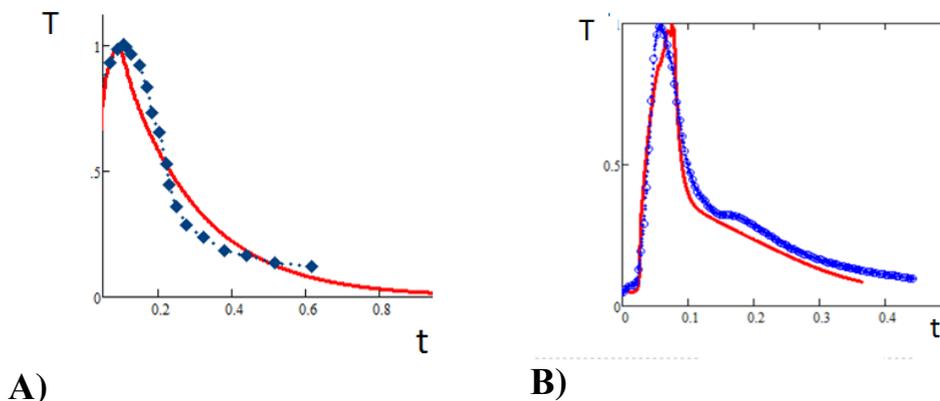


Рис. 5. Синтез феррита цинка. Сопоставление с экспериментом. Зависимость от времени нормированной температуры никель-цинкового феррита  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4(s)$  в контрольной точке образца на оси симметрии ( $r = 0, x$ ) в точке  $(0, 0.3)$ . А) – микронные частицы, расчет без скольжения и скачков  $A_u = A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 0$ .; В) – субмикронные частицы, расчет при  $A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10$

Получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Динамика температурного фронта горения и плотности углерода в моменты времени  $t = 0.02, 0.03, 0.04$  демонстрируется на рис. 6, 7. Расчет проведен при большом сопротивлении пористости  $\alpha_i = 0, \zeta_i = 5200$  при параметрах  $A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10, \kappa_0 = 0.5$ .

#### 4.2. Синтез наночастиц феррита при торцевом горении

На Рис. 8, 9 представлены результаты моделирования синтеза никель–цинкового феррита для  $J_T = \text{const}, Q_2 = -0.01$  при быстром теплообмене  $\kappa = 1500$  между газом и твердой фазой при большой пористости образца (40%). Расчеты проведены при скольжении газа

только на поверхности пор при отсутствии скольжения на внешней боковой поверхности образца для следующих интенсивностей скольжения и скачков газа

$$A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10.$$

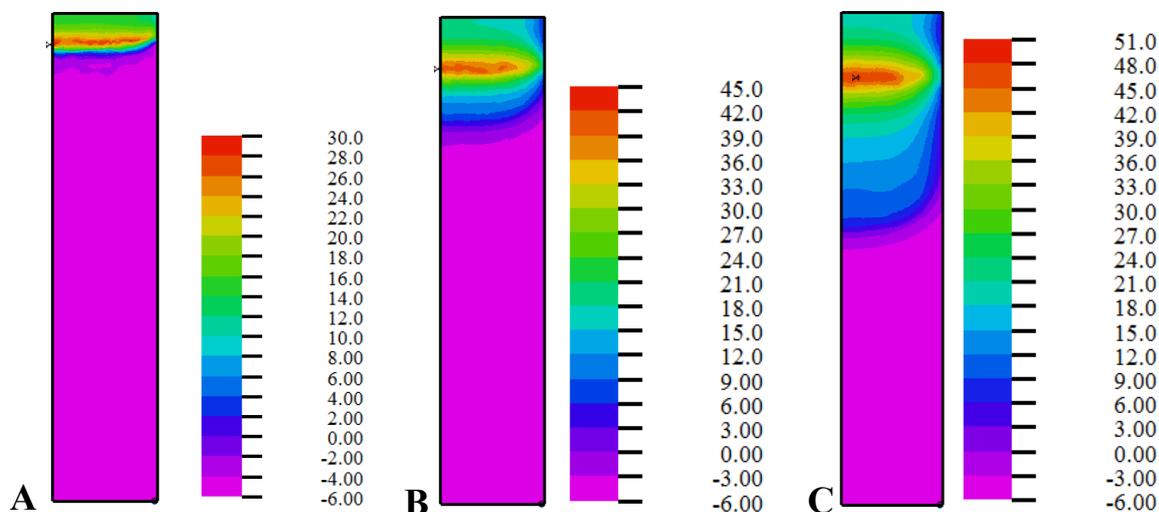


Рис. 6. Температура газа  $T_g(t, x, r)$  в моменты времени  $t = 0.02, 0.03, 0.04$

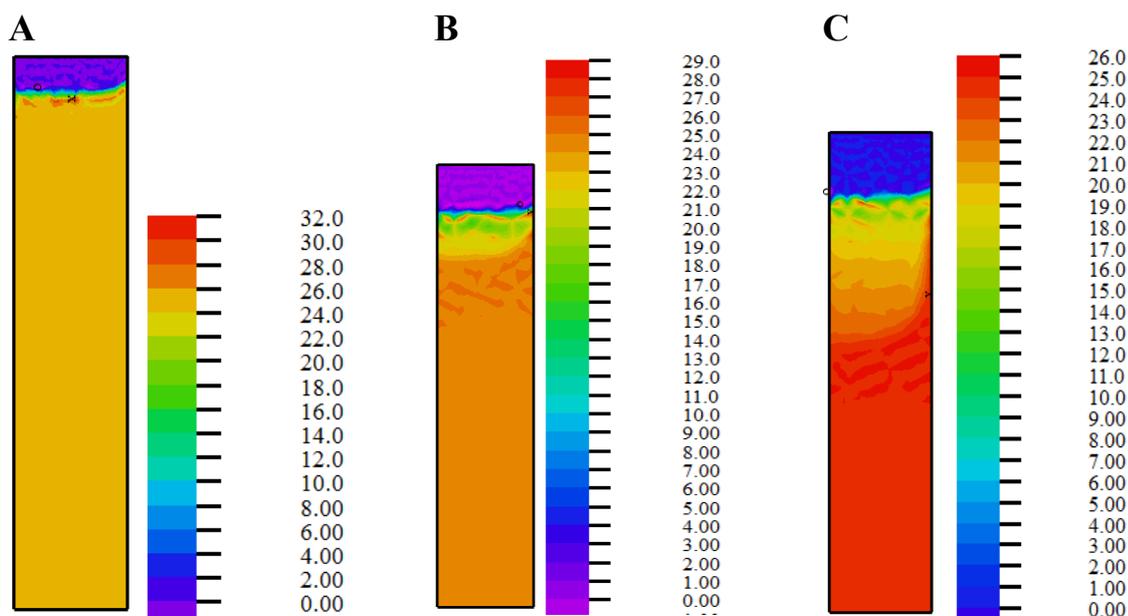


Рис. 7. Плотность углерода  $C(t, x, r)$  в моменты времени  $t = 0.02, 0.03, 0.04$

Рис. 8, 9 иллюстрируют неравномерность распределения реагентов и продукта синтеза в различные моменты времени.

Отметим формирование локальных зон повышенной температуры газа в виде «фингеров» (протяженных зон) на рис. 9А. фингерные структуры были получены экспериментально в синтезе ферритов в [24] и в расчетах [17, 19]. Неоднородность распределения реагента и продукта синтеза, показана на рис. 9В и 9С.

Сравнение рис. 8 и рис. 9 позволяет высказать утверждение, что чем медленнее теплообмен между газом и твердой фазой, тем быстрее проходит синтез никель–цинкового феррита.

### 4.3. Синтез феррита при поверхностном горении. Большое сопротивление при подаче окислителя. Пористость 0.05%. Коэффициент теплообмена $\kappa = 1$ .

Параметры равны  $A_u = 100, A_T = A_{O_2} = A_{CO_2} = 10. J_T = \text{const}, Q_2 = -0.01$ .

Отвод тепла из зоны горения при скольжении ослабляет тепловой фронт и замедляет синтез феррита.

Синтез крупных частиц (несколько микронов) проводится с использованием уравнений без скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газа на поверхности для пористости 0.05%.

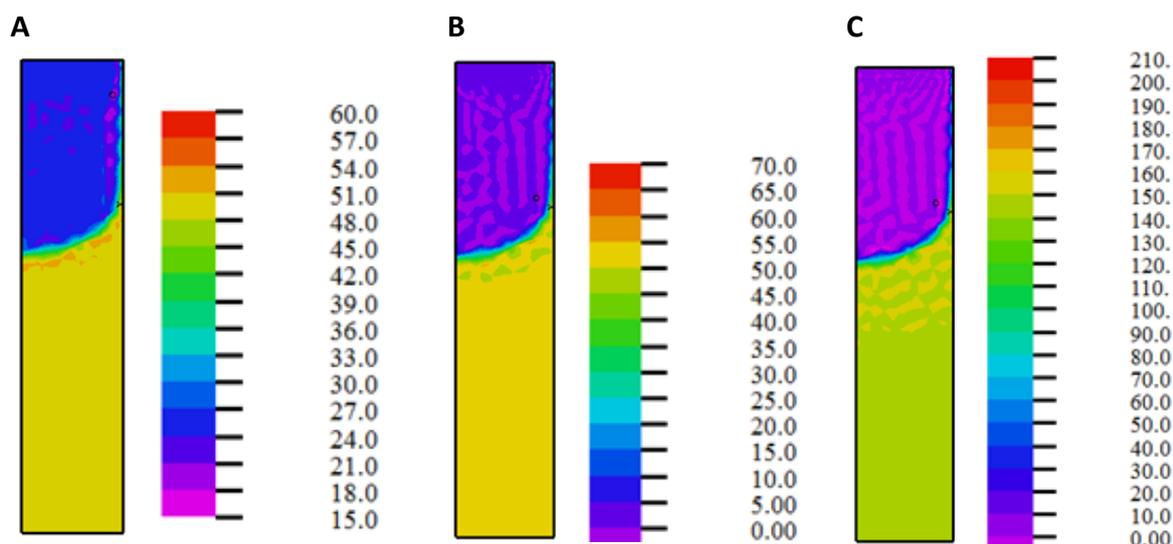


Рис. 8. Реагенты  $NiO(0.2, x, r), ZnO(0.2, x, r), Fe_2O_3(0.2, x, r)$  в момент  $t = 0.2$ . Торцевое горение. Пористость 40% и  $\kappa_0 = 1500$

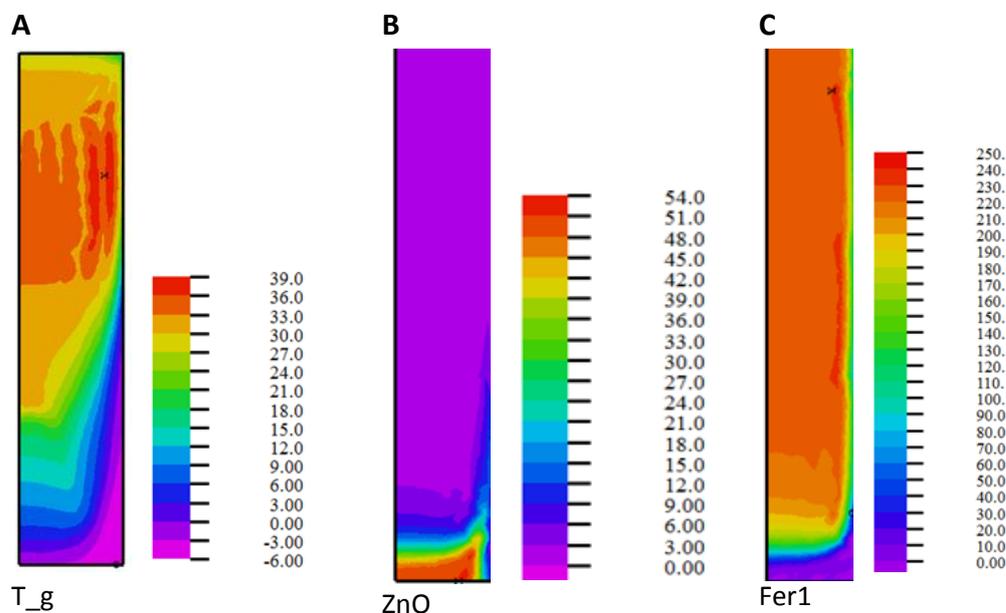


Рис. 9. Распределение температуры газа  $T_g(t, x, r)$ , оксида цинка  $ZnO(t, x, r)$  и плотности никель–цинкового феррита  $Fer(t, x, r)$ : (А), (В) и (С) соответственно в момент времени  $t = 0.2$  Торцевое горение. Пористость 40%. Коэффициент теплообмена между газом и твердой фазой  $\kappa_0 = 1$

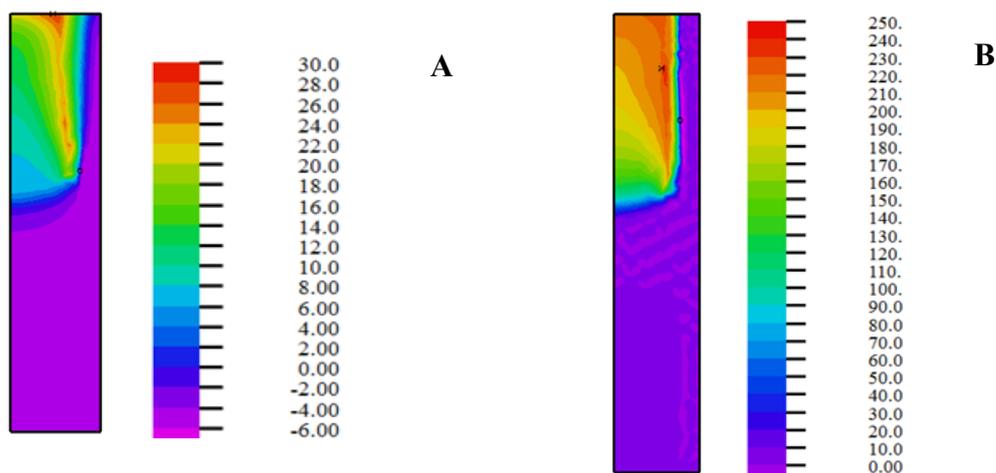


Рис. 10. Распределения температуры газа  $T_g(0.02, x, r)$  (A) и продукта синтеза  $Fer1(0.02, x, r)$  (B) при поверхностном горении в момент времени  $t = 0.02$ . Пористость 0.05% и  $\kappa_0 = 0.5$

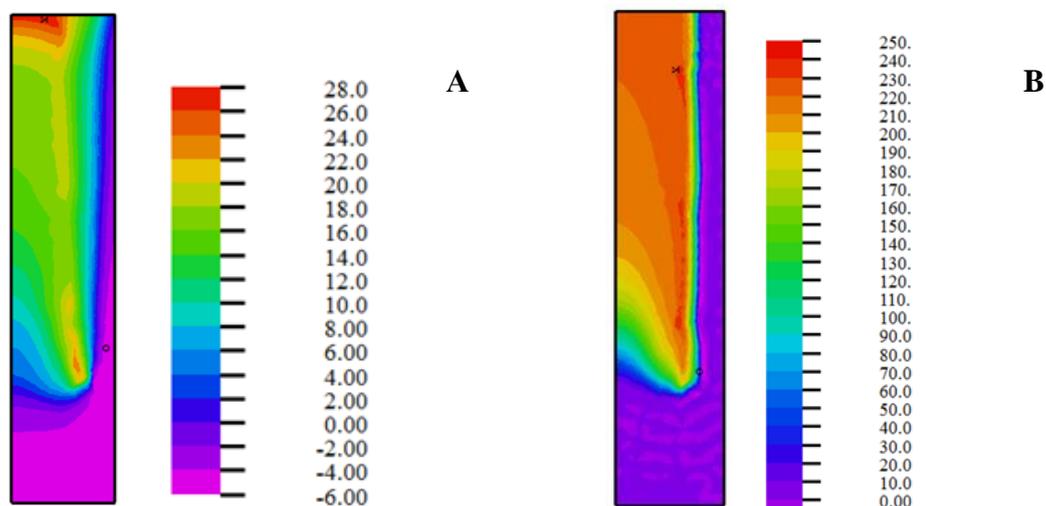


Рис. 11. Распределения температуры газа  $T_g(0.04, x, r)$  (A) и продукта синтеза  $Fer1(0.04, x, r)$  (B) при поверхностном горении в момент времени  $t = 0.04$ . Пористость 0.05% и  $\kappa_0 = 0.5$

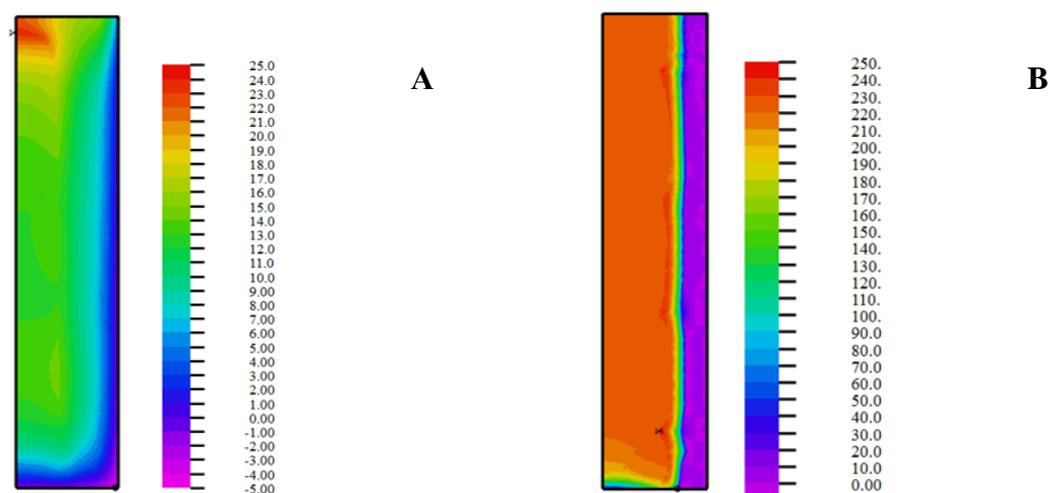


Рис. 12. Распределения температуры газа  $T_g(0.1, x, r)$  (A) и продукта синтеза  $Fer1(0.1, x, r)$  (B) при поверхностном горении в момент времени  $t = 0.1$ . Пористость 0.05% и  $\kappa_0 = 0.5$

Расчет при поверхностном горении показал, что синтез крупных частиц проходит быстрее, чем синтез наночастиц, т.к. скольжение при синтезе наночастиц отводит тепло из зо-

ны синтеза, ослабляя волну горения. Отметим повышенную температуру газа около внешней границы, в отличие от распределения температуры при торцевом горении. Синтез никель–цинкового феррита происходит быстрее в области около внешней границы при поверхностном горении.

## **Заключение**

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования синтеза субмикронных порошков никель–цинкового феррита при горении углерода. Результаты позволяют выявить особенности влияния слоев Кнудсена на тепло и массоперенос. Величины скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы определяются коэффициентом тепловой аккомодации молекул и термодиффузией. Величина скольжения зависит от коэффициента отражения молекул от стенок трубки и пор. Эффект скольжения замедляет процесс синтеза. Отметим понижение температуры (более чем в два раза), существенное различие в распределении давления, замедление сгорания углерода. Интенсивный поток газа из зоны горения и из образца в целом, обуславливает потери тепла и замедляет процесс горения при скольжении. Синтез микронных частиц происходит быстрее в сравнении с синтезом субмикронных частиц. Данные расчета и эксперимента находятся в удовлетворительном соответствии. Разработанные теоретические модели позволяют предсказывать режимы устойчивого синтеза и оценивать степень неравномерности распределения продукта в реакторе в зависимости от состава реагентов и теплового режима горения.

Данное исследование поддержано грантом РФФИ № 14–08–00664

## **Литература**

1. Karnidakis G., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows. Interdisciplinary Applied Math. 29. Springer Science+Business Media, Inc., 2005. 817 p.
2. J.K. Holt et al. Fast mass transport through sub-nanometer carbon nanotubes. Science v. 312. 19 May 2006.
3. Jan Eijkel. Liquid slip in micro- and nanofluidics; recent research and its possible implications. Lab Chip, 2007, v.7, P.299-301.
4. M Kurzyp, C A Mills, R Rhodes, T R Pozegic, C T G Smith, M J Beliatas, L J Rozanski, A Werbowy and S R P Silva, Filtration properties of hierarchical carbon nanostructures deposited on carbon fibre fabrics.// 2015 J. Phys. D: Appl. Phys. 48 115305 doi:10.1088/0022-3727/48/11/115305.
5. Chiara Neto, Drew R Evans, Elmar Bonaccorso, Hans-Jurgen Butt and Vincent S J Craig, Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies Rep. Prog. Phys. 68 (2005) P. 2859–2897 doi:10.1088/0034-4885/68/12/R05
6. A. Ajdari and L. Boequet. Giant amplification of interfacially driven transport by hydrodynamic slip: diffusion-osmosis and beyond. Phys. Letters PRL 96, 186102 (2006) 12 May 2006.
7. J.K. Holt et al. Fast mass transport through sub-nanometer carbon nanotubes. Science v. 312. 19 May 2006.
8. А. А. Абрамов, А. В. Бутковский, Эффекты немонотонности и изменения знака потока энергии в переходном режиме в задаче Куэтта с теплопередачей// Изв. РАН. МЖГ. 2010. №1. С.67.
9. А. А. Абрамов, А. В. Бутковский, Эффекты немонотонности потока энергии и нормального импульса в переходном режиме в задаче Куэтта при больших числах Маха // ТВТ, 48, №2, 274 (2010).
10. Ivanov I.E., Kryukov I.A., Timokhin M.Yu., Bondar Ye.A., Kokhanchik A.A., Ivanov M.S. Study of Shock Wave Structure by Regularized Grad's Set of Equations // Proc. of 28th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, edited by M. Mareschal and A. Santos, Melville, New York, 2012, Pp. 215–222.

11. Тимохин М.Ю., Иванов И.Э., Крюков И.А. Применение систем моментных уравнений для математического моделирования газовых микротечений // Журнал вычислительной математики и математической физики, 2013, №10, том 53, № 10, С. 1721–1738.
12. В. Я. Рудяк, А.А. Белкин, В. В. Егоров, Д.А. Иванов Моделирование течений в наноканалах методом молекулярной динамики// Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, 2 (4), С. 100–112.
13. Коган М.Н., Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.440 с.
14. Cheng H.K. The blunt body problem in hypersonic flow at low Reynolds number // IAS Paper. 1963. № 63–92. 100 p.
15. Брыкина И.Г., Рогов Б.В., Тирский Г.А. О применимости континуальных моделей в переходном режиме гиперзвукового обтекания затупленных тел // ПММ. 2009. Т. 73. Вып. 5. С. 700-716.
16. Markov A. A. Jump-Slip simulation technique for combustion in submicron tubes and submicron pores. // Computers and Fluids 99C (2014), Pp. 83–92.
17. А. А. Марков Тепло -и массоперенос в субмикронных порах при движении теплового фронта в канале// ИПмех РАН Препринт (2015) № 1108. С. 45.
18. Markov A. A. Micro and macro scale technique for strongly coupled two-phase flows simulation. Computers & Fluids. 2009. 38. Pp.1435–1444.
19. A.A. Markov, I.A. Filimonov, and K.S. Martirosyan. Simulation of front motion in a reacting condensed two phase mixture, J. Comput. Phys. Volume 231, Issue 20, 15 August 2012, Pp. 6714–6724 (2012).
20. Markov A.A. “Micro and Macro Scale Technique for Particle Growth Simulation”, Computational Fluid Dynamics Review 2010. World Scientific 2010, Chapter 24, Pp. 583–600.
21. A.A. Markov, I.A. Filimonov and K.S. Martirosyan, Thermal Reaction Wave Simulation using Micro and Macro Scale Interaction Model, in: A. Kuzmin (Ed.), Computational Fluid Dynamics 2010, Springer, London, Pp.929–936, 2011.
22. Markov, I. A. Filimonov, A. V. Poletaev, S. G. Vadchenko, and K. S. Martirosyan. Generation of Charge Carriers during Combustion Synthesis of Sulfides.// ISSN 10613862, International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis, 2013, Vol. 22, No. 2, Pp. 69–76. © Allerton Press, Inc., 2013.
23. Markov, I. A. Filimonov, and K. S. Martirosyan. Carbon Combustion Synthesis of Oxides: Effect of Mach, Peclet, and Reynolds Numbers on Gas Dynamics.// ISSN 1061-3862, International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2013, Vol. 22, No. 1, Pp. 11–17. © Allerton Press, Inc., 2013.
24. Karen S. Martirosyan and Dan Luss. Carbon Combustion Synthesis of Ferrites: Synthesis and Characterization. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, Pp. 1492–1499.
25. A.A. Markov, I.A. Filimonov, Chemical condensation model for the flow of a reacting mixture in a tube, Theor. Found. Chem. Eng. 42 (2008) Pp.477–488.
26. Markov, A.A. Multiscale Numerical Simulation of the Dispersed Reacting Flow, with Application to Chemical Vapor Deposition of Alumina. Proc. IV Intern. Conf. on Comput. Fluid Dynam. (ICCFD-4), Ghent 2006, Springer- Verlag, 2009, Pp.753–758.
27. A.A. Markov, I.A. Filimonov, and K.S. Martirosyan, Synthesis simulation of submicron particles of complex oxides //Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2015 in Print.
28. A.V. Poletaev, I.A. Filimonov, A.A. Markov, A. Kassymov, and K.S. Martirosyan. Charge transfer during combustion synthesis of sulfides. Proceedings of the XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis 21-24 October 2013, South Padre Island, Texas, USA Pp. 21–22.
29. A.A. Markov, I.A. Filimonov, and K.S. Martirosyan, “The effect of Concurrent kinetics on Distribution of nanometrical and submicron particles in Course of CCSO”. SHS 2013 XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis 21 - 24 October 2013 (South Padre Island, TX, USA).
30. A. Markov, I. A. Filimonov, A. V. Poletaev, S. G. Vadchenko, and K. S. Martirosyan. Generation of Charge Carriers during Combustion Synthesis of Sulfides.// ISSN 10613862, International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis, 2013, Vol. 22, No. 2, Pp. 69–76. © Allerton Press, Inc., 2013.

31. Markov, I. A. Filimonov, and K. S. Martirosyan. Carbon Combustion Synthesis of Oxides: Effect of Mach, Peclet, and Reynolds Numbers on Gas Dynamics.// ISSN 1061-3862, International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2013, Vol. 22, No. 1, Pp. 11–17. © Allerton Press, Inc., 2013.
32. A.A. Markov, I.A. Filimonov, and K.S. Martirosyan, Gravity Effect on Electric Field Generation and Charge Caries Transfer During Combustion Synthesis of Sulfides.//Chem. and Materials Engineering Vol. 2(3), Pp. 79–86. Doi: 10.13189/cme. 2014.020304. 2014.
33. Сергиевская А. Л., Погосбемян М. Ю. Теоретическое исследование реакций Зельдовича в термически неравновесных условиях//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. Т.16, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-1/articles/501/>
34. Starink M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta*. 2003; 404(1):163–176.
35. Frank-Kamenetskii D.A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. (in Russian) P. 491 Nauka Publisher. 1987.

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2015 г.