

УДК 621.453

Д. А. Болховских, аспирант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
В. И. Малинин, доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Р. В. Бульбович, доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВО-ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ФОРКАМЕРЕ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА НАНООКСИДОВ

Описаны наиболее значимые факторы, влияющие на получение наноксида алюминия в опытно-промышленной установке синтеза (суммарная доля конденсированной и газообразной фазы алюминия, образованная в форкамере). Учитывая влияние этих факторов, подобраны различные алюминиево-газовые смеси, способствующие улучшению процесса синтеза и качества наноксида алюминия. Проведен комплексный анализ применения алюминиево-газовых смесей в форкамере.

Ключевые слова: синтез наноксида, алюминиево-газовая смесь, форкамера.

Наноксиды металлов находят свое применение в различных отраслях промышленности. Поэтому исследование возможности получения нанодисперсных оксидов методом сжигания газозвесей порошков металлов представляет практический и теоретический интерес. Экспериментальная установка синтеза наноксида алюминия, созданная в ОКБ «Темп» при ПНИПУ [1], состоит из системы подачи, форкамеры (ФК), камеры сгорания, устройства отбора дисперсных продуктов. Форкамера предназначена для смешения порошка с первичным воздухом, воспламенения и первичного горения.

Данная работа посвящена анализу применения различных алюминиево-газовых смесей в форкамере (ФК) опытно-промышленной установки сжигания газозвесей металлических порошков и синтеза дисперсных оксидов. Устройство данной установки подобно экспериментальной установке сжигания газозвесей металлических порошков. В монографии [1] представлены исследования по получению оксида алюминия в экспериментальной установке, с применением в форкамере смеси Al+воздух и абляционно-го теплозащитного материала (полиметилметакрилат) стенок форкамеры. Нами проведен анализ эффективности использования данной смеси. Выявлены следующие недостатки:

- образование большой доли конденсированной фазы (> 15 %);
- недостаточная (для получения оксида в нанодисперсном виде) доля алюминия в газообразной фазе попадает в камеру сгорания;
- полное разрушение полиметилметакрилата при длительном высокотемпературном тепловом воздействии (установку необходимо останавливать для размещения нового слоя вышеуказанного материала).

Следствием перечисленных недостатков является то, что большой тепловой поток попадает на стенки, и возникают трудности с их охлаждением. Также происходит налипание на стенки большого количества конденсированной фазы, из-за этого усложняется процесс их охлаждения и уменьшается проходное

сечение ФК. Увеличивается количество алюминия, не преобразованного в газообразную фазу, то есть доля Al, находящегося в ж-фазе в форкамере, K_{AIRF} . Она включает в себя долю Al, преобразованного в конечный продукт, и долю Al, не вступившего в реакцию окисления.

В [2] предлагалось непрерывное функционирование ФК опытно-промышленной установки обеспечивать за счет процесса транспирационного охлаждения пористой оболочки камеры такими охладителями, как вода, воздух и керосин. Стоит отметить, что H_2O и воздух, вместо того чтобы охлаждать стенки форкамеры, будут их нагревать, так как эти компоненты вступят в экзотермическую реакцию с алюминием и продуктами его первичного горения (газообразный алюминий и субоксиды алюминия AlO , Al_2O). Керосин не является окислителем, и его можно использовать, но продукты разложения керосина загрязнят конечный продукт (наноксид алюминия).

В литературе [3] для охлаждения стенок камеры сгорания рекомендовано применять окислитель, если коэффициент избытка окислителя $\alpha > 1$, и горючее, если $\alpha < 1$. В форкамере установки синтеза дисперсных оксидов α всегда меньше и даже много меньше единицы [1], поэтому для охлаждения необходимо использовать горючие или химически нейтральные по отношению к Al компоненты. Они не должны разлагаться под воздействием высокой температуры и взаимодействовать с алюминием и продуктами его горения.

В данной работе в качестве охладителей рассмотрены водород, гелий, аргон, вода и воздух. Проведен комплексный анализ следующих алюминиево-газовых смесей: $\text{Al}+\text{O}_2+\text{H}_2$; $\text{Al}+\text{O}_2+\text{He}$; $\text{Al}+\text{O}_2+\text{Ar}$; $\text{Al}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}+\text{воздух}+\text{H}_2\text{O}$. Для сравнения с предыдущими смесями – $\text{Al}+\text{воздух}+\text{воздух}$.

Термодинамический расчет проводится с помощью программного комплекса АСТРА.4 [4]. Определяются характеристики равновесия исследуемых металлугазовых смесей и содержание компонентов смеси.

Параметр K_{AIRf} определяется по формуле

$$K_{AIRf} = \left(\frac{2 \cdot M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \cdot Z_{Al_2O_3} + Z_{Al} \right) \cdot \frac{G_{\Sigma}}{G_{Al}}$$

При расчете K_{AIRf} воздуха учитывается также нитрид алюминия:

$$K_{AIRf} = \left(\frac{2 \cdot M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \cdot Z_{Al_2O_3} + Z_{Al} + Z_{AlN} \cdot \frac{M_{Al}}{M_{AlN}} \right) \cdot \frac{G_{\Sigma}}{G_{Al}}$$

Здесь M_{Al} – молекулярная масса алюминия; M_{AlN} – молекулярная масса AlN; $M_{Al_2O_3}$ – молекулярная масса Al_2O_3 ; $Z_{Al_2O_3}$ – массовая доля конденсированной фазы Al_2O_3 ; Z_{Al} – массовая доля конденсированной фазы алюминия, Z_{AlN} – массовая доля конденсированной фазы AlN; G_{Σ} – суммарный расход компонентов; G_{Al} – расход алюминия.

В расчетах изменяется отношение расхода окислителя и охлаждающих компонентов к алюминию ($G_{окл}/G_{Al}$, $G_{охл}/G_{Al}$). На основе термодинамических расчетов построены графики зависимостей суммарной массовой доли конденсированной фазы (Z_{Σ}) и доли алюминия в к-фазе в ФК (K_{AIRf}) от коэффициента избытка окислителя (α), представленные на рис. 1–6.

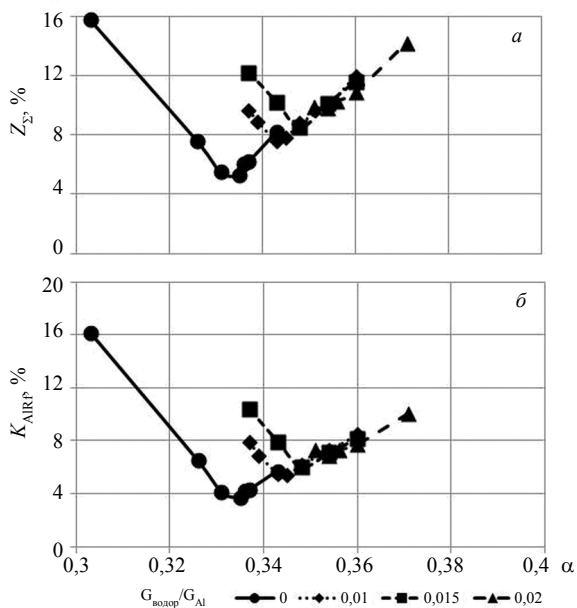


Рис. 1. Зависимости суммарной доли конденсированной фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al + O₂ + H₂

Проанализировав кривые зависимости Z_{Σ} и K_{AIRf} от α (рис. 1–6) стоит отметить, что у каждой из кривых существует минимум. Точки, в которых Z_{Σ} минимальное, имеют соотношение расхода компонентов смеси, при котором меньше веществ налипают на

стенки ФК и она лучше охлаждается. Те точки, в которых значение K_{AIRf} минимальное, имеют соотношение расхода компонентов смеси, при котором максимальное количество газообразного Al поступит в камеру сгорания для синтеза нанooksида.

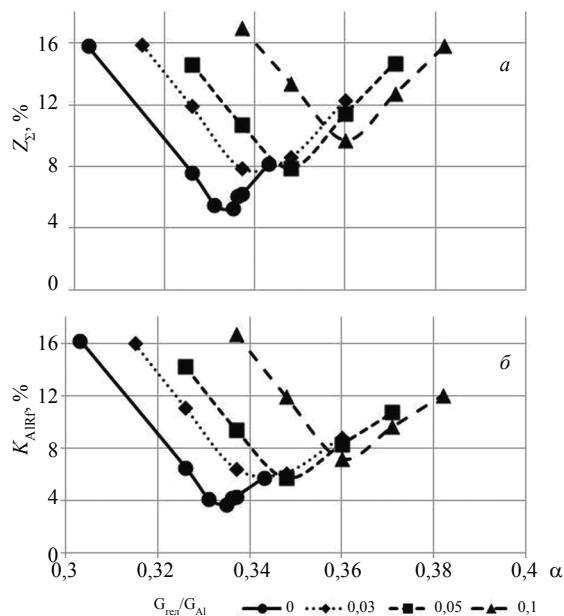


Рис. 2. Зависимости суммарной доли конденсированной фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al + O₂ + He

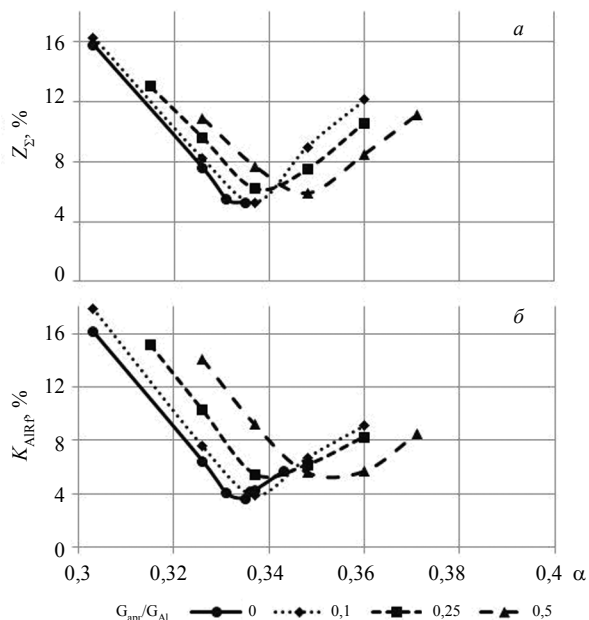


Рис. 3. Зависимости суммарной доли конденсированной фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al + O₂ + Ar

Анализ кривых зависимости T от α показывает, что в большинстве случаев точки, обладающие приемлемой температурой для форкамеры, совпадают с точками, в которых $Z_{\Sigma} - \min$ и $K_{AIRf} - \min$. Значит, можно сделать вывод, что точки, в которых Z_{Σ} , T

и $K_{AIRF} - \min$, обладают оптимальным соотношением расхода компонентов металлогазовой смеси.

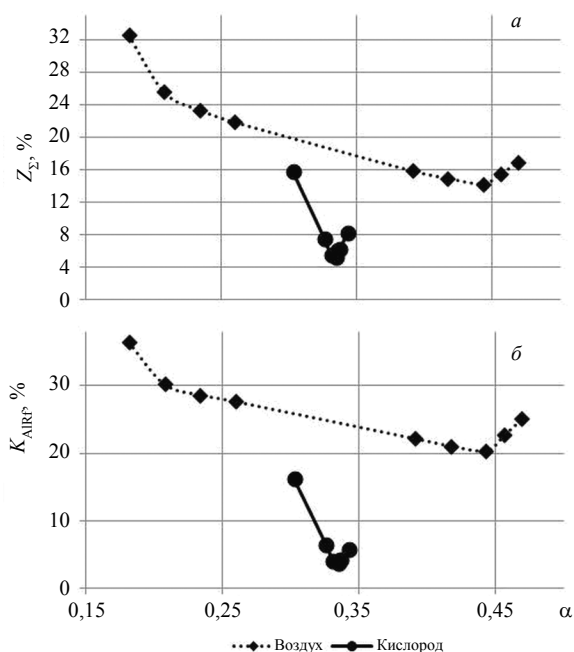


Рис. 4. Зависимости суммарной доли к-фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al+воздух, для сравнения смесь Al+O₂

ходы охлаждающих компонентов выбраны оценочно из условия минимально необходимого их количества для транспирационного охлаждения стенки форкамеры.

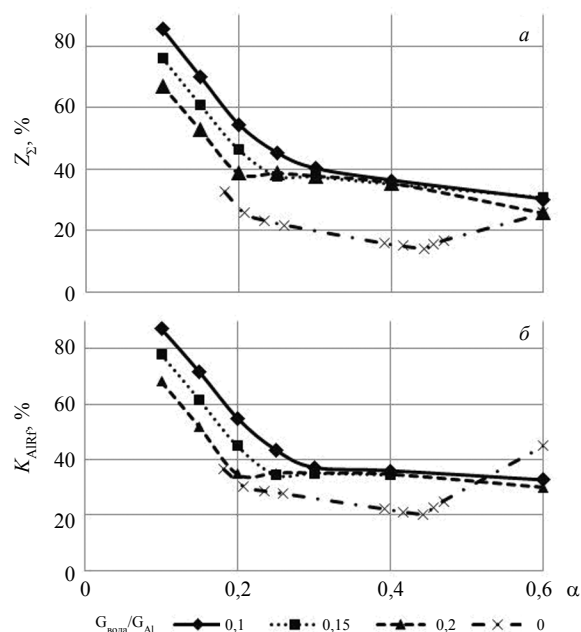


Рис. 6. Зависимости суммарной доли конденсированной фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al+воздух+H₂O

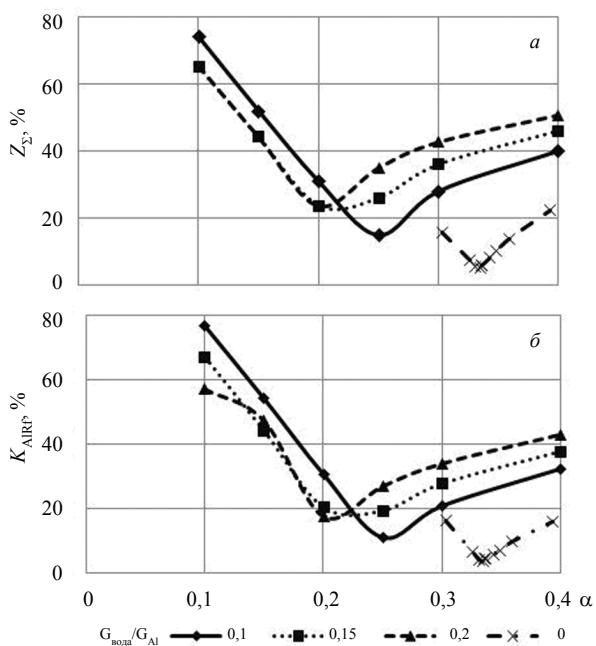


Рис. 5. Зависимости суммарной доли конденсированной фазы (а) и доли алюминия в к-фазе (б) от коэффициента избытка окислителя: смесь Al +O₂+H₂O

Результаты анализа алюминиевогазовых смесей приведены в табл. 1, которая отображает основные характеристики металлогазовых смесей, наиболее подходящих для получения нанодисперсного оксида алюминия в опытно-промышленной установке. Рас-

Сравнивая полученные результаты, отображенные в табл. 1, с основными характеристиками смесей Al+воздух+воздух, Al+O₂+H₂O и Al+воздух+ +H₂O стоит отметить снижение суммарной массовой доли конденсированной фазы в 2-5 раз, доли алюминия в конденсированной фазе – в 2-6 раз.

Исследуемые охлаждающие компоненты не токсичны, но некоторые из них взрывопожароопасны. Гелий, аргон безопасны, а водород – опасен и предполагает соблюдение повышенных мер безопасности (табл. 2).

Некоторые компоненты нецелесообразно использовать с экономической точки зрения. Поэтому надо учесть стоимость и расход компонентов. Стоимость 1 кг компонента рассчитана исходя из цены заправки баллона технического газа $V = 40$ л, $P = 150$ атм, установленной компаниями поставщиками технических газов в г. Пермь. Расход компонентов и соответствующая ему цена рассчитаны относительно расхода алюминия в опытно-промышленной установке, который равен 0,1 кг/с. Данные показатели отображены в табл. 2. Стоит отметить, что отработанный гелий и аргон можно улавливать из продуктов сгорания и вторично направлять в ФК. Так как аргон – тяжелый газ, то его уловить легче, чем гелий, и КПД его улавливания может быть значительно выше. Если КПД его улавливания 90 %, то лишь 10 % Ar потребуется добавить к уловленному и направить в форкамеру. В этом случае цена расхода аргона в ФК будет составлять 17,5...35 копеек за секунду.

Таблица 1. Параметры металлогазовых смесей

Смеси	$\alpha_{\text{опт}}$	$G_{\text{охла}}/G_{\text{Al}}$	$Z_{\Sigma}, \%$	$K_{\text{AIRf}}, \%$
Al+O ₂ +H ₂	0,34...0,35	0,010...0,015	7,5...8,5	5,0...6,0
Al+O ₂ +He	0,34...0,35	0,030...0,050	7,5...8,0	5,5...6,0
Al+O ₂ +Ag	0,34...0,35	0,250...0,500	6,0...7,0	5,0...5,5
Al+воздух+воздух	0,40...0,50	0,750...1,500	14,0...20,0	20,0...30,0
Al+O ₂ +H ₂ O	0,20...0,40	0,100...0,150	15,0...40,0	11,0...30,0
Al+воздух+H ₂ O	0,30...0,60	0,150...0,200	25,0...30,0	28,0...33,0

Таблица 2. Экономическая эффективность и взрывопожаробезопасность охладителей

Охладитель	Цена 1 кг охлад., руб.	Расход охладителя, кг/с	Цена расх. охладителя, руб./с	Взрывопожаробезопасн.
Водород	3300	0,001...0,0015	3,30...5,0	Нет
Гелий	3000	0,003...0,0050	9,00...15,0	Да
Аргон	70	0,025...0,0500	1,75...3,5	Да

Учитывая вышеизложенное, рекомендуем для получения нанooksида алюминия в форкамере опытно-промышленной установки применять металлогазовую смесь Al+O₂+Ag. Использование данной смеси позволит:

- уменьшить суммарную массовую долю конденсированной фазы, т. е. меньшее количество конденсированной фазы будет налипать на стенки форкамеры;
- снизить долю алюминия в конденсированной фазе, т. е. увеличить долю алюминия в газообразной фазе, необходимую для получения оксида в нанодисперсном виде;
- за счет инертности Ag повысить чистоту целевого продукта;
- повысить экологическую и взрывопожарную безопасность;
- обеспечить непрерывное функционирование ФК установки;

- увеличить экономическую эффективность работы установки.

Библиографические ссылки

1. *Малинин В. И.* Внутрикамерные процессы в установках на порошкообразных металлических горючих. – Екатеринбург ; Пермь : УрО РАН, 2006. – 262 с.
2. *Крюков А. Ю.* Адаптация внутрикамерных процессов и элементов конструкции энергоустановок на порошковом горючем к технологиям получения ультра- и нанодисперсных материалов : монография. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 236 с.
3. *Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П.* Теория ракетных двигателей : учебник для студентов высших технических учебных заведений / под ред. В. П. Глушко. – М. : Машиностроение, 1989. – 268 с.
4. *Трусов Б. Г.* Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1991. – 40 с.

D. A. Bolkhovskikh, Post-graduate, Perm National Research Polytechnic University

V. I. Malinin, DSc in Engineering, Professor, Perm National Research Polytechnic University

R. V. Bulbovich, DSc in Engineering, Professor, Perm National Research Polytechnic University

Analysis of Applying Various Aluminum Gas Mixtures in Prechamber of Nanooxide Synthesizing Plant

The most significant factors to obtain the aluminum nanooxide in the experimental-industrial synthesizing plant (the total fraction of the condensed and gaseous phase of aluminum, formed in the prechamber) are described. According to the influence of these factors, various aluminum gas mixtures are chosen, promoting the improvement of synthesis process and aluminum nanooxide quality. A comprehensive analysis of applying the aluminum gas mixtures in the prechamber is carried out.

Key words: synthesis of nanooxide, aluminum gas mixtures, prechamber.