

УДК 532.5:536.46:544.42

## ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СИНТЕЗА МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПРЯМОТОЧНОМ И ТРЕХЗОННОМ РЕАКТОРЕ

© 2022 г. А. А. Марков<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

<sup>\*</sup>*E-mail: markov.ipm@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 20.10.2021 г.

Принята к публикации 20.11.2021 г.

Развивается двухтемпературная осесимметричная модель для анализа синтеза сложных оксидов методом горения углерода. Определяющая система уравнений включает сохранения вещества, импульса и энергии для газовой и твердой фаз в прямоточном и трехзонном реакторе. Излагаются результаты исследования резкого роста температуры – “неправильного поведения” реактора в процессе синтеза микронных порошков титаната бария с рассмотрением тепловой и массовой дисперсии. Определяющие уравнения с параметрами подобия в безразмерной форме применены к численному моделированию воздействия как газодинамического и межфазного сопротивления, так и осевой и поперечной дисперсии при синтезе микронных частиц титаната бария в прямоточном и трехзонном реакторе. Делается вывод о преимуществах трехзонного реактора в моделировании синтеза микронных частиц в режимах “неправильного поведения” прямоточного реактора. Сопоставлены результаты расчетов прямоточного и трехзонного реакторов при одинаковых величинах дисперсии, коэффициента извилистости пор, диаметра частиц, локальных величин чисел Пекле.

*Ключевые слова:* проточный и трехзонный реактор, неправильное поведение, синтез оксидов, горение углерода

**DOI:** 10.31857/S0568528122030136

Одной из наиболее удивительных динамических характеристик реактора с уплотненным слоем является его неправильное поведение [1–16], при котором переходное повышение температуры вызывает быстрым снижением температуры подаваемых реагентов в нижней части вертикально расположенного реактора. Впервые возникновение такого явления в реакторе с уплотненным слоем было предсказано в работах [4, 5]. Неправильное поведение наблюдалось в эксперименте [6] в реакторе с уплотненным слоем, в котором протекала гомогенная жидкофазная реакция. Температурное возмущение переходного режима может перевести реактор в нежелательное состояние или привести к выходу из строя. Неправильное поведение вызвано разницей в скорости распространения концентрационных и температурных возмущений в реакторе. Внезапное охлаждение сырья в нижней части снижает конверсию в верхней части реактора. Повышенная концентрация реагентов вызывает кратковременное повышение температуры в нижней части реактора [3], где использовалась одномерная псевдогомогенная модель для получения простых критериев, предсказывающих условия, при которых возникает неправильное поведение. Эта модель игнорировала осевое рассеивание тепла в реакторе, а также транспортные сопротивления между катализатором и жидкостью. Получено резкое возрастание температурного фронта с нереально высокой пиковой температурой. Оказалось, что модель не может предсказать воспламенение реактора из низкотемпературного установившегося состояния в высокотемпературное установившееся состояние, когда существует множество стационарных состояний, которые экспериментально наблюдались в [2]. Влияние межфазового тепло- и массопереноса на неправильное поведение реактора рассмотрено в [7]. Повышение температуры в процессе регенерации дизельного сажевого фильтра при внезапном понижении температуры на входе в фильтр изучено в [9–11]. Переходный режим в реакторах изучался в [12–17].

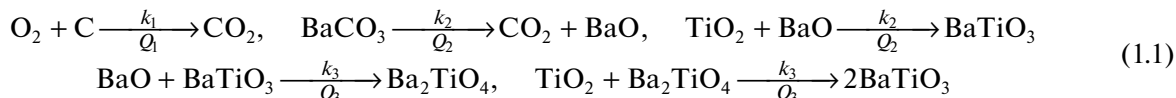
Исследование межфазного тепло- и массообмена, дисперсии тепла и вещества проводилось в ряде работ [18–23], где приведены дополнительные ссылки. Были предложены модели усреднения на основе взаимно-проникающих континуумов. При таком подходе утраченная детальная информация о микромасштабах (напр., конфигурация межфазных границ) присутствует в виде коэффициентов тепло- и массопереноса. Отмечалось, что в усредненных уравнениях наряду с молекулярной диффузией тепла и вещества важную роль играет дисперсионный механизм тепло- и массопереноса и пористость реагентов и продуктов синтеза в реакторе. Причиной концентрационной и тепловой дисперсии являются флуктуации массового и теплового потока, тогда как диффузия массы и тепла вызвана случайным молекулярным движением. Различные модели тепловой дисперсии представлены в [21, 22]. Наряду с упомянутыми моделями усреднения развивается также прямое моделирование течения в пористой структуре – см., например, [23]. В [1–10] показано, что осевая дисперсия тепла уменьшает величину температурного отклонения, продлевает переход к новому устойчивому состоянию и может привести к некоторым особенностям: например, дисперсия может создавать волну температуры, которая первоначально движется в восходящем направлении. Дисперсия также может воспламенить реактор из низкотемпературного состояния, что приведет к катастрофическим последствиям [1, 2]. Исследовалось воздействие межфазных транспортных сопротивлений при массовой и тепловой дисперсии возмущения, вызывающие неправильное поведение реактора. Показано, что эти возмущения могут распространяться только в нижнем направлении вертикально расположенного реактора с подачей реагентов сверху, в отличие от диффузионного механизма, при котором возмущения могут распространяться как в восходящем, так и в нижнем направлениях [7].

Следует заметить, что потоки тепла, вещества реагентов и продуктов через пористую среду существенно зависят от структуры пористой среды и особенностей межфазного взаимодействия. Размеры пор, как правило, неравномерно распределены в реакторе синтеза и меняются во времени. Это обстоятельство обуславливает важность моделирования изменения пористости смеси реагентов и продуктов в процессе синтеза мелкодисперсных порошков методом горения. Математические модели синтеза и спекания порошковых смесей основаны на совместном описании тепловых и химических процессов объемных изменений в условиях неоднородного нагрева [24–29]. Химические превращения происходят с изменением объема и сопровождаются появлением механических напряжений и деформаций дополнительно к напряжениям и деформациям вследствие высоких градиентов температуры. В работах [26, 27, 29] проведены теоретические и экспериментальные исследования формирования структуры и физико-механических свойств материала при спекании с целью получения минимальной пористости. Изучение кинетики синтеза титаната бария рассмотрено в [30–33]. В связи с требованиями промышленного производства керамики на основе возникает необходимость сбалансировать потребление энергии, время синтеза и качество конечного продукта, такого как форма и распределение частиц.

Цель данной работы – оценить влияние межфазного, теплового и массового сопротивления в каждой фазе на неправильное поведение при синтезе сложных оксидов в проточном реакторе методом горения углерода (CCSO) [30]. На основе осесимметричных моделей [31] анализируется влияние межфазного, теплового и массового сопротивления в газовой и твердой фазах на неправильное поведение проточного реактора синтеза микронных частиц титаната бария при осевой и поперечной дисперсии тепла и вещества в проточном и трехзонном реакторе. Проводится расчет переходных режимов. Результаты позволяют сделать вывод о преимуществах трехзонного реактора, в сравнении с моделью проточного реактора в режиме “неправильного поведения”. Прекурсором синтеза  $\text{BaTiO}_3$  служит  $\text{BaCO}_3$  [33]. Формулируются осредненные потоки массы компонент:  $\text{C}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , зависящие от температуры газовой и твердой фазы при заданном межфазовом теплообмене, переменном коэффициенте пористости. Результаты моделирования титаната бария в проточном и трехзонном реакторе получены на основе макроуравнений сохранения при тепловой и массовой дисперсии, записанных в безразмерных переменных. Проведено моделирование синтеза титаната бария методом CCSO в осесимметричном проточном и трехзонном реакторе при размерах частиц реагентов и продуктов, превышающих микрон. Отметим, что при микронных размерах синтезируемых частиц характерные величины чисел Кнудсена малы и эффекты скольжения и скачков температуры газа на границе пор пренебрежимо малы. Однако для субмикронных размеров частиц и пор становится существенным влияние слоев Кнудсена в газе около поверхности пор и необходим учет эффектов скольжения [34].

1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

**Кинетическая схема синтеза титаната бария.** Рассмотрим схему синтеза  $\text{BaTiO}_3$  с прекурсором  $\text{BaCO}_3$  [30–33]



Компонентами газа и твердой фазы являются  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  соответственно. В реакции  $\text{TiO}_2 + \text{BaO}$  синтез продукта  $\text{BaTiO}_3$  контролируется диффузией ионов бария через слой титаната бария [33]. В реакциях (1.1) для компонент твердой фазы реагенты не смешиваются на молекулярном уровне, диффундируют и движутся в пределах твердой фазы,  $Q_1$  – тепловой эффект горения углерода. Реакции с тепловым эффектом  $Q_2, Q_3$  предполагаются эндотермическими.

**Уравнения в безразмерных переменных.** Далее переходим к безразмерным переменным, отмеченным тильдой; характерные величины имеют индекс ноль [25, 31]

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_g &= \rho_g/\rho_0, & \tilde{\rho}_{jg} &= \rho_{jg}/\rho_0, & j &= 1, 2, 3, & \tilde{c}_{pg} &= C_{pg}/c_p, & \tilde{D} &= D/D_0 \\ & & \tilde{\rho}_{lS} &= \rho_{lS}/\rho_C, & l &= 1, \dots, 6 \\ \tilde{\kappa}_0 &= \kappa_0 t_0 A / (c_p \rho_0 V), & \tilde{D}_m &= D_m/D_0, & \zeta_p &= \rho_0/\rho_{0C} \\ & & \tilde{\lambda}_g &= \lambda_{air}/\lambda_0, & \tilde{\lambda}_S &= \lambda_S/\lambda_0, & \tilde{c}_S &= C_S/c_p \\ \text{Ma}^{-2} &= \frac{\gamma_{air} p_0}{\rho_0 u_0^2}, & \text{Re} &= \frac{l_0^2}{t_0 \nu_{air}}, & \text{R}_S &= p_0 (\zeta_p \mu_{S0})^{-1} \\ & & \text{Pe}_T &= \frac{l_0^2 \rho_0 c_p}{t_0 \lambda_0}, & \text{Pe}_1 &= \frac{l_0^2}{t_0 D_0}, & \tilde{k} &= t_0 k \\ \tilde{Q} &= \frac{Q t_0 k}{\rho_0 C_{pg} T_0}, & p_0 &= \frac{R \rho_0 T_0}{M_0} & \tilde{K} &= K/\mu_{S0}, & \tilde{\mu}_{solid} &= \mu_{solid}/\mu_{S0}, & \tilde{\mu}_{sj} &= \mu_{sj}/p_0, & j &= 1, 2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь [25]  $l_0 = 0.007$  м,  $t_0 = 2.215$  с,  $u_0 = 7 \times 10^{-4}$  мс<sup>-1</sup>,  $A = 0.015$  м<sup>2</sup> – характерная площадь реактора,  $V = 1.1 \times 10^{-4}$  м<sup>3</sup> – характерный объем реактора,  $\rho_0 = \rho_{air} = 0.4$  кг м<sup>-3</sup>,  $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06$  Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>,  $D_0 = 2 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $\nu_{air} = 9.7 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $d_p = 3 \times 10^{-6}$  м – характерный диаметр частицы,  $\mu_{S0} = 2 \times 10^9$  Па,  $\rho_{0C} = 2267$  кг м<sup>-3</sup>,  $\rho_{lS} = \rho_C$ ,  $p = \rho_g (1 + \beta \tilde{T}_g)$  – давление газа,  $\rho_{1g}, \rho_{2g}, \rho_{3g}$  – плотности компонент  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$  газовой фазы,  $\rho_g = \rho_{1g} + \rho_{2g} + \rho_{3g}$ ,  $\rho_{1S}, \rho_{2S}, \rho_{3S}, \rho_{4S}, \rho_{5S}, \rho_{6S}$  – плотности компонент  $\text{C}, \text{BaCO}_3, \text{BaO}, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4$  твердой фазы,  $\rho_S = \rho_{1S} + \rho_{2S} + \dots + \rho_{6S}$ ,  $T_g, T_S$  – температура газа и твердого углерода. Температура газа и твердой фазы находится по формулам:  $T_g = T_0(1 + \beta \tilde{T}_g)$ ,  $T_S = T_0(1 + \beta \tilde{T}_S)$  соответственно;  $\beta = RT_0/E$  – безразмерный параметр, характеризующий энергию активации;  $R, E, Q$  – газовая постоянная, энергия активации, тепловой эффект горения,  $\tilde{\kappa}_0$  – коэффициент теплообмена,  $\tilde{c}_S, \tilde{c}_{pg}$  – теплоемкости,  $\tilde{\lambda}_S, \tilde{\lambda}_g$  – коэффициенты теплопроводности,  $\tilde{D}$  – коэффициент диффузии,  $\text{Ma}, \text{Re}$  – числа Маха и Рейнольдса,  $\text{Pe}_T, \text{Pe}_1$  – тепловое и диффузионное число Пекле, индекс *air* относится к параметрам для воздуха при нормальных условиях,  $\tilde{p} = p/p_0$  – давление,  $\tilde{x}_i = x_i/l_0, \tilde{t} = t/t_0$  координаты и время,  $\text{R}_S$  – аналог числа Рейнольдса для твердой фазы. Система уравнений приводится ниже в безразмерных переменных (1.2), символ тильда опускается.

**Базовые уравнения.** Ниже приведены основные уравнения осесимметричной модели [25].

Уравнения сохранения суммарной массы газовой и твердой фаз

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u}) &= J_{S \rightarrow g}, & \frac{\partial (1 - \chi) \rho_S}{\partial t} &= -J_{S \rightarrow g}, \\ J_{S \rightarrow g} &= \chi (1 - \chi) \rho_{1S} \rho_{1g} k \exp\left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1}\right) \end{aligned}$$

Уравнения сохранения массы компонент  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi \rho_g C_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g C_1 \mathbf{u}) &= \nabla \cdot \left( \frac{\chi}{Pe_1} \rho_g D_{mg} \nabla C_1 \right) - \frac{M_{1g}}{M_S} J_{S \rightarrow g} \\ \frac{\partial \chi \rho_g C_3}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g C_3 \mathbf{u}) &= \nabla \cdot \left( \frac{\chi}{Pe_1} \rho_g D_{mg} \nabla C_3 \right), \quad C_2 = 1 - C_1 - C_3 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Компоненты тензора массовой дисперсии имеют вид

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

Здесь  $b_0$ ,  $b_1$  – постоянные,  $\xi$  – коэффициент извилистости пор.

Уравнения сохранения массы компонент твердой фазы, включая диффузию оксида бария  $BaO$ , зависящую от концентрации титаната бария  $BaTiO_3$  согласно кинетике синтеза (1.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{1S}}{\partial t} &= -J_{1S}, \quad \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} = -J_{2S}, \\ \frac{\partial \rho_{3S}}{\partial t} &= \frac{M_{3S}}{M_{2S}} J_{2S} - \frac{M_{3S}}{M_{4S}} (J_{3S} + J_{4S}) J_{3S} + D_{S0} \exp(-\beta_D \rho_{5S}) \\ \frac{\partial \rho_{4S}}{\partial t} &= -J_{3S} - J_{5S}, \quad \frac{\partial \rho_{5S}}{\partial t} = \frac{M_{5S}}{M_{4S}} (J_{3S} - J_{4S} + 2J_{5S}), \quad \frac{\partial \rho_{6S}}{\partial t} = \frac{M_{5S}}{M_{4S}} (J_{4S} - J_{5S}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь  $D_{S0}$  – коэффициент диффузии мигрирующей компоненты  $BaO$ ,  $\beta_D$  – параметр, характеризующий зависимость диффузии от плотности титаната бария. Массовые потоки для компонент твердой фазы  $C$ ,  $BaO$ ,  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $Ba_2TiO_4$  (1.3, 1.4) приводятся в [25].

Уравнение движения газа в порах [25, 31]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi \rho_g \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) + Ma^{-2} \nabla p &= Re^{-1} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + S_V, \\ \boldsymbol{\tau} &= \mu \left[ \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \end{aligned} \quad (1.5)$$

где слагаемое распределенного сопротивления газа в порах  $(S_V)_j = -u_j \eta_j$ ,  $\eta_j = \alpha_j |u| + \zeta_j$ ,  $j = 1, 2, 3$ ,  $u_j$  – компоненты скорости в декартовой системе координат,  $p = \rho_g (1 + \beta T_g)$  – давление газовой фазы.

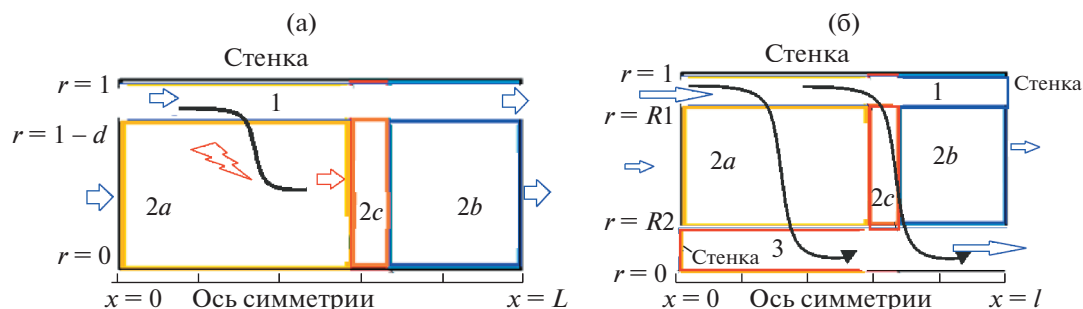
Уравнение баланса тепла в газовой фазе, включающее дисперсию [24],

$$\begin{aligned} \rho_g c_{pg} \chi \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_g \right) + c_g T_g \chi J_{S \rightarrow g} &= \nabla \cdot \left( \chi \frac{D_{Tg}}{Pe_{Tg}} \nabla T_g \right) - \kappa \chi (1 - \chi) (T_g - T_S) + \chi Q_r \\ Q_r &= Q J_{S \rightarrow g} \end{aligned} \quad (1.6)$$

В правую часть уравнения (1.6) включен тепловой поток  $Q_r$  химического превращения. Тензор тепловой дисперсии [25] учитывает продольную и поперечную дисперсию –  $D_{Tg} = \begin{pmatrix} \lambda_{1g} & 0 \\ 0 & \lambda_{2g} \end{pmatrix}$ , где  $\lambda_{1g} = \lambda_g (\xi + \varphi_1 (Pe_{1t}))$ ,  $\lambda_{2g} = \lambda_g (\xi + \varphi_2 (Pe_{2t}))$ .

Уравнение баланса тепла в твердой фазе

$$\begin{aligned} \rho_S c_S (1 - \chi) \left( \frac{\partial T_S}{\partial t} + \mathbf{v}_{solid} \cdot \nabla T_S \right) - c_S T_S (1 - \chi) J_{S \rightarrow g} &= \\ = \nabla \cdot \left( (1 - \chi) \frac{\lambda_S}{Pe_{Ts}} \nabla T_S \right) + \kappa \chi (1 - \chi) (T_g - T_S) + (1 - \chi) Q_r \end{aligned} \quad (1.7)$$



**Рис. 1.** (а) Схема проточного реактора и (б) осесимметричные области моделирования синтеза в трехзонном реакторе: зона 1 – канал подачи смеси  $O_2$  и  $N_2$ ; зона 2 – область смеси частиц реагентов и продуктов синтеза титаната бария и компонент газовой смеси; 2a – нагретая область, содержащая продукт синтеза и продукт горения; 2b – холодная область, содержащая реагенты синтеза и горения; 2c – фронт горения углерода; зона 3 – канал отвода смеси  $N_2$  и  $CO_2$ . Фронт горения движется слева направо, кислород поступает слева.

Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами в (1.6), (1.7) описывается с помощью формулы Левека [31, 35] в виде  $\kappa = \kappa_0(1 + Re_{loc}^{0.3} Pe_{Tloc}^{0.3})$ . Здесь  $Re_{loc} = Re|\mathbf{u}|\rho_g$ ,  $Pe_{Tloc} = Pe_{Tg}|\mathbf{u}|\rho_g$ ,  $Pe_{Tloc} = Pe_T|\mathbf{u}|\rho_g$  – локальные числа Рейнольдса и Пекле [31]. Справедливость модели распределенного сопротивления пористости в уравнении движения (1.5) подтверждена согласием результатов с экспериментом [25, 30, 31, 34].

**Граничные условия в проточном реакторе.** Приведенный на рис. 1 реактор состоит из внешней зоны 1 ( $0 < x < L, 1 - d < r < 1$ ), в которую поступает поток смеси кислорода и азота, и пористой зоны 2 ( $0 < x < L, 0 < r < 1 - d$ ), которая является двухфазной средой реагентов, продуктов газа и мелкодисперсных частиц реагентов, а также продуктов синтеза.

Граничные условия на входе  $x = 0$  в зоны реактора

$$\begin{aligned}
 & t > 0; \quad x = 0; \quad 1 - d < r < 1: \\
 & u = u_{in}, \quad v = 0, \quad p = p_{in}, \quad T = T_{init}, \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, 3 \\
 & t > 0; \quad x = 0; \quad 0 < r < 1 - d: \\
 & \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad v = 0, \quad p = p_{in}, \quad T = T_{init}, \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, 3
 \end{aligned}$$

Граничные условия на выходе  $x = L$  из зон реактора

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

Граничные условия на наружной стенке реактора  $r = 1$

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

Граничные условия на оси симметрии реактора

$$t > 0, \quad r = 1: \quad u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, \quad i = 1, 2, 3$$

Граничное условие на внутренней границе  $r = 1 - d$

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

Начальные условия для каждой из трех зон

$$t = 0: \quad u = 0 \quad v = 0, \quad C_1 = C_1^0, \quad C_2 = 0, \quad C_3 = C_3^0, \quad \rho_{jS} = \rho_{jS}^0, \quad j = 1, \dots, 6$$

**Граничные и начальные условия для трехзонного реактора.** Граничные условия на входе в зоны

$$t > 0; \quad x = 0; \quad 0 < r < R_2: \quad u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0, \quad x = 0: \quad u = u_1, \quad p = p_0, \quad T = T_{init},$$

$$t > 0, \quad x = L: \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$t > 0; \quad x = 0; \quad R_1 < r < 1: \quad u = u_{in}, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = 0; \quad R_2 < r < R_1:$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_f(t), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = -q_f(t), \quad \frac{\partial C_1}{\partial n} = -J_{O_2}, \quad \frac{\partial C_2}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial C_3}{\partial n} = -J_{N_2}$$

$$\frac{\partial \rho_g C_1}{\partial n} = -O_{2f}, \quad \frac{\partial \rho_g C_3}{\partial n} = -O_{2f}$$

$$t > 0; \quad x = 0; \quad 0 < r < R_2: \quad u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

Граничные условия на выходе из зон

$$t > 0; \quad x = L; \quad R_1 < r < 1: \quad u = 0,$$

$$v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad R_2 < r < R_1:$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_S), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad 0 < r < R_2: \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad R_1 < r < 1: \quad u = 0, \quad v = 0,$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad R_2 < r < R_1: \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g),$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_S), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad 0 < r < R_2: \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0$$

Граничное условие на наружной стенке

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

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, \quad i = 1, 2, 3$$

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

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex}(T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, \quad i = 1, 2, 3$$

Граничные условия на оси симметрии реактора

$$t > 0; \quad 0 < x < L; \quad r = 0: \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$$

Условия на внутренней границе первой зоны  $G_1 = \{0 < x < L; R_1 < r < 1\}$

$t > 0; 0 < x < L; r = R_1; T_S = T_g$  либо условие охлаждения  $T_S = T_g = T_{W,1}$

Условия на внутренней границе второй зоны  $G_2 = \{0 < x < L; R_2 < r < R_1\}$  те же, что и выше

$t > 0; 0 < x < L; r = R_1; T_S = T_g$ , либо условие охлаждения  $T_S = T_g = T_{W,1}$

$t > 0; 0 < x < L; r = R_2; T_S = T_g$ , либо условие охлаждения  $T_S = T_g = T_{W,1}$

Условия на внутренней границе третьей зоны  $G_3 = \{0 < x < L; 0 < r < R_3\}$  те же, что и выше  
 $t > 0; 0 < x < L, r = R_2; T_S = T_g$ , либо условие охлаждения  $T_S = T_g = T_{W,1}$

Начальные условия для каждой из трех зон

$$t = 0; 0 < x < L; R_1 < r < 1; u = u_{in}, v = 0,$$

$$T_g = T^0, C_1 = C_{O_2}^0, C_2 = 0, C_3 = C_{N_2}^0$$

$$t = 0; 0 < x < L; R_2 < r < R_1; u = 0, v = 0, T_g = T_{init}(x), T_S = T_{init}(x)$$

$$C_1 = C_{O_2}^0, C_2 = 0, C_3 = C_{N_2}^0, \rho_{jS} = \rho_{jS}^0, j = 1, \dots, 6$$

$$t = 0; 0 < x < L; 0 < r < R_2; u = 0, v = 0,$$

$$T_g = T^0, C_1 = C_{O_2}^0, C_2 = 0, C_3 = C_{N_2}^0$$

$$q_f(t) = Q_f, 0 \leq t \leq t_1; q_f(t) = 0, t > t_1$$

Предполагается свободный теплообмен на границе  $r = 1$  и выходе из реактора  $x = L$  при коэффициенте теплообмена  $\alpha_{ex} = 10^3$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование синтеза в проточном и трехзонном реакторе на основе (1.1)–(1.7) проведено методом конечных элементов с адаптацией в зонах больших градиентов, ранее успешно примененного в моделировании процессов горения в химических реакторах синтеза микронных порошков [25, 31, 34] и позволяющего выявить сложные структуры нестационарного горения [36]. Верификация кодов служит решение данным методом задач синтеза ферритов с применением горения углерода [25, 30, 31], где получено удовлетворительное согласие с экспериментами по температуре фронта горения. В данной работе анализировалось влияние числа расчетных ячеек на точность моделирования. Представленные данные расчетов достаточно слабо зависят от размеров ячеек. Использовались сетки,  $N_{cel} = 13233$  и  $N_{cel} = 52927$  расчетных ячеек, получены близкая скорость движения фронта горения и устойчивый выход на стационарный режим как для проточного, так и для трехзонного реактора при различных сетках.

Анализировалось влияние числа расчетных ячеек на точность моделирования. Представленные данные расчетов достаточно слабо зависят от размеров ячеек. Приводятся результаты для: проточных реакторов **P1**, **P2**, **P3** и трехзонных реакторов **T1**, **T2**, имеющих следующие геометрические параметры

**P1:**  $L = 2, R = 0.8, d = 0.2$ ; **P2:**  $L = 2, R = 0.8, d = 0.2$ ;

**P3:**  $L = 6, R = 0.8, d = 0.2$

**T1:**  $L = 6, R_1 = 0.8, R_2 = 0.2$ ; **T2:**  $L = 2, R_1 = 0.9, R_2 = 0.1$

Рассматривалась холодная начальная смесь  $T^0 = -5$ , реактор **P1** и горячая начальная смесь  $T^0 = 0$ , реакторы **P2**, **P3**, **T1**, **T2**. Расчет проводился при неизменной пористости  $\chi = 0.6$ . Варьировался поток кислорода  $O_{2f} = 20$  на входе в реактор **P1**, **P2**, **T2** и  $O_{2f} = 10$  на входе в реактор **P3**, **T1**. Инициация горения в реакторе **P1** проводилась тепловым потоком на ходе  $q_f = 100$ . В реакторах **P2**, **P3**, **T1**, **T2**  $q_f = 0$ . Все параметры трехзонного реактора **T2** совпадают с соответствующими параметрами проточного реактора **P2**. Все параметры трехзонного реактора **T1** совпадают с соответствующими параметрами проточного реактора **P3**.

Представленные результаты моделирования синтеза титаната бария на основе уравнений (1.2)–(1.7) в реакторе с порами микронного размера проведены при следующих безразмерных пара-

метрах (ср. [25]):  $t_{init} = t_1 = 0.025$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\gamma = 0.288$ ,  $K = 56.4$ ,  $R_{Solid} = 0.0316$ ,  $Ma = 0.2$ ,  $Q_f = 10-500$ ,  $Q = 60$ . Инициация горения производится тепловым потоком  $q_f(t)$ ,  $q_f(t) = Q_f$ ,  $0 \leq t \leq t_1$ ;  $q_f(t) = 0$ ,  $t > t_1$ . Задавался поток кислорода  $O_{2f}(t) = 10, 20$  на интервале времени  $0 < t < t_2$  поступающий с сечения  $x = 0$ ,  $R_2 < r < 1$  – см. рис. 16. В начальный момент времени задавались плотности компонент твердой и газовой фазы. Скорость газа равна нулю в начальный момент времени и на внешней границе  $0 \leq x \leq L$ ,  $r = 1$ .

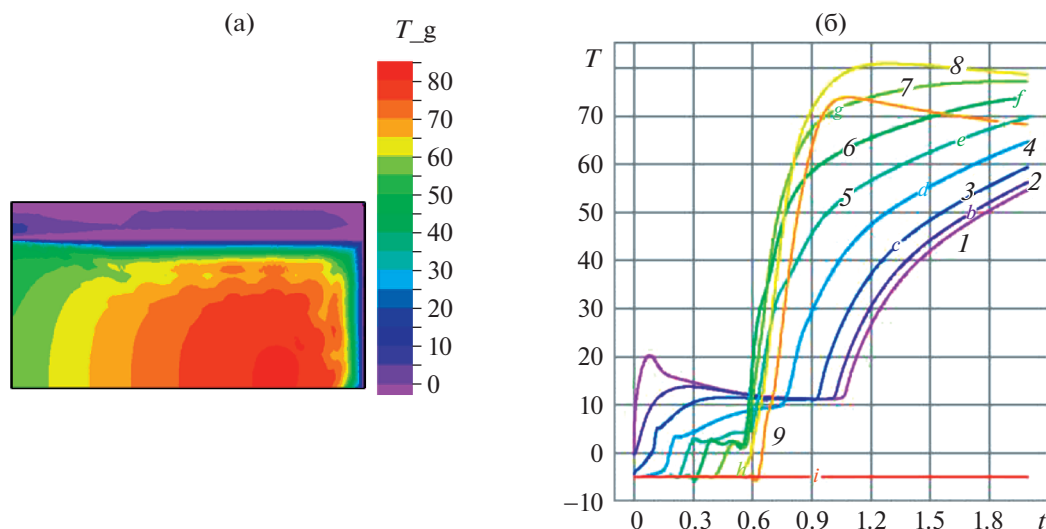
Рассмотрены холодная начальная смесь  $T^0 = -5$  и горячая начальная смесь  $T^0 = 0$ . Варьировался поток кислорода  $O_{2f}(t) = 10$  В  $20$ ,  $0 < t < t_2$ ,  $O_{2f}(t) = 0$ ,  $t > t_2$  на входе в реактор. При избытке кислорода углерод успевает полностью прореагировать. Расчеты массовой и тепловой дисперсии проведены для начальной пористости  $\chi_0 = 0.6$ . Горение холодной начальной смеси инициировалось потоком тепла на входе в реактор  $Q_f = 500$ ,  $t_1 = 0.025$ .

На рис. 2–6 представлены результаты расчетов с массовой и тепловой дисперсией  $D_{1m} = D_m (\xi + \varphi_1 (Pe_{1m}))$ ,  $D_{2m} = D_m (\xi + \varphi_2 (Pe_{2m}))$ ,  $\lambda_{1g} = \lambda_g (\xi + \varphi_1 (Pe_{1t}))$ ,  $\lambda_{2g} = \lambda_g (\xi + \varphi_2 (Pe_{2t}))$ ,  $Pe_{1m} = \frac{|u| \cdot d_p}{D_m}$ ,  $Pe_{2m} = \frac{|v| \cdot d_p}{D_m}$ ,  $Pe_{1t} = \frac{|u| \cdot d_p \rho_g c_g}{\lambda_g}$ ,  $Pe_{2t} = \frac{|v| \cdot d_p \rho_g c_g}{\lambda_g}$  (см. (1.5), (1.8)) для одинаковых параметров размеров частиц.

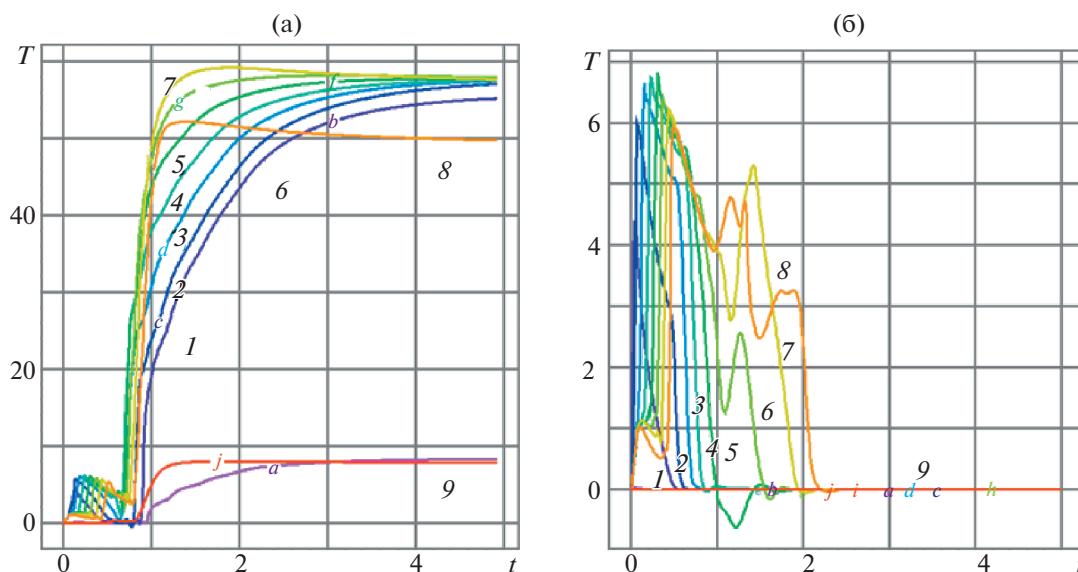
Данные расчетов проточного реактора при интенсивном потоке кислорода на входе  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$  в переходном температурном режиме неправильного поведения представлены на рис. 2 и 3 полем температуры в момент времени  $t = 2$  (рис. 2а и б) и динамикой температуры газа в контрольных точках реактора с координатами:  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \times 0.25, 0.5)$ ,  $j = 2, \dots, 10$  (кривые 1–9),  $0 < t \leq 5$ . На рис. 2 иллюстрируется переходный режим для холодной начальной смеси  $T^0 = -5$ . В момент времени  $t = t_2 = 0.5$  прекращается пополнение окислителя на входе  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$ ,  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$ , и горение поддерживается накопившимся ранее кислородом. В момент  $t = 0.6$  в средней части реактора начинается переходный режим значительного разогрева (рис. 2, кривые 6–8), вызванное этим понижением концентрации реагента температурное возмущение передается в направлении входа в реактор  $x = 0$ ,  $0 < r < 1$  (рис. 2, линии  $O_{2f} = 0$ ,  $t > t_2$ , и-5). Аналогичный переходный режим иллюстрируется на рис. 3, где представлены результаты расчета для **P2** (горячая начальная смесь)  $T^0 = 0$ . Отметим появление вторичного воспламенения. На интервале времени  $0 < t < 0.6$  температура успевает понизиться почти до величины, заданной в начальный момент времени, и при  $t \geq 0.7$  развивается значительный перегрев, при котором тепловое возмущение, как и ранее, распространяется в направлении входа в реактор  $x = 0$ ,  $0 < r < 1$  (рис. 3, кривые 1–5). Переходные процессы на рис. 2, 3 получены как для свободного теплообмена с внешней средой  $\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_g)$ ,  $\frac{\partial T_s}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_s)$  с коэффициентом теплообмена  $\alpha_{ex} = 1000$ , так и при задании температуры на выходе, равной температуре внешней среды. Результаты качественно совпадают.

Рисунки 2, 3 иллюстрируют развитие перегрева в проточном реакторе при интенсивном притоке окислителя  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$ , при холодной (рис. 2) и горячей (рис. 3) смеси реагентов в начальный момент времени. Для холодной смеси  $T^0 = -5$ , рис. 2, горение инициировалось тепловым потоком  $Q_f = 100$ ,  $t_1 = 0.025$ , который разогревал область синтеза около входа в реактор до безразмерной температуры  $\tilde{T}_g = 10-20$  (кривые 1–3). К моменту  $t_2 = 0.5$  (рис. 2) реактор успел прогреться, и прекращение притока кислорода  $O_{2f} = 0$ ,  $t > t_2$  приводит к понижению концентрации окислителя, замедлению горения и, как следствие, к неправильному поведению – появлению перегрева [1–11], который отчетливо виден на кривых 4–9. Повторный разогрев смеси реагентов и продуктов синтеза во входной области реактора иллюстрируется линиями 1–3 для интервала времени  $t > 0.9$ . Переходный режим неправильного поведения проточного реактора при горячей начальной смеси реагентов  $T^0 = 0$  показан на рис. 3а. Разогрев до  $\tilde{T}_g = 0.6$  (линия 1) и распространение волны горения (линии 2–9) на интервале времени  $0 < t < 0.8$  сменяются повторным воспламенением 4 и движением теплового фронта с резким разогревом в направлении





**Рис. 2.** (а) Неправильное поведение прямого реактора **P1**,  $T^0 = -5$  (холодная начальная смесь).  $t_1 = 0.025$ ,  $t_2 = 0.5$ ,  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$ ,  $O_{2f} = 0$ ,  $t > t_2$ . Температура в реакторе в момент времени  $t = 2$ . Палитра справа – температура газа. (б) Динамика температуры газа в контрольных точках с координатами  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \cdot 0.25, 0.5)$ ,  $j = 1, \dots, 7$  – кривые 1–9.



**Рис. 3.** (а) Неправильное поведение прямого реактора **P2** (горячая начальная смесь),  $T^0 = 0$ . Динамика температуры газа (кривые 1–9) в контрольных точках с координатами  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \cdot 0.25, 0.5)$ ,  $j = 1, \dots, 7$ ; (б) Динамика температуры газа в точках с координатами  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \cdot 0.25, 0.5)$ ,  $j = 1, \dots, 7$  в трехзонном реакторе **T2** на интервале времени  $0 < t < 5$ .

к выходу из реактора 5–8. Температурное возмущение распространяется также в направлении ко входу в реактор 1, 2 на интервале  $t > 0.8$ . Рисунок 3б иллюстрирует стабильный режим трехзонного реактора **T2** при тех же параметрах. Отметим отсутствие перегрева и выход на начальную температуру. Устойчивый выход температурного фронта на стационарный режим, показанный на рис. 3 для интервала  $0 < t \leq 5$ , указывает на отсутствие накопления погрешности с ростом времени расчета.

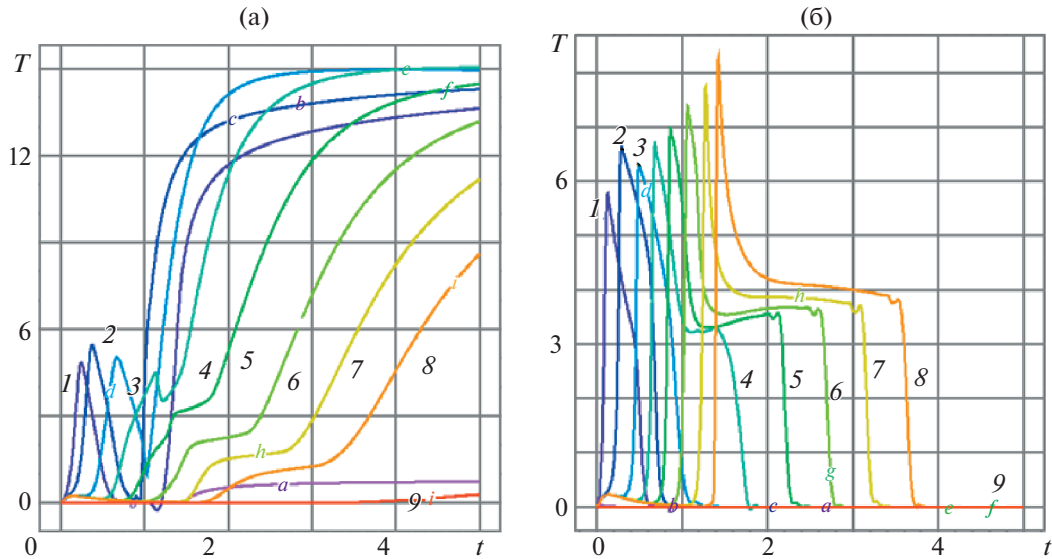


Рис. 4. (а) Расчет для проточного реактора **P3** и трехзонного реактора **T1**. (б) Температура в трехзонном реакторе **T1**. Температура в точках с координатами  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \cdot 0.25, 0.5)$ ,  $j = 1, \dots, 7$ .

Сопоставление расчетов на рис. 3, 4 проводится при одинаковых величинах физико-химических параметров и начальных данных для проточного и трехзонного реактора.

В случае горячей начальной смеси инициация горения производится достаточно интенсивным потоком кислорода  $O_{2f} = 20$ ,  $0 < t \leq t_2$  на входе в реактор. Интересно отметить, что в проточном реакторе **P1** (рис. 2) и **P2** (рис. 3) перегрев при холодной начальной смеси происходит сильнее, чем при горячей начальной смеси.

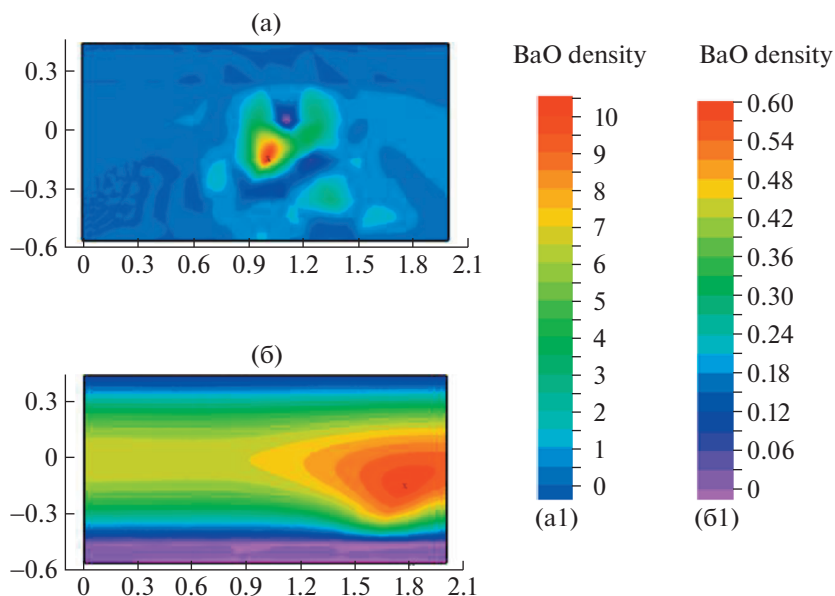
На рис. 4 представлен расчет для проточного реактора **P3** (а) и трехзонного реактора **T1** (б). Приводится температура  $\tilde{T}_g$  в точках с координатами  $(0, 0.5)$ ,  $(0.1, 0.5)$ ,  $(j \times 0.25, 0.5)$ ,  $j = 2, \dots, 10$ . Отметим стабильный режим работы трехзонного реактора **T1**. Расчеты на больших отрезках времени рис. 4б не показали повторного возрастания температуры как в проточном реакторе, рис. 4а.

Сравнение переходного режима в проточных реакторах (рис. 3 и 4) с динамикой температуры в трехзонных реакторах при одинаковых параметрах на входе, на стенке, в начальный момент времени и свободном теплообмене с внешней средой и одинаковой тепловой и массовой дисперсии показывает устойчивый режим синтеза в трехзонных реакторах, в то время как в проточных реакторах при уменьшении подачи окислителя происходит развитие перегрева.

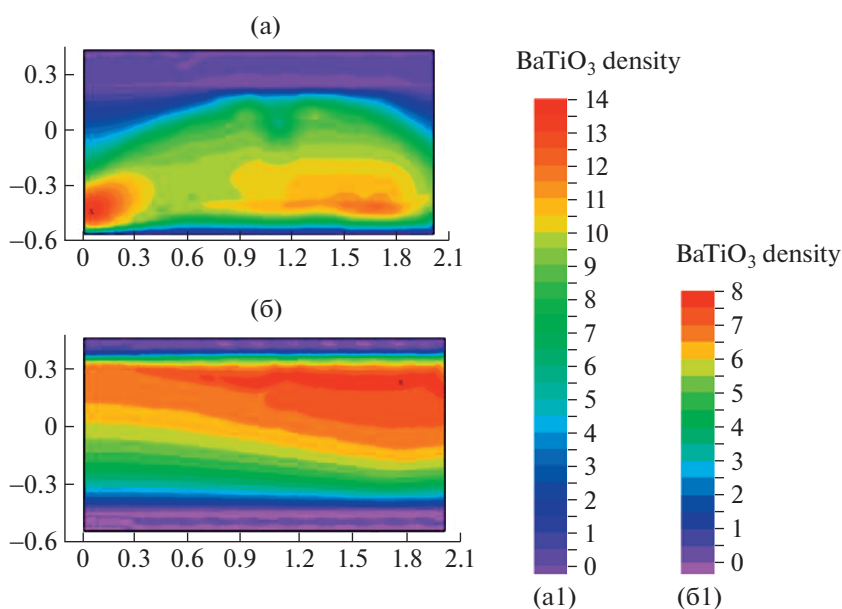
Данные на рис. 5 иллюстрируют особенности синтеза титаната бария в проточном реакторе **P2** в режиме перегрева. Для сравнения приводятся результаты расчета устойчивого синтеза в трехзонном реакторе **T2**. Показана динамика изменения плотности реагентов твердой фазы и продукта синтеза. Отметим неустойчивый характер синтеза в проточном реакторе, появление локальных неоднородностей на рис. 5а и б. На больших интервалах времени  $t > 1$  расчет синтеза в проточном реакторе приводит к нереалистичным величинам плотности реагентов и продукта синтеза титаната бария.

Сравнение продукта синтеза  $BaTiO_3$  в момент времени  $t = 0.9$  в проточном **P2** и трехзонном **T2** реакторе представлено распределениями  $BaTiO_3$  в реакторах **P2** и **T2** на рис. 6а и б соответственно. Палитра распределений плотностей позволяет видеть степень неоднородности синтезируемого продукта.

Проведен сравнительный анализ работы проточного и трехзонного реактора при синтезе микронных частиц титаната бария методом горения углерода для горячей смеси реагентов. Рассмотрены осесимметричные проточные реакторы **P1**, **P2**, **P3** длиной  $L=2$ , с радиусом рабочей части  $R = 0.8$ , протоком  $d = 0.2$  и трехзонный реактор **T1** с размерами  $L = 2$ ,  $R_1 = 0.8$ ,  $R_2 = 0.2$  и **T2** с размерами  $L = 6$ ,  $R_1 = 0.9$ ,  $R_2 = 0.1$ . Инициация горения углерода производилась тепловым



**Рис. 5.** Сравнение реагента синтеза BaO в момент времени  $t = 0.9$  в (а) проточном **P2** и (б) трехзонном **T2** реакторе. (a1, б1) – палитра распределений плотности BaO.



**Рис. 6.** Сравнение продукта синтеза BaTiO<sub>3</sub> в момент времени  $t = 0.9$  в проточном **P2** (а) и трехзонном **T2** (б) реакторе. (a1, б1) – палитра распределений плотности BaTiO<sub>3</sub>.

поток  $q_f(t) = Q_f, 0 \leq t \leq t_1; q_f(t) = 0; t > t_1$  на небольшом интервале времени и потоком кислорода  $O_{2f}, 0 < t \leq t_2, O_{2f} = 0, t > t_2$  различной интенсивности, заданными на входе в реактор. Анализируются процессы синтеза титаната бария при холодной и горячей начальной смеси реагентов. Первоначальный нагрев смеси реагентов ускоряет процесс синтеза, но как показали наши исследования, приводит к появлению вторичной моды работы проточного реактора со значительным разогревом и влияет на стабильность работы проточного реактора. В случае горячей начальной смеси реагентов при дефиците кислорода в проточном реакторе **P2** и **P3** углерод успева-

ет прореагировать только на участке  $0 < x < L/3$ . Получены два фронта горения с максимальной температурой  $T_{\max} = 600$  К и  $T_{\max} = 900$  К в реакторе **P3** и  $T_{\max} = 600$  К и  $T_{\max} = 2200$  К в реакторе **P2**, рис. 3 и 5. Показано, что дисперсия может создавать температурное возмущение, воспламеняющее реактор из низкотемпературного состояния, что приведет к катастрофическим последствиям. Сопротивление тепломассопереносу между газовой и твердой фазой приводит к установившейся множественности мод в проточном реакторе, аналогичной для реактора с уплотненным слоем [3, 7]. Появление второй моды обусловлено понижением концентрации окислителя вследствие прекращения притока кислорода  $O_{2f} = 0$ ,  $t > t_2$  и замедления горения. В расчетах при дефиците кислорода в момент времени  $0.7 < t < 0.9$  происходит резкое понижение температуры, это увеличивает концентрацию  $O_2$  вверх по потоку, что, по-видимому, приводит к резкому возрастанию температуры в момент времени  $0.9 < t \leq 1.1$  и к переходу реактора на новый устойчивый высокотемпературный режим работы [1, 2]. Отмеченный неустойчивый режим не проявляется в работе трехзонного реактора при тех же первоначальных параметрах (рис. 4 и 5). Синтез титаната бария проходит устойчиво и значительно эффективнее, чем в прямоточном и в трехзонном реакторе с холодной начальной смесью реагентов. Отсутствие перегрева в работе трехзонного реактора связано с теплоотводом через канал  $0 < x < L$ ,  $0 < r < R_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита двухтемпературная модель проточного и трехзонного реактора при осевой и поперечной дисперсии в режимах нестабильной работы проточного реактора. Концентрационное и температурное возмущение приводит проточный реактор в нежелательное состояние или к разгону, неправильное поведение вызвано разницей в скорости распространения концентрации и температурных возмущений в реакторе. Подтвержден вывод о реакторе с уплотненным слоем о том, что внезапное охлаждение сырья снижает конверсию в верхней секции реактора. Повышенная концентрация реагента вызывает переходное повышение температуры в нижней части реактора. Заметим, что в реакторе без протока расчеты не показали перегрева, указывающего на неправильное поведение.

Результаты подтверждают прогнозы, что внезапное снижение температуры подачи в реакторе приводит к незначительному отклонению температуры, когда конверсия в реакторе очень низкая или очень высокая, но может привести к заметному отклонению температуры для реактора с промежуточным уровнем конверсии.

Результаты позволяют сделать вывод, какой тип модели следует использовать для эффективного прогнозирования неправильного поведения.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharma C.S., Hughes R.* The Behavior of an Adiabatic Fixed Bed Reactor for the Oxidation of Carbon Monoxide: I. General Parametric Studies // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 613.
2. *Sharma C.S., Hughes R.* The Behavior of an Adiabatic Fixed Bed Reactor for the Oxidation of Carbon Monoxide: II. Effect of Perturbations // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 625.
3. *Mehta P.S., Sams W.N., Luss D.* Wrong-way behavior of packed-bed reactors: 1. The pseudo-homogeneous model // *AIChE J.* 1981. V. 27. P. 234–246. <https://doi.org/10.1002/aic.690270210>
4. *Boreskov G.K., Slinko M.G.* Modelling of Chemical Reactors // *Pure Appl. Chem.* 1965. V. 10. P. 611.
5. *Cridler J.E., Foss A.S.* Computational Studies of Transients in Packed Tubular Chemical Reactors // *AIChE J.* 1966. V. 12. P. 514.
6. *Hoiberg J.A., Lyche B.C., Foss A.S.* Experimental Evaluation of Dynamic Models for a Fixed-Bed Catalytic Reactor // *AIChE J.* 1971. V. 17. P. 1434.
7. *Chen Y.C., Luss D.* Wrong-Way Behavior of Packed-Bed Reactors: Influence of Interphase Transport // *AIChE Journal* July 1989. V. 35 (7). P. 1148–1156.
8. *Gallant T.* Experimental diesel particulate filter capabilities at PNNL // *Proceedings of the DEER Conference*, 2006. 20–24 Aug. Chicago.
9. *Chen K., Martirosyan K.S., Luss D.* Wrong-Way Behavior of Soot Combustion in a Planar Diesel Particulate Filter // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 8451–8456.

10. *Chen K., Martirosyan K.S., Luss D.* Hot Zones Formation During Regeneration of Diesel Particulate Filters // *AICHE J.* 2011. V. 57 (2). P. 497–506.
11. *Chen K., Martirosyan K.S., Luss D.* Temperature gradients within a soot layer during DPF regeneration // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 2968–2973.
12. *Haralampous O.A., Koltsakis G.C.* Intra-layer temperature gradients during regeneration of diesel particulate filters // *Chem. Eng. Sci.* 2002. V. 57. (13). P. 2345–2355.
13. *Haralampous O.A., Koltsakis G.C.* Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration // *AICHE J.* 2004. V. 50 (9). P. 2008–2019.
14. *Bissett E.J.* Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter. *Chemical Engineering Science* // 1984. V. 8 (39). P. 1233–1244.
15. *Pinjala V., Chen Y.C., Luss D.* Wrong-way behavior of packed-bed reactors. II. Impact of thermal dispersion // *AICHE J.* 1988. V. 34. P. 1663–1672.
16. *Guo Z., Zhang Z.* Hybrid modeling and simulation of multidimensional processes for diesel particulate filter during loading and regeneration // *Numerical Heat Transfer. Part A: Applications.* 2007. V. 51 (6) P. 519–539.
17. *Fatehi M., Kaviany M.* Role of gas - phase reaction and gas - solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1997. V. 11. P. 2607.
18. *Oliveira A.A.M., Kaviany M.* Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media // *PECS* . 2001. V. 27. P. 523.
19. *Pereira F.M., Oliveira A.A.M., Fachini F.F.* Theoretical analysis of ultra - lean premixed flames in porous inert media // *J. Fluid Mech.* 2010. V. 657. P. 285.
20. *Fatehi M., Kaviany M.* Role of gas - phase reaction and gas - solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1997. V. 11. P. 2607.
21. *Delgado J.M.P.Q.* Longitudinal and transverse dispersion in porous media // *Chem. Eng. Res. Des.* 2007. V. 85. P. 1245.
22. *Quintard M., Whitaker S.* Theoretical Analysis of Transport in Porous Media. Eds. N.Y.: Marcel Dekker, 2000. 788 p.
23. *Betelin V.B., Galkin V.A., Shpilman A.V., Smirnov N.N.* Digital core simulator – a promising method for developing hard-to-recover oil reserves technology // *Materials Physics and Mechanics, Санкт-Петербург: Изд-во ФГБУ ИПМаш. РАН,* 2020. V. 44. P. 186–209.
24. *Markov A.A.* On Thermal and Mass Dispersion Effect on Barium Titanate Synthesis via CCSO // *Физ.-хим. кинет. газов. дин.* 2010. Т. 20 (4) С. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2019-20-4/articles/870/>, <http://www.chemphys.edu.ru>.
25. *Марков А.А.* Моделирование синтеза микронных частиц титаната бария в осесимметричном прямоточном и трехзонном реакторе // *Инженерно-физический журнал.* 2021. Т. 94 (5). С. 1343–1357.
26. *Сорокова С.Н., Князева А.Г.* Связанная модель спекания порошков системы Ti–TiAl<sub>3</sub> // *Изв. ТПУ.* 2009. Т. 314 (2). С. 96.
27. *Князева А.Г.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Томск: Изд-во Иван Федоров, 2014. 170 с.
28. *Trevino C., Leo De, Dannangoda G.C., Hobosyan M.A., Held J.T. Safi Samghabadi F., Khodadadi M., Litvinov D., Mkhoyan K.A., Martirosyan K.S.* Carbon combustion synthesis of Janus-like particles of magnetoelectric cobalt ferrite and barium titanate // *Ceramics Int.* 2021. V. 47 (4). P. 5415–5422. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.123>
29. *Марков А.А.* Эффект теплового и концентрационного расширения при синтезе титаната бария в прямоточном реакторе // *ТОХТ.* 2021. Т. 55 (5). С. 618–631.
30. *Martirosyan K.S., Luss D.* Carbon Combustion Synthesis of Oxides Process Demonstration and Features // *AICHE* 2005. V. 51 (10). P. 2801.
31. *Марков А.А., Филимонов И.А., Мартиросян К.С.* Моделирование синтеза сложных оксидов субмикронной дисперсности // *ТОХТ.* 2017. V. 51 (1). С. 31.
32. *Brzozowski E., Sanchez J., Castro I. M.S.* BaCO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> Solid State Reaction: A Kinetic Study // *J. Materials Synthesis and Processing.* 2002. V. 10 (1). P. 1064.
33. *Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C.* Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. Part 1 Effect of the gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system BaCO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> // *J. Materials Science.* 1983. V. 18. P. 3041.
34. *Марков А.А., Обоян М.А., Мартиросян К.С.* Исследование синтеза ферритов за волной горения с применением моделей скольжения и скачков температуры и концентраций компонент газовой фазы на поверхности пор твердой фазы // *Физ.-хим. кинет. газов. дин.* 2015. V. 16 (1). <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-1/articles/506/>
35. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е, испр и доп. М.: Наука, 1987. 491 с.
36. *Марков А.А., Филимонов И.А.* Нестационарные структуры спирального горения на поверхности // *Физ.-хим. кинет. газов. дин.* 2021. Т. 22 (3). <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/938/>.